

食品用ペットボトルから溶出する化学物質の 摂取量の推定に関する研究

(課題番号: 1603)



主任研究者: 尾崎麻子((地独)大阪健康安全基盤研究所)

分担研究者: 静間基博((地独)大阪産業技術研究所)

山本敦史(公立大学法人公立鳥取環境大学)

阿部 裕(国立医薬品食品衛生研究所)

六鹿元雄(国立医薬品食品衛生研究所)

本研究の対象はペットボトル

P E T PETボトル（ポリエチレンテレフタレート）

透明性に優れ、強靱でガスバリア性に優れていることから、食品用容器包装においてボトルとして汎用されている。特に清涼飲料、調味料及び酒類に多く使用されている。



清涼飲料用ペットボトルから
どんな物質が溶出する？

プラスチックの1種

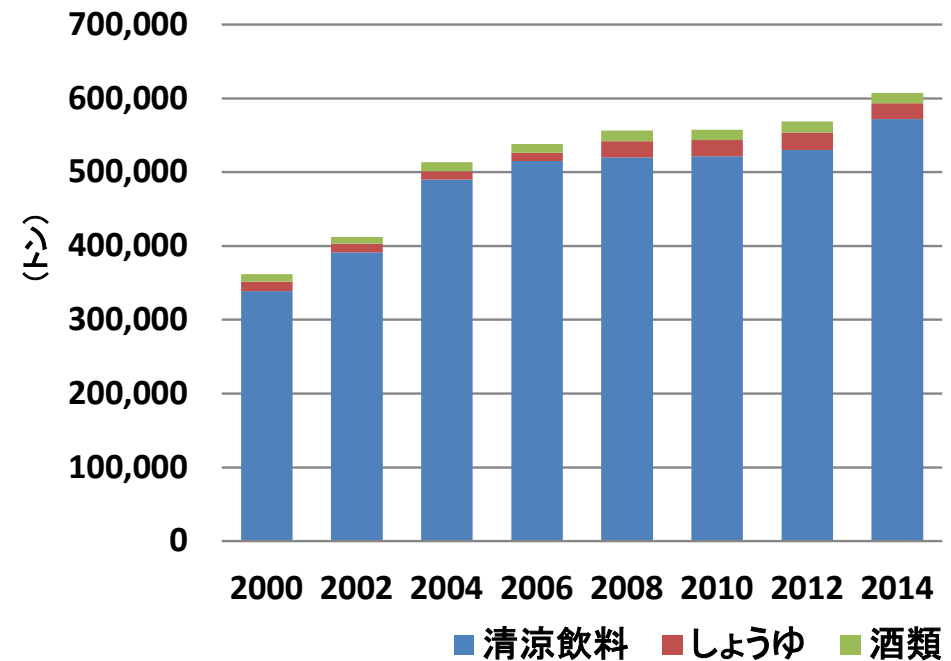
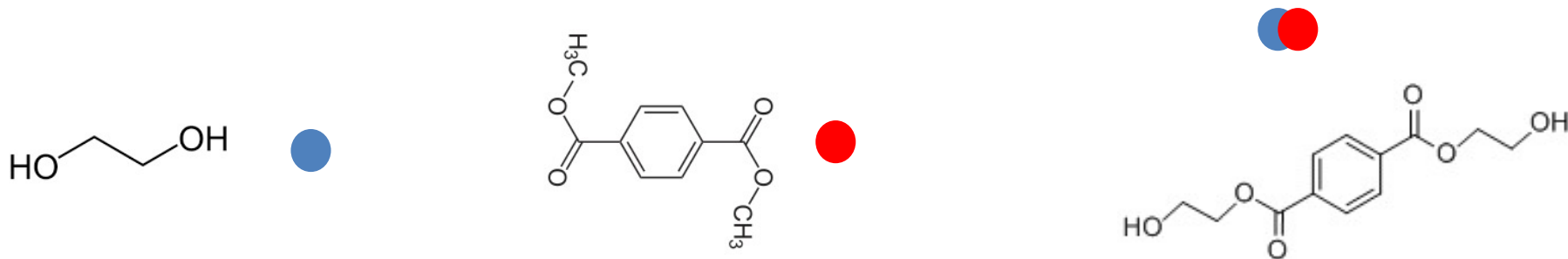
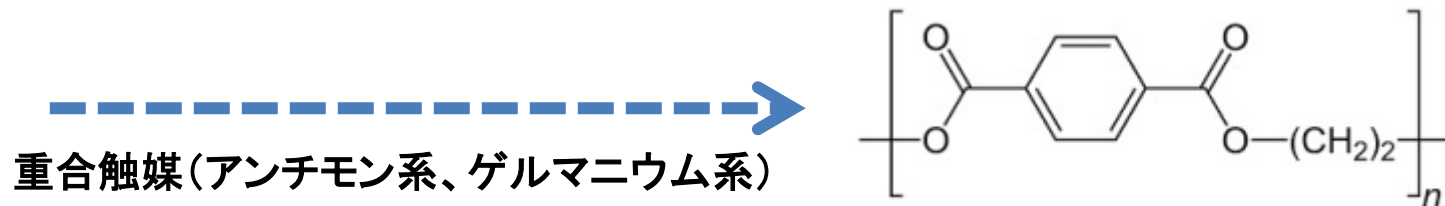


図 ボトル用PET樹脂需要実績推移
(PETボトル協議会調べ)

