

ミネラルウォーターの容器およびプラスチック等の混入異物に関する研究

河村 葉子[#]・杉田たき子・渡辺 悠二^{*1}・高野 忠夫^{*2}・板倉 武^{*3}
池川 豊吉^{*3}・山田 隆

Studies on the Bottles of Mineral Water and the Foreign Plastic Like Substances

Yoko Kawamura[#], Takiko Sugita, Yuji Watanabe^{*1}, Tadao Takano^{*2},
Takeshi Itakura^{*3}, Toyokichi Ikegawa^{*3} and Takashi Yamada

The containers of mineral water and the foreign plastic substances which were found in the mineral water were investigated. Most of plastic bottles were made of polyethylene terephthalate (PET) and the caps were made of polypropylene (PP), polyethylene (PE) or aluminum. PE liners were attached to some caps. Most of the foreign plastic substances were PET while others were PE, PP, Teflon and rubber. Some bottles had a scratch on the top inside. The origin of most PET fragments was presumed to be scraped off the bottles by the lowering of the injection nozzle during the water filling process. The sources of the other substances were also determined.

Keywords : Foreign substance, plastic, mineral water, bottle, polyethylene terephthalate
(Received May 30, 1997)

はじめに

実験方法

1995年9月、ニュージーランド産のミネラルウォーター中に白色浮遊物が検出され、これがカビであったことが報道された。それ以降、国産および輸入品の多くのミネラルウォーターから、様々な異物が検出されたという報告が相次ぎ、大きな社会問題となった。1995年9月～12月の4ヶ月間に、厚生省により異物検出が確認されたミネラルウォーターは45銘柄にのぼった。検出された異物の大半はカビであったが、その他、細菌塊、植物片、昆虫片等があり、プラスチック片等も約20%を占めた。

ミネラルウォーターへの異物混入の原因解明において、「容器」は二つの面から注目された。その一つはプラスチック等の異物の起源としてであり、もう一つはカビ等が混入する要因としての容器の品質や管理等である。

そこで、ミネラルウォーターの容器の材質、漏水の有無、キャップのゆるみ等について調査を行うとともに、ミネラルウォーターよりプラスチックおよびゴム製の異物が検出された事例について、異物およびその容器を詳細に調査した。さらに、製造工程等を検討し、異物混入の発生原因の究明を行うとともに、その防止策を検討したので報告する。

1. 試料

国産および輸入ミネラルウォーター24銘柄25種類312本。試料GおよびG'は、同一銘柄であるが、ボトルがガラス製とポリエチレンテレフタレート (PET) 製の2種類であったため、別の種類として試験を行った。これらの試料は、検疫所において目視により異物が検出され、確認のため送付された試料、および事故品と同一銘柄またはそれ以外の銘柄で調査のために送付された試料であった。

2. 開封前の検査

全試料について、キャップのゆるみを調べ、次に倒立にして漏水を検査した。また、目視により異物のチェックを行った。一部の試料については、これらの検査は検疫所において行われた。

3. 混入異物の検査

微生物または異物の担当者が、試料をフィルターろ過して混入物を採取し、顕微鏡等で観察した。それらの検査において、7銘柄 (A, G, J, K, M, O, X) からプラスチックまたはゴム様の異物が検出された。これらのうち、プラスチック様異物は赤外吸収スペクトルおよび熱分解ガスクロマトグラフにより、ゴム様異物はX線回折により材質の鑑別を行った。これらのプラスチックおよびゴム製異物については、さらに形状、色調等を顕微鏡または拡大鏡により詳細に観察した。

4. 赤外吸収スペクトル測定条件

装置：フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR)

^{*1} 東京都立衛生研究所

^{*2} 財団法人高分子素材センター

^{*3} PET ボトル協議会

[#] To whom correspondence should be addressed: Yoko Kawamura; Kamiyoga 1-18-1, Setagaya, Tokyo 158, Japan