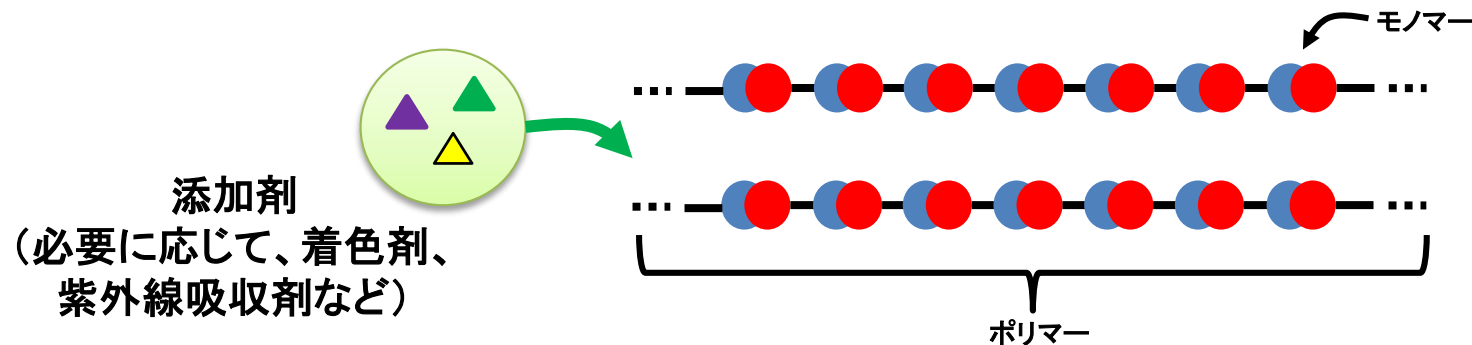
ペットボトルの製造方法



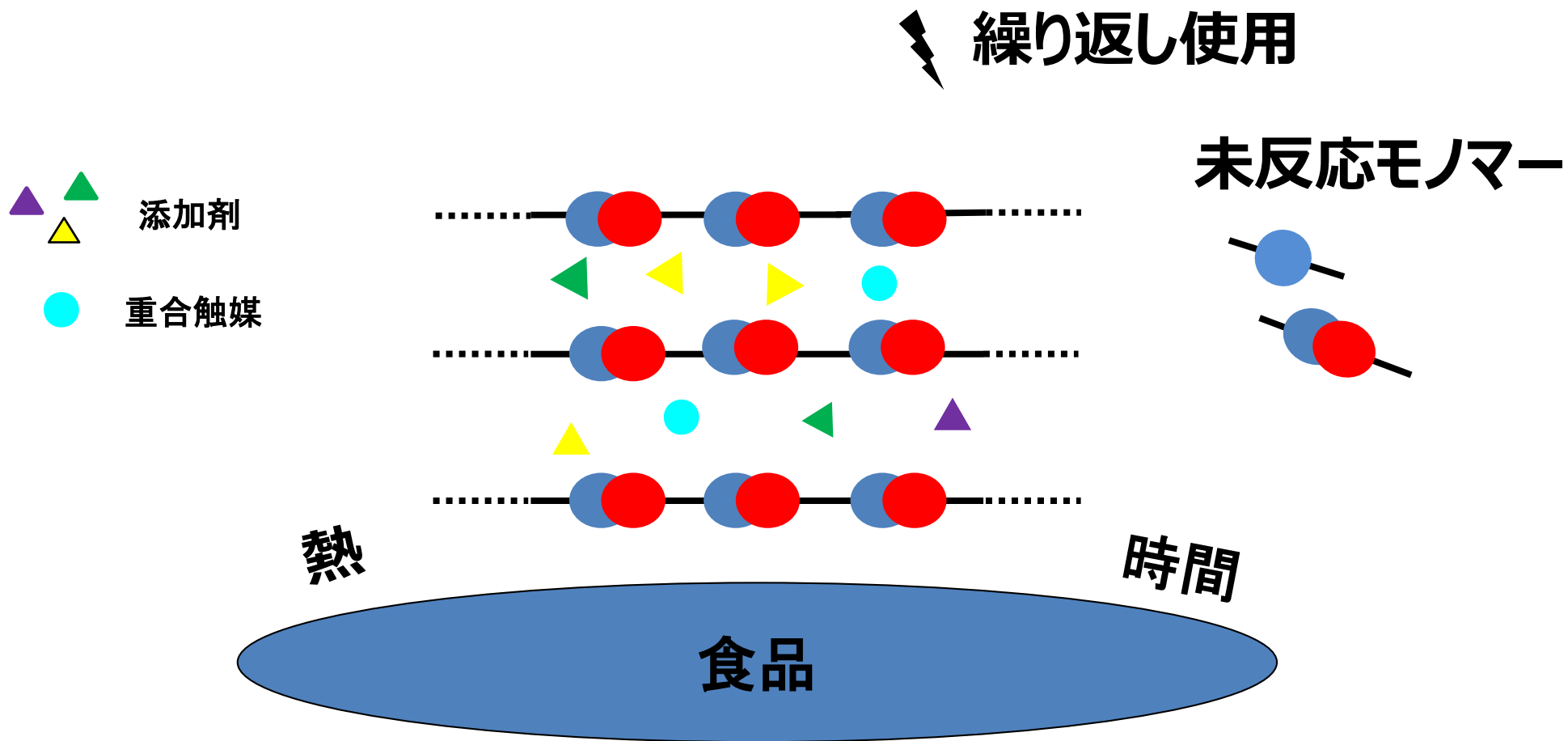
エチレングリコール + ジメチルテレフタル酸
テレフタル酸・イソフタル酸 → ビスヒドロキシエチルテレフタル酸



PET樹脂



プラスチックから食品へのモノマーや添加剤の移行



プラスチックには様々な化学物質が含まれます

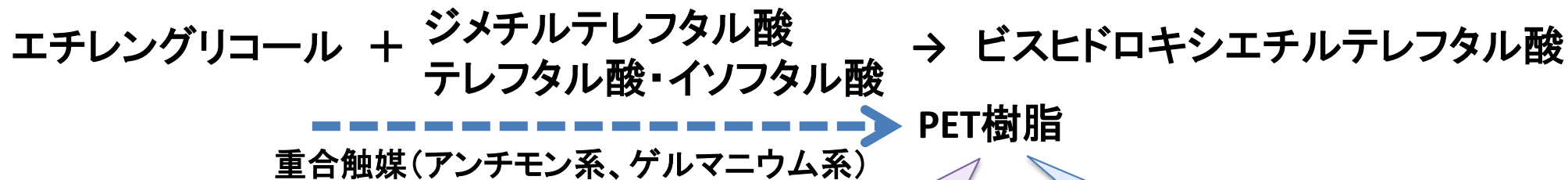
ペットボトルには、原料モノマー、触媒、添加剤、原料中の不純物、製造工程における副生成物や分解物など、様々な化学物質が含有される可能性がある

これらが食品に移行して人の健康を損なうことがないように、ペットボトルのリスク評価が必要



ペットボトルから溶出する可能性のある化合物

ペットボトルの製造方法



①

アンチモン、
ゲルマニウム、
その他金属類

②③

モノマー類、原料中の不純物、
副生成物の環状オリゴマー
や未知物質

④

熱分解物である
アセトアルデヒドや
ホルムアルデヒド

Sb,Geは食品衛生法で基準値があるため試験数は多いが、検出データが少ない(定量下限値が比較的高い)。その他の金属類については報告がない。

モノマーや環状オリゴマーについて海外では溶出試験が実施されているが、国内では報告がない。その他の未知物質に関しても報告がない。

国内を流通する国産のミネラルウォーターから溶出が報告されており、水道水中濃度よりも高い。

国内における溶出試験データが限られており、
リスク評価に必要な摂取量推定のためのデータが不足している

本研究では溶出試験を行い、不足データを補完

本研究では、国内で使用されているペットボトルを対象として、
溶出する可能性のある化学物質を探索・同定



食品擬似溶媒を用いた溶出試験を実施

ペットボトルから
どんな化学物質が
どれくらい溶出してる？

清涼飲料水用のペットボトル(ホット用・コールド用)を対象
短期間の溶出試験を実施(室温・40°Cで10日間)
長期間の溶出試験を実施(室温で3~12ヶ月間)



溶出量より推定ばく露量を算出

ペットボトル由来の
化学物質を
どれくらい摂取してる？

分析機器

- ☆誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)
- ☆ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析計(HS-GC-MS)
- ☆ページ&トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析計(PT-GC-MS)
- ☆高速液体クロマトグラフ質量分析計(LC-MS)

効率的・高感度・高精度！

ペットボトルから溶出する化学物質の網羅的測定

- ① ペットボトルから溶出する金属類及び揮発性物質の定性・定量
ならびに推定摂取量の算出
- ② 高分解能質量分析を用いるペットボトル溶出成分の構造解析
- ③ ペットボトル溶出成分のLC-MSを用いた定量
- ④ ペットボトルから溶出するアセトアルデヒド及び
ホルムアルデヒドの定量

ペットボトルの情報・試料収集を実施

国内で多く使用されている飲料ボトルを対象とし、可能な限り実際に即した溶出試験を行う → 国内の関連業界団体や飲料メーカーより情報収集

	耐熱用ボトル (ホット飲料含む)	耐熱圧用ボトル	炭酸用ボトル	無菌充填用ボトル
用途	お茶・果汁など	果汁入り炭酸	炭酸	水、お茶、 スポーツドリンクなど
重合触媒	Ge、Ti、(Al)		Sb	Sb、Ti
殺菌方法	90℃前後 充填殺菌	室温充填後 温水シャワー殺菌 (約70℃・1h)	炭酸の静菌作用	殺菌容器に殺菌飲料を充填 し、殺菌キャップで閉める
材料	国産、韓国、台湾、(中国)		海外(台湾、韓国、インドネシア、中国、タイ)	
生産量	20万トン(ホット飲料3万トン)		10万トン	30万トン
製造者	 ボトルメーカーが製造		飲料メーカーが製造 	

高い技術が必要、硬めのボトル

無菌設備が必要、薄くて軽いエコボトル

市場で多く使用されている様々な種類のボトルを対象に

国内大手のペットボトルメーカー及び飲料メーカーの未使用のペットボトル16試料を使用

ボトル No.	サンプルボトル情報			原料PET樹脂情報		
	ボトル分類	商品用途	バリアー付加の有無	国産／輸入	触媒	共重合の有無
A	耐熱ボトル	お茶系	なし	国産材	Ge系	なし
B	耐熱ボトル	お茶系	なし	輸入材	Ti系	なし
C	耐熱ボトル	お茶系	あり（ナイロン積層）	国産材	Ge系	なし
D	耐熱ボトル	お茶系	あり（内面カーボン系コーティング）	国産材	Ge系	なし
E	耐熱ボトル	お茶系	あり（内面カーボン系コーティング）	輸入材	Ti系	なし
F	耐圧ボトル	炭酸飲料	なし	輸入材	Sb系	あり
G	耐圧ボトル	炭酸飲料	なし	輸入材（台湾）	Sb系	あり
H	耐熱圧ボトル	果汁炭酸飲料	なし	国産材	Ge系	なし
I	耐熱圧ボトル	果汁炭酸飲料	なし	輸入材	Ti系	なし
J	無菌炭酸充填用ボトル	果汁炭酸飲料	なし	輸入材（台湾）	Sb系	あり
K	無菌充填用ボトル	お茶系	なし	輸入材（中国）	Sb系	あり
L	無菌充填用ボトル	お茶系	なし	輸入材	Sb系	あり
M	無菌充填用ボトル	お茶系	なし	輸入材	Sb系	あり
N	無菌充填用ボトル	お茶系	なし	輸入材（台湾）	Sb系	あり
O	無菌充填用ボトル	ミネラルウォーター	なし	輸入材（韓国）	Sb系	あり
P	無菌充填用ボトル	ミネラルウォーター	なし	輸入材	Sb系	あり

金属類と揮発性物質の定性・定量

①

ペットボトルから溶出する金属類及び揮発性物質の定性・定量
ならびに推定摂取量の算出

金属類

重合触媒として用いられるアンチモン、ゲルマニウムやチタンに加え、有害元素やその他添加剤として用いられる可能性のある20元素以上について一斉分析法を確立し、ペットボトル溶出液の定量を行う。

☆分析機器は、高感度で多元素分析が可能なICP-MSを用いる。

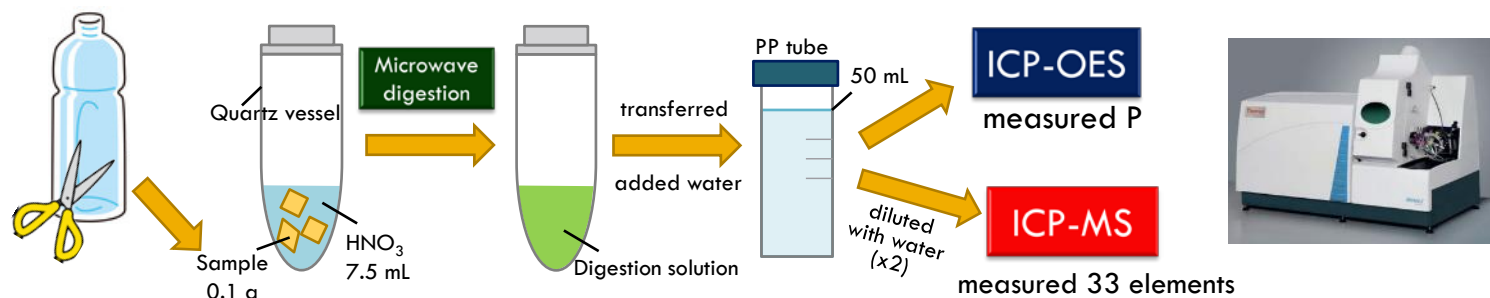
揮発性物質

ペットボトルに含有される揮発性物質についてほとんど報告がないことから、揮発性物質の探索を行い、溶出液の定量を行う。

☆分析機器は揮発性物質の定性及び定量が可能なHS-GC-MSを用いる。

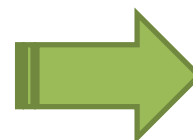
ペットボトルにはどんな金属が含まれている？

ペットボトルに含有される金属類を明らかにするために、一斉分析法の確立を試みた。試料をマイクロウェーブ分解装置で前処理後、ICP-MSおよびICP-OESで測定する一斉分析法を検討した。



添加回収試験結果

元素	定量下限 (mg/kg)	添加濃度 (mg/kg)	平均回収率 (%)	RSD (%)
Cd, U	0.05	10	95-101	0.2-1.4
Sb	0.1	10	98-108	0.6-0.9
Li, V, Mn, Co, Ge, As, Se, Rb, Sr, Zr, Mo, Ag, Cs, Pb	0.5	10	94-106	0.1-2.5
Ti, Cr, Ni, Sn, W	1	10	96-114	0.1-3.1
Cu, Ga, Ba	2	10	93-108	0.3-4.0
B, Mg	5	10	102-105	0.4-4.0
Al, Fe, Zn	10	100	95-102	0.3-3.0
Na, K, Ca	50	100	102-110	0.4-4.7
P	10	100	97-103	0.2-2.9



ペットボトルの触媒等の添加物として使用される可能性のある元素 (Sb, Ge, Ti, Al, Ca, Mg, Li, Zn, Co, Mn) に加え、有害元素 (Cd, Pb, As等) を含む**34元素**について効率的かつ高感度・高精度な一斉分析法を確立した。

触媒として使用されているGe, Ti, Sbに加え、Co, Pを検出

No.	試料情報			含有量 (mg/kg)*				
	分類	バリアー付加の有無	触媒	Ge	Ti	Sb	Co	P
A	耐熱ボトル	なし	Ge	48 ± 0.9	ND	ND	ND	31 ± 0.3
C★	耐熱ボトル	あり		42 ± 0.3	ND	ND	53 ± 1.5	48 ± 0.6
D	耐熱ボトル	あり		48 ± 0.2	ND	ND	ND	31 ± 0.1
H★	耐熱圧ボトル	なし		50 ± 0.4	ND	ND	ND	29 ± 0.9
B★	耐熱ボトル	なし	Ti	ND	26 ± 0.2	0.6 ± 0.0	ND	10 ± 0.2
E★	耐熱ボトル	あり		ND	8 ± 0.1	0.8 ± 0.0	ND	ND
I	耐熱圧ボトル	なし		ND	7 ± 0.1	0.3 ± 0.0	ND	ND
F	耐圧ボトル	なし	Sb	ND	ND	257 ± 1.7	ND	ND
G★	耐圧ボトル	なし		ND	ND	279 ± 2.8	ND	ND
J	無菌炭酸充填用 ボトル	なし		ND	ND	179 ± 2.2	12 ± 0.1	18 ± 0.4
K	無菌充填用ボトル	なし		ND	ND	257 ± 1.6	ND	ND
L★	無菌充填用ボトル	なし		ND	ND	151 ± 0.5	ND	11 ± 0.4
M	無菌充填用ボトル	なし		ND	ND	177 ± 2.3	ND	12 ± 0.4
N★	無菌充填用ボトル	なし		ND	ND	172 ± 2.3	16 ± 0.1	18 ± 0.0
O	無菌充填用ボトル	なし		ND	ND	261 ± 2.7	14 ± 0.1	17 ± 0.3
P★	無菌充填用ボトル	なし	ND	ND	249 ± 6.2	ND	ND	

Ge: 約50 mg/kg
Ti: 10 – 30 mg/kg
Sb: 約200 mg/kg

Co: 10 – 50 mg/kg
P: 10 – 50 mg/kg

★
溶出試験は
検出された元素や
その組成が
異なる8試料を
選定して実施

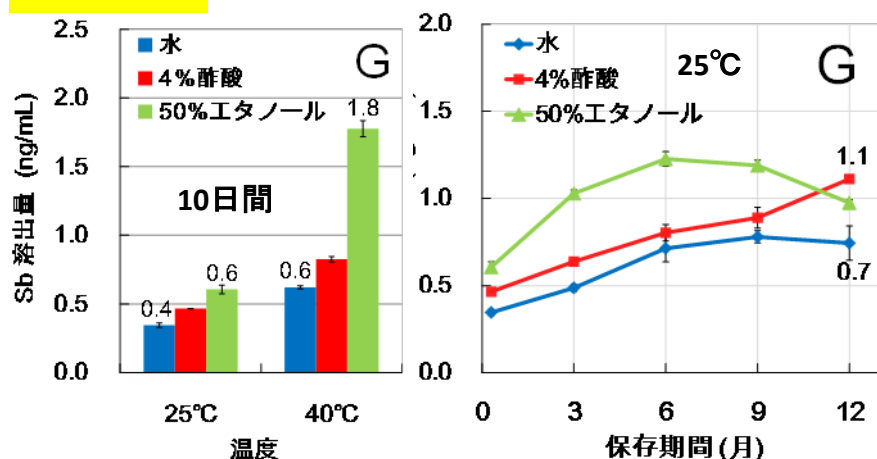
* 平均値 ± SD (n=3), ND: Not detected (Ge: ND < 0.5 mg/kg, Ti: ND < 1 mg/kg, Sb: ND < 0.1 mg/kg, Co: ND < 0.5 mg/kg, P: ND < 10 mg/kg)