Table 1. materials and condition of mineral water bottle

Sample	Volume (L)	Material & color			Leakage of water ^{a)}	Cap looseness ^{a)}	Falling test			
		Bottle	Cap	Liner			25 cm	30 cm	50 cm	80 cm
A	1.5	PET, clear	PP, white	PE, blue	3/86 ^{c)}	3/86 ^{c)}		pass	pass	
B	1.5	PET, blue	PE, blue	-	2/9 ^{c)}	2/9 ^{c)}		pass	pass	
C	1.5	PET, clear	PP, white	PE, semiclear	0/24	0/24		pass	pass	
D	1.5	PET, blue	PP, white	PE, blue	0/24	2/24		pass	pass	
E	2.0	PET, clear	Aluminum	PE, white	0/12	0/12	pass	pass		
F	1.5	PET, blue	PP, blue	PE, blue	0/24	0/24		pass	pass	
G	0.33	PET, clear	PP, white	-	0/5	0/5			pass	pass
G'	0.27	Glass, gleen	Aluminum	PE, white	0/11	0/11				
H	1.5	PET, clear	PP, white	-	0/5	0/5		pass	pass	
I	0.5	PET, clear	PP, white ^{b)}	-	0/4	1/4		pass	pass	
J	0.5	PET, blue	PE, semiclear	-	0/5	0/5		pass	pass	
K	0.5	PET, clear	PP, black ^{b)}	-	1/4 ^{c)}	1/4 ^{c)}		pass	pass	
L	1.5	PET, clear	PP, white	-	0/5	0/5		pass	pass	
M	1.0	PET, clear	PE, semiclear	-	0/12	1/12		pass	pass	
N	1.5	PET, clear	PE, blue	-	0/12	0/12		pass	pass	
O	1.5	PET, clear	PE, blue	-	0/7	0/7		pass	pass	
P	2.0	PET, clear	Aluminum	PE, white	0/6	0/6	pass	pass		
Q	2.0	PET, clear	PP, white	PE, clear	0/6	0/6	pass	pass		
R	2.0	PET, clear	PP, white	PE, blue	0/6	0/6	pass	pass		
S	1.5	PET, clear	Aluminum	PE, white	0/10	0/10		pass	pass	
T	1.5	PET, clear	PP, white	PE, blue	0/8	0/8		pass	pass	
U	2.0	PET, clear	PP, white	PE, blue	0/6	0/6	pass	pass		
V	1.5	PET, clear	PP, white	PE, lightblue	0/12	0/12		pass	pass	
W	1.5	PET, clear	PP, white	PE, blue	0/8	0/8		pass	pass	
X	0.33	PET, clear	PP, white	-	0/1	0/1			pass	pass

PET: polyethylene terephthalate, PP: polypropylene, PE: polyethylene

a): number of leaked or cap-loosed samples/number of tested samples

b): cap with nozzle, c): confirmed at quarantine stations

赤外線顕微鏡 (MCT 検出器付), ダイヤモンドセル

波長範囲: 4000~400cm⁻¹ (MCT 検出器の場合4000~750cm⁻¹)分解能: 4 cm⁻¹

5. 熱分解ガスクロマトグラフ法

装置: 熱分解装置ガスクロマトグラフ (FID 検出器付)

キャピラリーカラム: 14% Cyanopropyl phenylmethyl

silicone, 長さ25m, 内径0.25mm, 膜厚1.2μm

熱分解温度: 590℃

熱分解オープンおよびニードル温度: 300℃

注入口および検出器温度: 280℃

カラム温度: 50℃→250℃ (4min), 10℃/min

キャリアーガス流量: 2 ml/min

スプリット比: 1:10

6. 容器の検査

異物検査を行った後の空容器について, 本体およびキャップの材質, キャップライナーの有無等を調べた。さらに, 本体およびキャップの異状の有無を拡大鏡により観察した。

次に, 本体がプラスチック製の試料については, 同一銘柄各2本について, 内容量に相当する水を充填し, 食品衛生法「器具および容器包装の規格基準」の落下試験¹⁾に準

じ, 総重量により定められた高さ(100g未満: 80cm, 100g以上400g未満: 50cm, 400g以上2,000g未満: 30cm, 2,000g以上: 25cm), および1ランク上の高さから2回ずつ落下させ, 外観の変化および水漏れの有無を調べた。但し, 試料Xについては1本のみで行った。

実験結果

1. ミネラルウォーターの容器について

ミネラルウォーター容器の品質や管理状況を明らかにするため, 24銘柄25種類について, 未開封時の漏水の有無およびキャップのゆるみ, 本体, キャップ, ライナーの材質, および落下強度を調べた (Table 1)。

容器本体の材質は, 24試料がポリエチレンテレフタレート (PET) 製であり, 1試料のみがガラス製で, 他の材質はみられなかった。キャップは, ポリプロピレン (PP) 製が17試料と最も多く, ポリエチレン (PE) 製が4試料, アルミ製が4試料であった。また, ライナーは, PE製のキャップには装着されておらず, PP製キャップの2/3にあたる11試料とアルミ製キャップの全品4試料の合計15試料にPE製ライナーが装着されていた。

漏水およびキャップのゆるみについては, 検疫所における検査で, 試料Aの3検体, 試料Bの2検体および試料

Table 2. Foreign plastic substances found in mineral water

Sample	Foreign substance		State of bottle and cap
	Shape & size	Material	
A-1	Flake, 1 mm	PET	Normal
A-2	Shaving, 5 mm	PET	Scraping line on the top inside of the bottle
A-3	Flake, 2 mm×2 mm	PET	Normal
A-4	Filament, 5 mm	PET	Normal
A-5	Shaving, 1 mm	PET	Rubbing mark on the top inside of the bottle
A-6	Filament, 1 mm	PP	Filamented projections inside the cap
A-7	Filament, 3 mm	PP	Filamented projections inside the cap
A-8	Filament, 1 mm	PET	Normal
A-9	Fine-grain, black	Rubber	Normal
G	Shaving	PET	Normal
J-1	Shaving	PET	Scraping line on the top inside of the bottle
J-2	Mass, 10×15 mm	PET	Scraping line on the top inside of the bottle
K	Filament, 2 mm	PET	Normal
M	Splinter, 5×2 mm	PET	Not confirmed ^{a)}
O-1	Filament, 25 mm	PET	Normal
O-2	Shaving, 5 mm, blue	PE	Normal
X	Splinter, 7×2 mm	PET	Scraping around the top of the bottle

a): The cap was fixed on the top of the bottle.

Kの1検体について、ゆるみおよび漏水が報告されていた。一方、直接検査した試料の中では試料Dの2検体、試料Iおよび試料Mの各1検体にキャップのゆるみが見られたが、これらについては漏水はみられなかった。

容器の強度を調べるため、PET製の24種類について、食品衛生法に準じて落下試験を行ったところ、いずれも十分な強度をもっており、1ランク上の高さからの落下においても、全く問題はみられなかった。また、輸送中にへこみを生じた試料が数検体みられたが、そのいずれにもピンホールや漏水はみられなかった。

2. 混入異物について

ミネラルウォーター7銘柄(A, G, J, K, M, O, X)17検体から検出されたプラスチックまたはゴム様異物についてについて、その形状を顕微鏡等で観察するとともに、赤外吸収スペクトル法、熱分解ガスクロマトグラフ法およびX線回折法により材質を鑑別し、また当該容器本体およびキャップの状況について調べた(Table 2)。

異物の材質として最も多かったのは、ポリエチレンテレフタレート(PET)で、13検体であった。その他ポリプロピレン(PP)が2検体、ポリエチレン(PE)が1検体、ゴムが1検体であった。

異物の形状としては、PETでは糸状3検体、削状3検体、破片2検体、薄片2検体および塊状1検体であった。また、PPでは2検体とも糸状、PE1検体は削状、ゴム1検体は黒点状であった。

一方、プラスチック等の混入物が検出された17検体の容器については、異常が見られないもの9検体、本体口部内側に縦に削れまたは擦り傷のあるもの4検体、本体口部天面の内周に削れがあるもの1検体、キャップに糸状のバリがあるもの2検体であった。なお1検体は、口部にプルアップ式キャップが固定されており、口部およびキャップ内面の確認は出来なかった。

考 察

ミネラルウォーターに混入したプラスチック、ゴム等の異物、およびその容器について調査した結果、容器の材質および強度に特に問題は見られなかった。キャップのゆるみおよび漏水が散見され、管理の徹底が望まれたが、カビ等の異物の混入との関連はみられなかった。

一方、検出された異物については、その材質毎に発生原因を推定し、防止策の検討を行った。

1. PETの場合

プラスチック製異物の材質として最も頻度が高いのがPETであり、7銘柄13検体と全体の3/4以上を占めていた。PETはボトルの主な素材であり、異物はボトルに由来すると考えられた。

試料A-2、J-1およびJ-2においては、ミネラルウォーター中からPET片が検出されるとともに、容器本体口部内側に縦に削れた痕が見いだされ、この削片がミネラルウォーター中に混入したと推定された。J-2では、長

い削片がまるまって塊状になったものと考えられた。

これらの発生原因について検討した結果、ミネラルウォーターを容器に注水する工程において、注水ノズルが上下動する際にボトルと接触し削れを生じたものと結論された。このノズルはステンレス製であり、極めて高速で容器口部に下降し、注水後高速で上昇する。またノズルの太さと容器の口径の差は小さく、容器の位置がわずかにずれるとノズルの外側面とボトルの口部が接触し、削れを生じる。

上記のように削片がそのまま容器中に落ちて混入する場合もあるが、ノズルが濡れているため、削片がノズル先端に付着し、次の容器または数後の容器中に落ちることもあり、A-5およびGは異物の形状からその可能性が極めて高かった。また、A-1, A-3, A-4およびA-8はA-2およびA-5と近接した製造番号であり、同様の原因によると推定された。

一方、試料Xについては、容器本体の口部天面の内周が周に沿って三日月状に7mm程度破損していたが、この形状とミネラルウォーターから検出された混入異物の形状は一致していた。この発生原因としては、ミネラルウォーター注水ノズルと容器の位置のずれがさらに大きくなり、ノズルが本体口部に高速で衝突したことにより、衝突部分を破損し、破片が落下したものと結論された。