Ge, Ti, Sb, Co, Pはどれくらい溶出する？

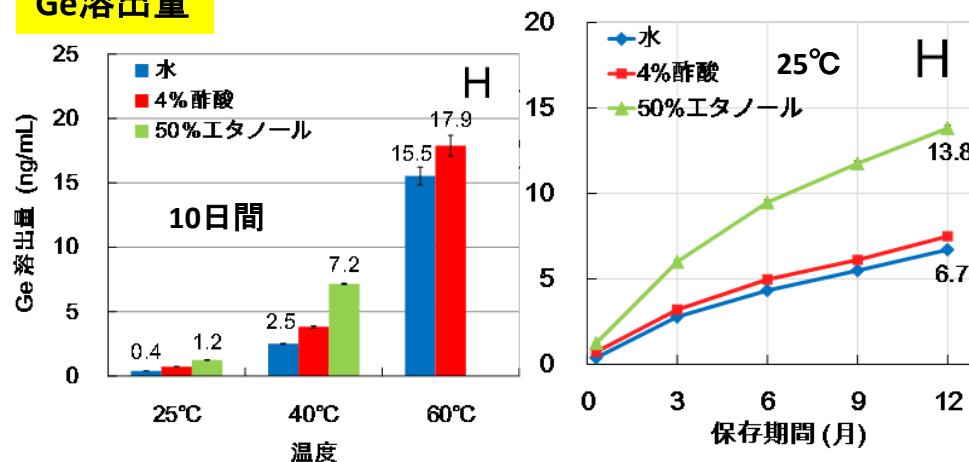
食品擬似溶媒を用いた溶出試験を実施 → Sb, Geが溶出 (Ti, Co, Pは検出されず)



Sb溶出量



Ge溶出量



Sb, Geについて高感度分析により溶出量・溶出傾向を明らかにすることができた
(いずれも食品衛生法による規格基準値(4%酢酸, 60°C30分, Sb: 50 ng/mL, Ge: 100 ng/mL)以下であった)

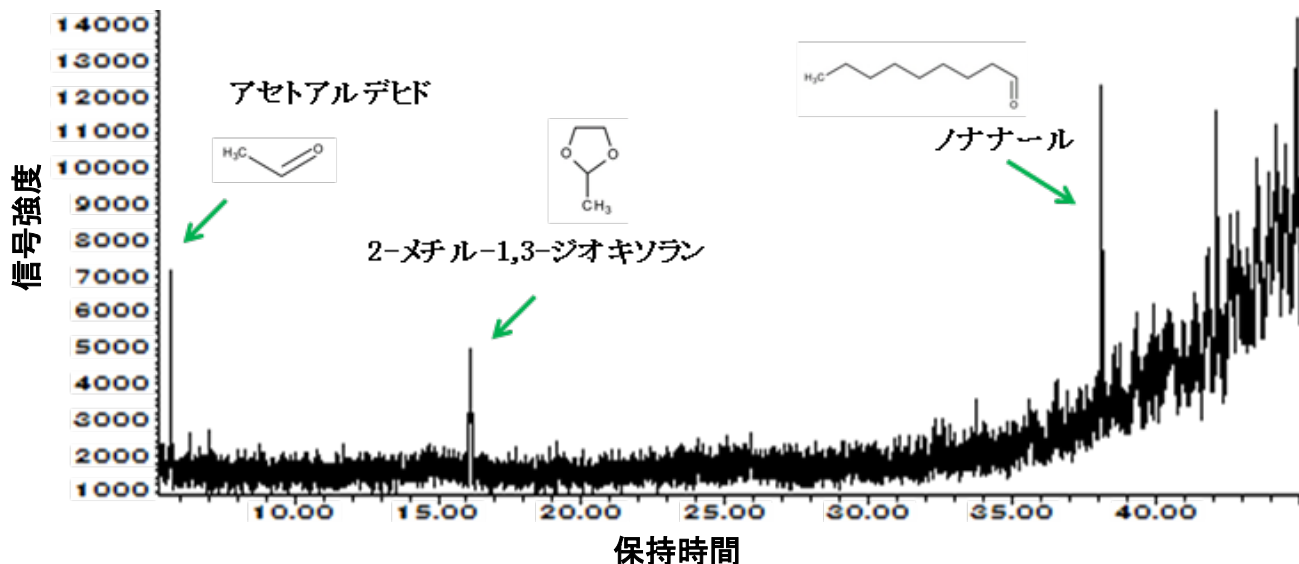
国内・海外製の市販ミネラルウォーター21検体についても実態調査を実施 → Sb溶出量は水の長期間溶出試験結果と同等
また、保存により溶出量は増加

ペットボトルにはどんな揮発性物質が含まれている？

ペットボトルに含有される揮発性物質をHS-GC-MSを用いて探索した。



サンプル1.5gを
ヘッドスペース用
バイアルに採取



ボトルMのトータルイオンクロマトグラム

(アセトアルデヒド)
2-メチル-1,3-ジオキソラン
ノナナル

多くのボトル
から検出

デカナル
シクロペンタノン
ベンズアルデヒド

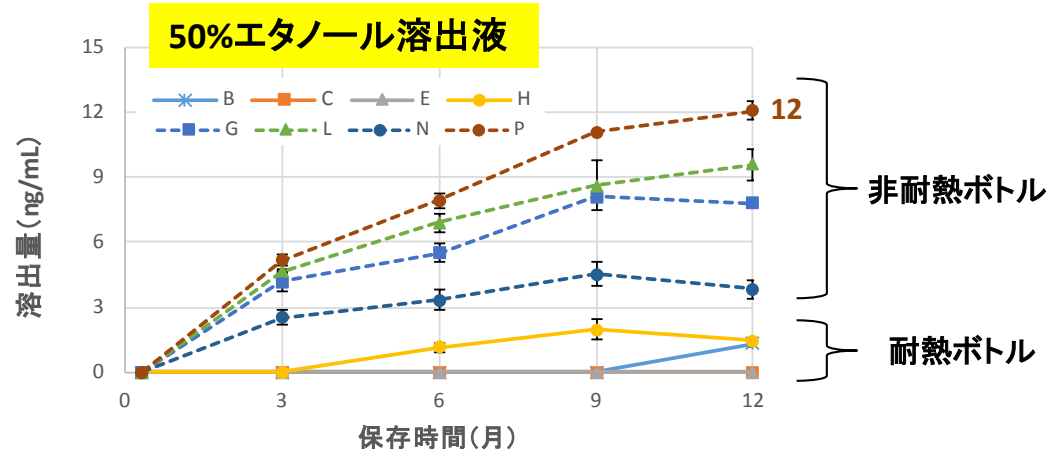
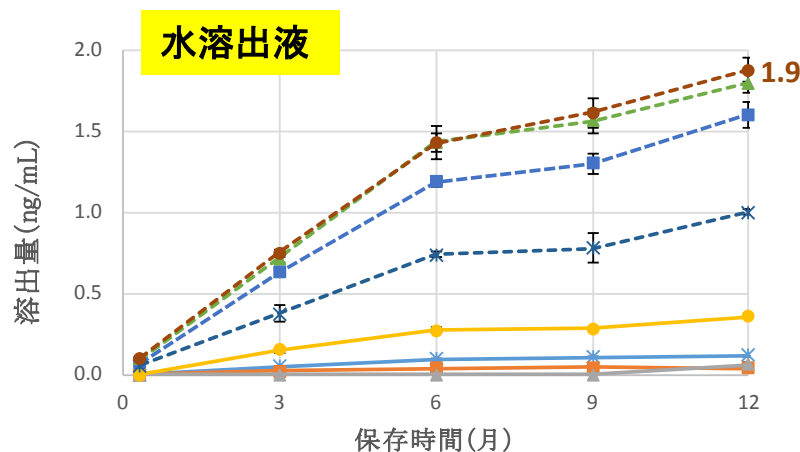
→ 6物質が同定された

同定した揮発性物質はどれくらい溶出する？

同定した5物質の溶出量定量のため、PT-GC-MSを用いた高感度・高精度な一斉分析法を確立し、溶出量を測定した。



短期間・長期間溶出試験を実施 → 2-メチル-1,3-ジオキソランが溶出



2-メチル-1,3-ジオキソランについて高感度分析により溶出量・溶出傾向を明らかにすることができた
(非耐熱ボトルで高い傾向がみられた)

国内・海外製の市販ミネラルウォーター21検体についても実態調査を実施 → 溶出量は水の長期間溶出試験結果と同等
また、保存により溶出量は増加

ペットボトルの未知溶出成分の定性

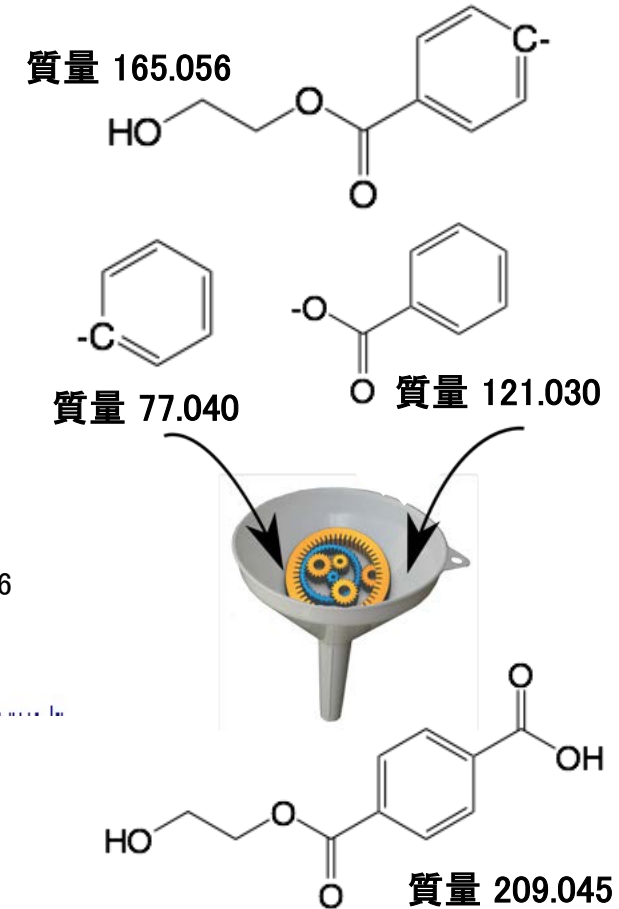
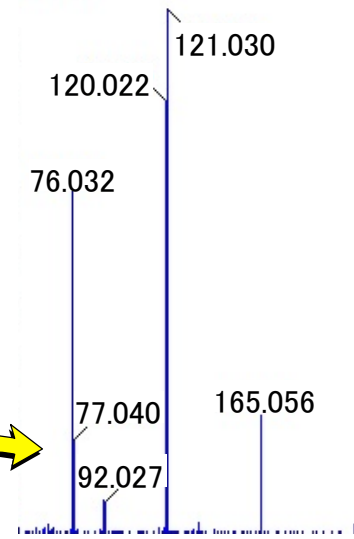
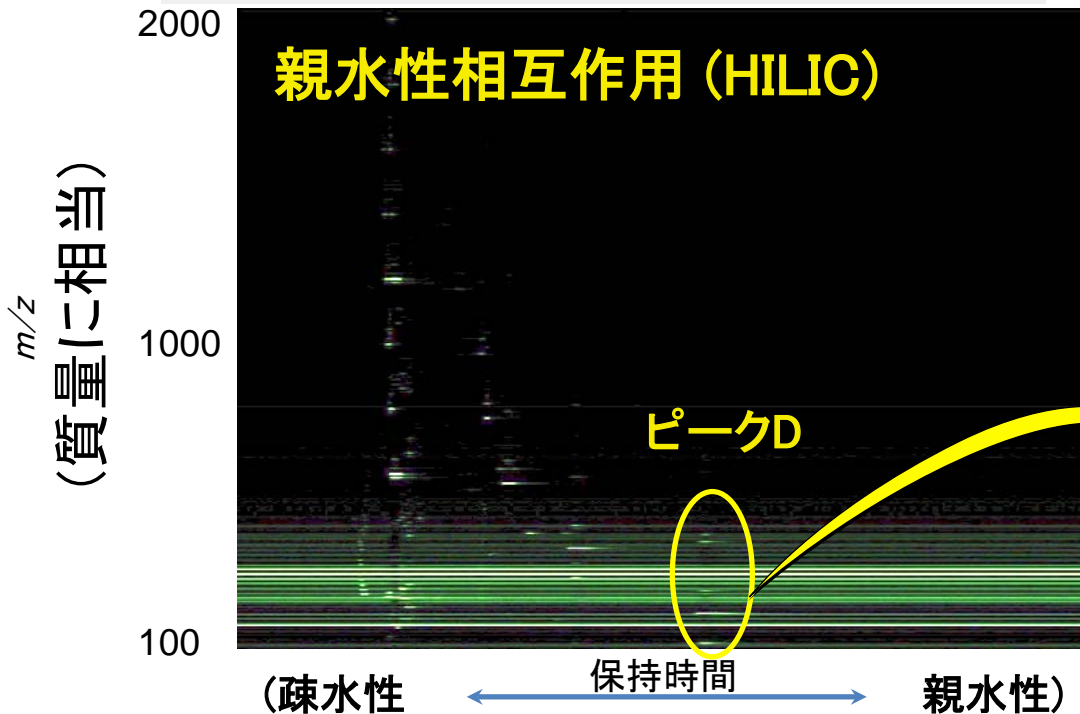
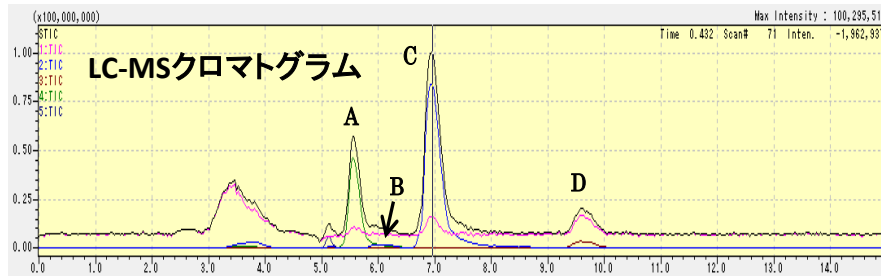
② 高分解能質量分析を用いるペットボトル溶出成分の構造解析

ペットボトル材質中には、添加剤の他に重合反応における低分子のオリゴマーが含有されているが、どのような成分が溶出液に含まれているかの詳細な調査は限られており、溶出成分の解明はペットボトルの安全性評価上の大きな課題となっている。これら未知成分の構造解析を行う。

☆分析機器は、多段階フラグメンテーションによってフラグメントイオンの精密質量を得ることができ、定性能力の高いイオントラップ飛行時間(IT-TOF)型の質量分析計を用いる。