以上のように、PET片混入の主たる原因は、注水ノズルによる容器の削れまたは破損であると結論され、次のような防止策が考えられた。まず、注水時の容器の位置合わせを適切に行うことが重要である。また、ノズルの外側部の形状を角がない丸みを帯びた形状にすることが望ましい。国内で製造されている注水機のノズルでは丸みを帯びたものが多いが、外国製の注水機のノズルには角ばった形状のものがあるようである。また、国内産で使用頻度が高い、本体口部が結晶化されて硬質となったPET容器を用いることも、削れを減少させることに有効と考えられる。さらに、工場において、ノズルとボトルの接触や削れが発見された場合には、その前後の多くの製品について、入念にチェックすることが必要であろう。

試料Mは、注水後PE製のプルキャップを容器本体にはめこむ構造となっていた。そのため、容器口部について観察することができなかったが、検出された混入物が破片状であり、プルキャップをはめこむ時点で本体が破損した可能性が高い。

試料O-1の混入物は長い糸状であり、容器の製造時に生じたバリが容器中に混入したものと推定された。しかし、このような異物がボトル製造時に混入したとしても、洗浄工程で除去されるはずであり、容器の洗浄が不十分であった可能性がある。試料Oの洗浄工程は不明であるが、見学した工場の中には洗浄が十分とはいえないところもあ

った。洗浄水が一定時間容器の底まで届き、容器内が十分に洗浄されることが重要である。

2. 混入物がPPまたはPEの場合

PPおよびPEはキャップの材質であり、これらの混入は主にキャップに由来することが考えられる。しかし、PEは、ライナーやミネラルウォーターのシュリンクラベル、およびボトル製造工場から出荷時の包装用シュリンクフィルムの材料としても使用されている。

試料A-6およびA-7の混入物はいずれもPPの糸状物であった。これらの試料は、同一ロットであり、キャップには、いずれもライナー周辺に糸状のバリがみられ、これがキャップ装着時にこすりとりられ、ボトル内に混入したものと推定された。同一銘柄の他のロットではこのようなバリは観察されておらず、キャップの不良が原因と考えられた。また、試料Uのキャップにも多数のバリが観察されたものがあつた。ミネラルウォーター中にはプラスチック混入物は検出されなかったが、使用前のキャップについても十分なチェックが必要である。

試料O-2はPEの青色削片が検出された。これはキャップ装着時にゆがみが生じ、本体とのすれによりキャップの突出している部分が削られたものと推定された。キャップの装着不良を生じた場合には、製造工程および製品の点検が不可欠である。

さらに、微小であるためプラスチック製混入物として鑑別されていない白点状の異物の中にキャップ由来のものが含まれていることが推測される。これらは、キャップを整列させるためのキャップホッパー内で、キャップ同士がぶつかりあう時に生じる。キャップホッパーに吸引装置を取り付けることにより改善可能である。

3. 混入物がゴムまたはテフロンの場合

混入物の材質がゴムであることが確認されたのは、A-9のみであるが、未確認の黒点状混入物の中には、ゴムまたはテフロンに由来するものがさらに含まれているものと考えられる。これらの発生原因としては、ボトリング装置、特に注水部分に使用されているゴムまたはテフロン製のガスケットが劣化し、これが容器との接触や振動等により剥離して混入したものと推定される。他の検査機関で検出された異物の中にも黒色の固形物があり、この異物に関しては、製造元でテフロンであることを確認し、ガスケットの剥離が原因であることを認めている。これらの事故を防止するためには、ガスケットは良質なものをを用い、また、早めに交換することが望まれる。

結 論

ミネラルウォーターへの異物混入に際して、容器に関連する事項について検討を行った。容器の材質および強度には特に問題はみられなかった。一部の試料にキャップのゆ

るみや漏水がみられたが、カビ等の混入との関連はみられなかった。プラスチック等の異物混入の原因として、ボトルやキャップの品質不良によるバリの落下や、容器の製造時にプラスチック片が混入したと推定される事例もみられたが、多くはミネラルウォーターの充填工程において発生しており、注水ノズルに起因するものが大部分であった。

これらの混入物の防止対策として、ミネラルウォーターの充填工程、特に注水ノズルに関する問題を中心に、容器の洗浄工程およびキャッピング工程の管理を十分に行うことにより、プラスチック、ゴム等の異物の混入は大幅に改善されるであろう。

しかし、これらの混入を、製造工程で完全に防止することは困難である。そのため、目視検査をさらに徹底させるとともに、機器による異物チェックについても充実させる必要があろう。

本研究は、平成7年度厚生科学研究「ミネラルウォーターの衛生確保に関する研究」の一部として行われた。

文 献

- 1) 厚生省生活衛生局食品保健課，乳肉衛生課，食品化学課監修：平成9年版食品衛生小六法，p. 971～972
(1996) 新日本法規