ペットボトルにはどんな未知物質が含まれてる？

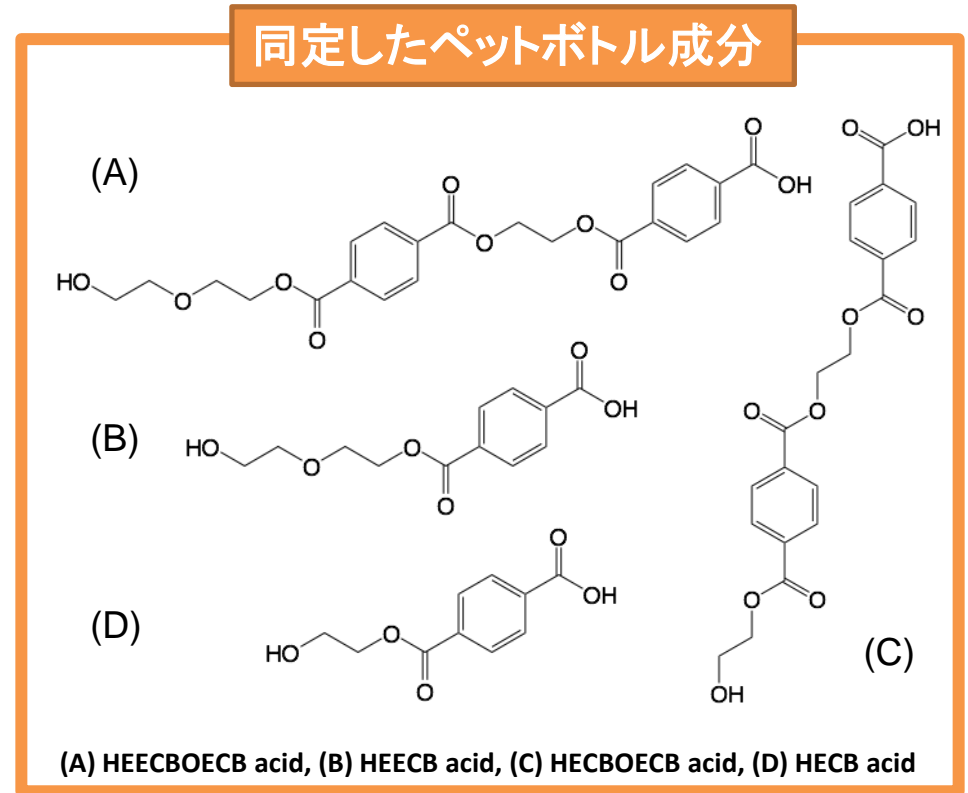
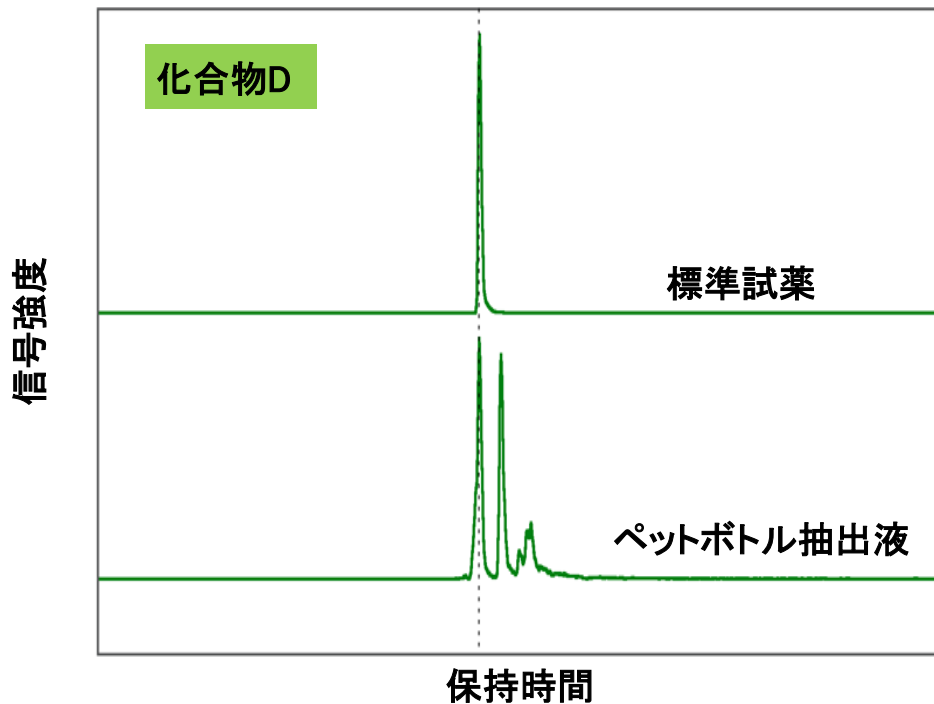
ペットボトルから溶出する可能性がある比較的極性が高い化学物質を同定するためのLC-MS分析条件を確立した。



断片の精密質量(構造情報)から元の分子構造を推定した

ペットボトルの未知成分4物質を同定

分子構造を推定した**4物質**について標準試薬を受託合成して比較した
→ 推定化学物質と一致



これまでに報告のない新たなペットボトル溶出物質の同定に成功した

ペットボトルの既知および未知溶出成分の定量

③ ペットボトル溶出成分のLC-MSを用いた定量

ペットボトルから溶出する可能性のある物質(既知のモノマーやオリゴマー、②によって同定された4物質)について定量分析法を確立し、溶出量を明らかにする。

☆分析機器は、定量能力の高いタンデム四重極型のLC-MSを用いる。

モノマー類と同定した未知物質の分析法を開発

★ 親水性



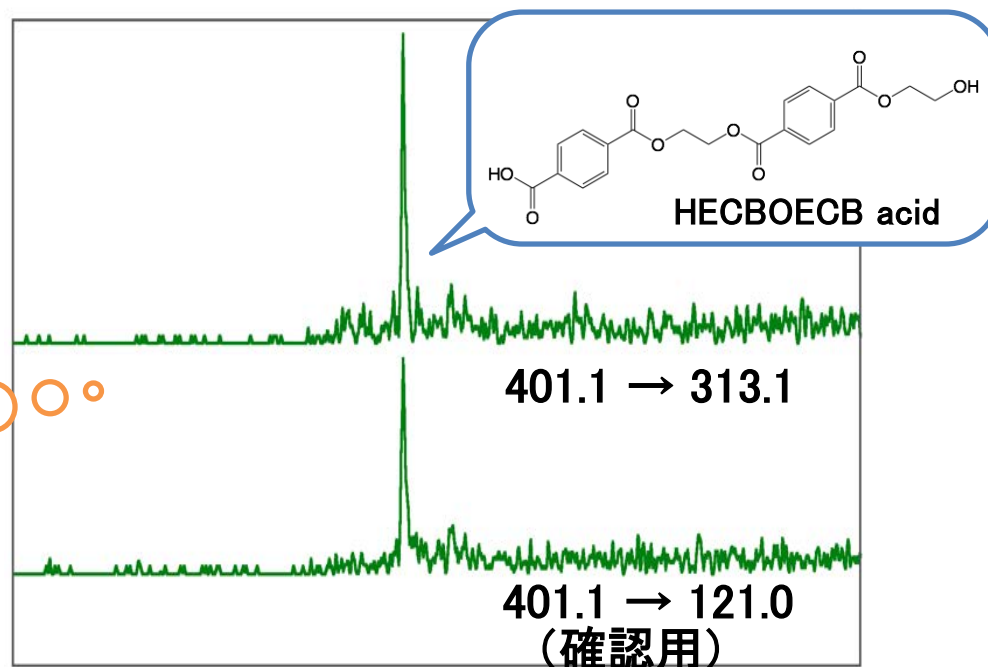
親油性



モノマー類	ジエチレングリコール、ジメチルテレフタル酸、ブタンジオール、ビスヒドロキシエチルテレフタル酸
②で同定した4物質	HECB acid, HECBOECB acid, HEECB acid, HEECBOECB acid
環状オリゴマー類	環状 2 ~ 6 量体

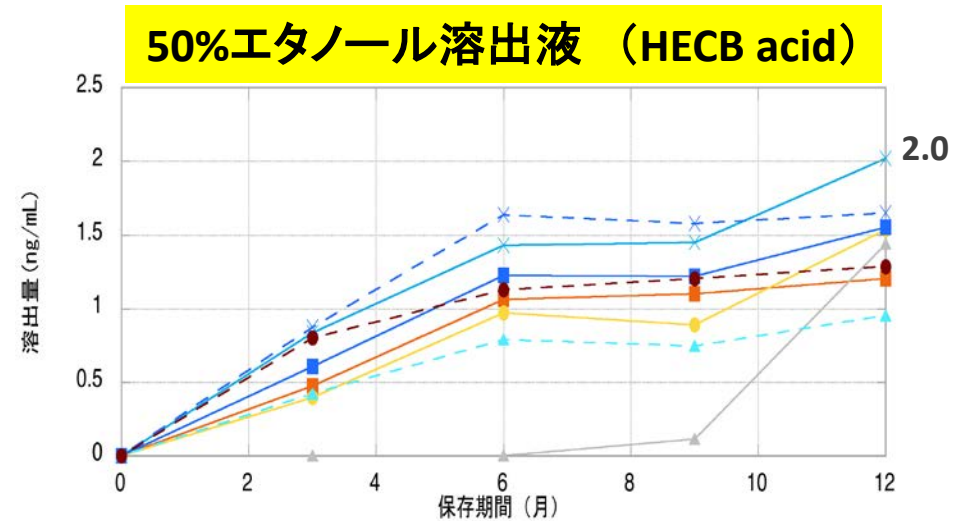
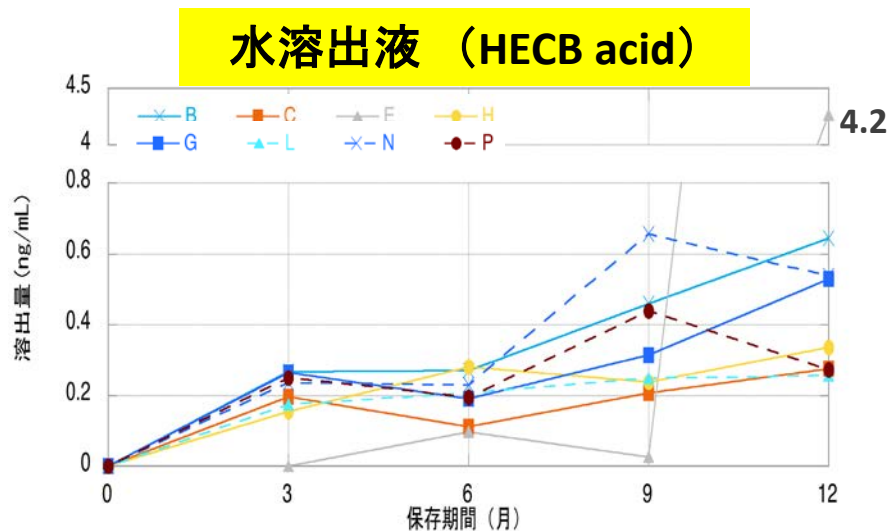
親水性の8物質について、高感度・高精度な一斉分析法を確立した。

0.02 ng/mL から
定量可能



モノマー類と同定した未知物質はどれくらい溶出する？

溶出試験を実施 → 8物質のうち、HECB acid, HECBOECB acid, ビスヒドロキシエチルテレフタル酸が溶出



HECB acid、HECBOECB acidの溶出について初めての報告であり、高感度分析により溶出量・溶出傾向を明らかにすることができた

環状オリゴマー類の分析法を開発

親水性



モノマー類

ジエチレングリコール、ジメチルテレフタル酸、ブタンジオール、ビスヒドロキシエチルテレフタル酸

②で同定した4物質

HECB acid, HECBOECB acid, HEECB acid, HEECBOECB acid

★親油性



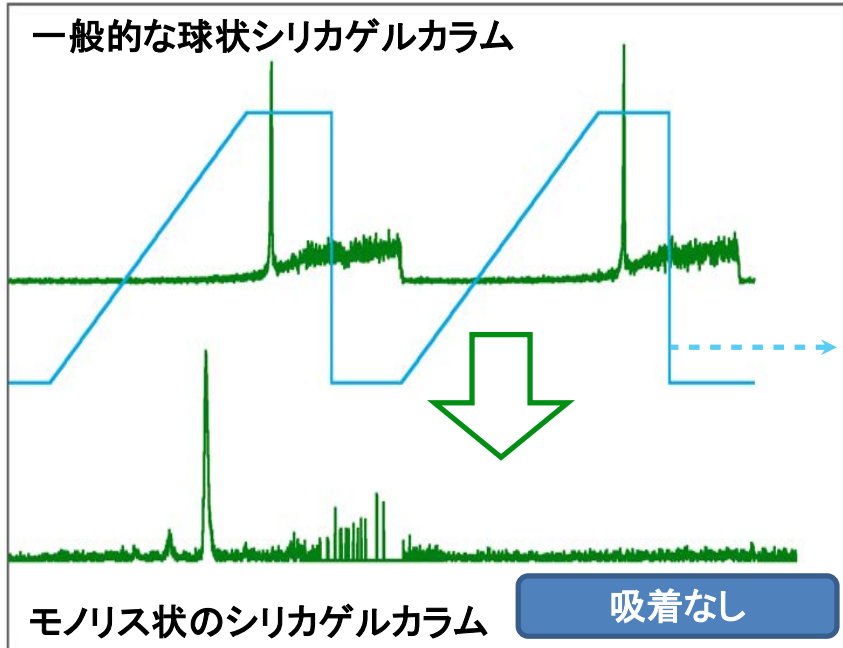
環状オリゴマー類

環状 2 ~ 6 量体

分析カラムに吸着!

一般的な球状シリカゲルカラム

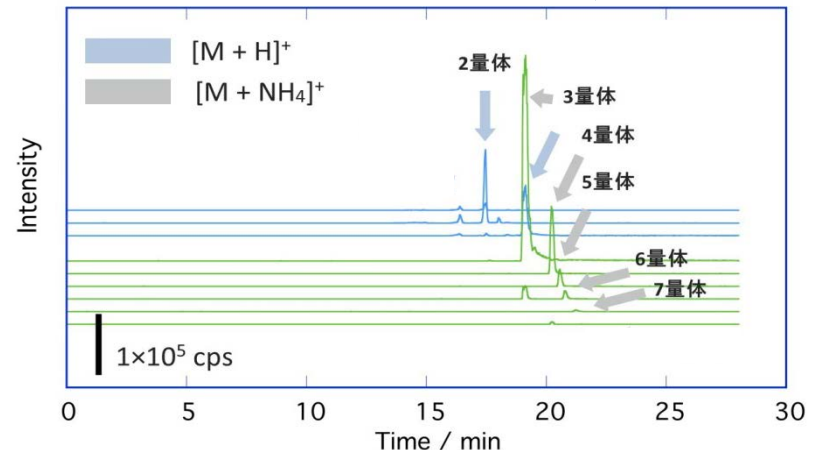
信号強度



HPLC グラジエント組成変化

モノリス状のシリカゲルカラム

吸着なし



環状オリゴマーのLC-MSクロマトグラム

環状オリゴマーについて、吸着のない高感度・高精度な一斉分析法を確立した

アセトアルデヒド及びホルムアルデヒドの定量

④

ペットボトルから溶出するアセトアルデヒド及びホルムアルデヒドの定量

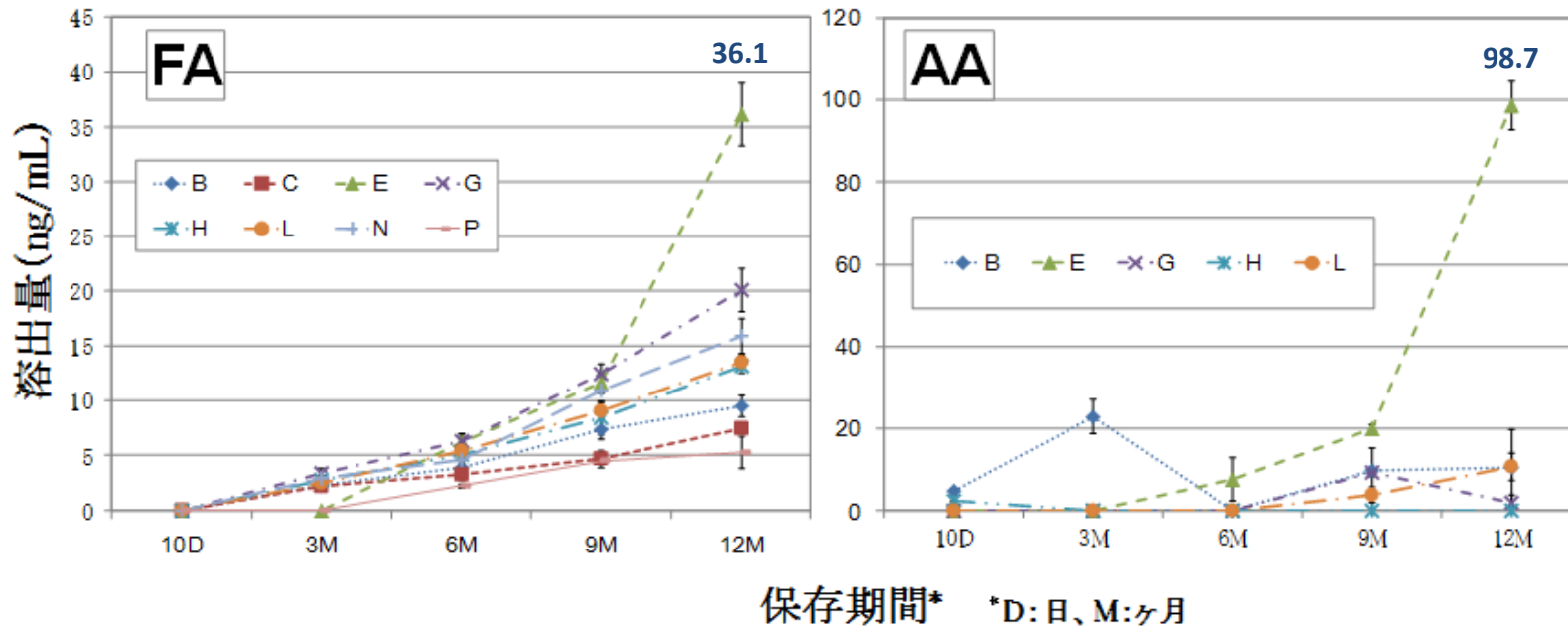
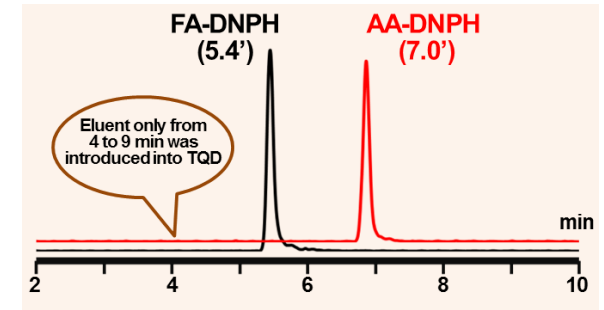
ペットボトルから溶出するアセトアルデヒド及びホルムアルデヒド(いずれもPETの熱分解物)について、最も高感度な分析法を検討し、ペットボトル溶出液の定量を行う。

さらに、国内外で製造された市販のペットボトル入りミネラルウォーター—約100検体に含まれるアセトアルデヒド及びホルムアルデヒドの実態調査を行う。

☆分析機器は、LC-MSを用いる。

アセトアルデヒド及びホルムアルデヒドはどれくらい溶出する？

日本の水道法で用いられているLC-MS法をさらに迅速・簡便化し、ミネラルウォーター中のホルムアルデヒド(FA)およびアセトアルデヒド(AA)を効率的かつ高感度・高精度に測定可能な分析法を確立した。



FAは保存期間とともに溶出量が増加 (AAはボトルにより溶出挙動が異なった)

国産、海外産ミネラルウォーターの実態調査結果

市販のペットボトル入りミネラルウォーター（計105検体）の実態調査結果

種類	検体数	検出数（検出率%）		ホルムアルデヒド			アセトアルデヒド		
		FA	AA	最小値	最大値	平均値	最小値	最大値	平均値
全体	105	64 (61)	71 (68)	2.6	31.4	11.0	5.3	142.0	44.8
内容量 237~600 mL	国産/無炭酸	29 (91)	30 (94)	2.7	21.4	11.1	14.0	142.0	54.8
	国産/炭酸入り	8 (89)	8 (89)	9.5	27.3	17.9	31.5	115.5	68.3
	海外産/無炭酸	9 (32)	9 (32)	2.9	31.4	18.0	22.6	100.6	48.3
	海外産/炭酸入り	1 (20)	4 (80)	5.7	-	5.7	5.3	50.6	25.7
内容量 1,020~2,000 mL	国産/無炭酸	16 (62)	19 (73)	2.6	13.1	5.4	7.6	70.9	25.2
	国産/炭酸入り	0	-	-	-	-	-	-	-
	海外産/無炭酸	0 (0)	0 (0)	-	-	-	-	-	-
	海外産/炭酸入り	1 (100)	1 (100)	7.2	-	-	52.1	-	-

FAおよびAA量の単位は ng/mL

検出率
国産 > 海外産

ミネラルウォーター中の
規格値 80 ng/mL未満

国産のFAおよびAA検出率が約90%と高かった（海外産は20~30%*）
アセトアルデヒド溶出量 > ホルムアルデヒド溶出量
溶出量は過去の国内・海外の研究報告とほぼ同程度であった

*海外産のミネラルウォーターにはFA及びAAを分解する細菌が存在することが報告されている

ペットボトル溶出物質の推定ばく露量の算出

本研究では、国内で汎用されているペットボトルを対象として、溶出する可能性のある化学物質を同定した。さらに、ICP-MS, PT-GC-MS, LC-MS等の質量分析計を装備した機器を用いた高感度・高精度な分析法を確立し、**25物質**の溶出量を定量した。これらの物質について推定ばく露量の算出を行った。

推定ばく露量	=	各化学物質の最大溶出量 (25°C12ヶ月)	×	一日あたりのペットボトル入り 清涼飲料摂取量 (約312 mL)
リアリスティックケース	=	水への最大溶出量 4%酢酸への最大溶出量	×	187 mL (中性飲料) 125 mL (酸性飲料)
ワーストケース	=	50%エタノールへの最大溶出量	×	312 mL

賞味期限 ジュース、紅茶など:約6ヶ月
お茶:約1年
ミネラルウォーター:約2年

ペットボトル溶出物質の推定ばく露量の算出

化学物質		推定ばく露量 (μg/day)	
		リアリスティックケース	ワーストケース
金属類	アンチモン	0.28	0.30
	ゲルマニウム	2.2	4.3
揮発性物質	2-メチル-1,3-ジオキソラン	0.59	3.8
モノマー類	ビスヒドロキシエチルテレフタル酸	<0.16	0.53
オリゴマー類	HECB acid	1.2	0.62
	HECBOECB acid	<0.17	0.50
環状オリゴマー	環状3量体	<3.1	8.2
アルデヒド	アセトアルデヒド	30.8	—
	ホルムアルデヒド	11.3	—
その他の定量下限値未満の16物質*		<0.0062 ~ <16	

*定量下限値を最大溶出量とし、推定ばく露量を算出

ペットボトル溶出物質25物質の推定ばく露量は
リアリスティックケースにおいて <0.0062 μg/day ~ 30.8 μg/dayであった

推定ばく露量と一日耐容摂取量(TDI)/一日許容摂取量(ADI)との比較

化学物質		TDI(ADI)比* (%)		TDI(ADI)
		リアリスティック ケース	ワーストケース	
金属類	アンチモン	0.08	0.1	6 µg/bw kg/day
揮発性物質	ベンズアルデヒド	<0.0001	<0.006	5 mg/bw kg/day (Group TDI)
モノマー類	ジエチレングリコール	<0.1	<0.1	0.1 mg/bw kg/day
	ブタンジオール	<0.1	<0.1	0.125 mg/bw kg/day
	ジメチルテレフタル酸	<0.01	<0.01	1 mg/bw kg/day
アルデヒド	アセトアルデヒド	0.56	—	0.1 mg/bw kg/day (Group TDI)
	ホルムアルデヒド	1.4	—	15 µg/bw kg/day

*TDI(ADI)比は体重を55.1 kg(国民平均体重)としたときのTDI(ADI)に対する推定ばく露量の割合(%)

TDIもしくはADIが設定されている6物質について推定ばく露量との比較を行った結果、TDI(ADI)に対する割合は0.0001%未満～1.4%であり、十分に低い値であった

長期間の溶出試験を短期間で実施可能？

化学物質		推定ばく露量 (μg/day)	
		25°C1年	40°C10日
金属類	アンチモン	0.30	0.56
	ゲルマニウム	4.3	2.2
揮発性物質	2-メチル-1,3-ジオキソラン	3.8	1.6
モノマー類	ビスヒドロキシエチルテレフタル酸	0.53	0.50
オリゴマー類	HECB acid	0.62	0.56
	HECBOECB acid	0.50	0.37
環状オリゴマー	環状3量体	8.2	15.6

40°C 10日の結果は25°C 1年とほぼ同等であり、
加速試験条件として使用できる可能性が示された



清涼飲料用ペットボトルから溶出する化学物質の 網羅的測定を行い、推定ばく露量を算出した



迅速、簡便で精度の高い金属類、揮発性物質、既知のモノマー、環状オリゴマー、本研究で新たに同定した極性の高いオリゴマー、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド、といった幅広い物性を有する分析法を確立した。



国内流通ペットボトルを用い、短期間および長期間保存時の溶出量を定量し、25物質の推定ばく露量を算出した。



国内流通ペットボトルを対象とした1年間にもおよぶ長期溶出試験を実施した初めての研究報告である。



市販品の実態調査やそれらの保存期間による溶出量への影響も明らかにすることができた。



ペットボトルから溶出する化学物質のリスク評価に資することができる

謝辞

本研究を実施するにあたり、ご協力・ご助言頂いた
ペットボトル及び飲料に関わる協議会、工業会、メーカーの
皆様方に感謝いたします

また、清涼飲料用ペットボトルを提供して頂いた
PETボトル協議会様に深くお礼申し上げます

研究協力者

岸 映里、村上太郎、大嶋智子、角谷直哉
((地独)大阪健康安全基盤研究所)
小野大助 ((地独)大阪産業技術研究所)
山口未来 (国立医薬品食品衛生研究所)