

综述

食品接触用聚对苯二甲酸乙二醇酯材料回收再利用风险评估方法学进展

马鑫¹, 隋海霞², 杜振霞¹

(1. 北京化工大学, 北京 100029; 2. 国家食品安全风险评估中心, 北京 100022)

摘要: 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)因其优越的性能和安全性而广泛用于饮料包装行业。PET材料的广泛使用产生了大量废弃PET。PET的回收再生不仅可以降低健康风险,还可以减少环境污染、节约资源。再生PET用于食品接触材料需要经过系统的风险评估。美国、欧盟、法国等国家或国际组织已经建立了食品接触用PET材料回收再利用的风险评估体系。本文综述了不同国家或国际组织对食品接触用回收PET材料风险评估的主要方法及其优缺点,从而为我国进行相关工作提供借鉴。

关键词: 聚对苯二甲酸乙二醇酯; 回收再生; 食品接触材料; 去污效率; 风险评估

中图分类号: R155 **文献标识码:** R **文章编号:** 1004-8456(2019)06-0592-06

DOI: 10.13590/j.cjfh.2019.06.018

Advances in risk assessment methodology for recycling polyethylene terephthalate materials for food contact

MA Xin¹, SUI Haixia², DU Zhenxia¹

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100022, China)

Abstract: Polyethylene terephthalate (PET) is widely used in the beverage packaging industry due to its superior performance and safety. The widespread use of PET has produced a large amount of waste PET. The recycling of PET can not only reduce health risk, but also reduce environment pollution and save resources. Recycled PET requires a systematic risk assessment before it can be authorized to be used as food contact material. The United States, the European Union, France and other countries and international organizations have established relevant safety assessment systems for recycled PET materials. This paper reviews the main method and differences of risk assessment of recycled PET materials for food contact in different countries or international organizations so as to provide reference for relevant work in China.

Key words: Polyethylene terephthalate; recycling; food contact material; decontamination efficiency; risk assessment

聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)作为五大工程塑料之一,具有出色的物理和化学性质,用于生产纤维、薄膜、饮料瓶等,尤其在饮料包装行业得到广泛应用。与传统玻璃瓶比较,PET具有质量轻、强度高等优点;与其他包装所用聚合物比较,PET具有高透明性以及在水和氧气的良好阻隔性能^[1];PET同时具有较好的环保性能及低成本,生产能耗仅为玻璃瓶的41%~64%,且安全性好^[2];因此,PET如今已取代玻璃,广泛用于矿泉水、碳酸饮料、果汁饮料、茶饮料等的包装材料。

随着饮料行业的蓬勃发展,PET瓶的消费也快速增长。据统计,2000—2016年间,塑料饮料瓶的消费量由3 000亿个增至4 800亿个,预计到2021年,塑料饮料瓶的消费量将达到5 830亿个^[3]。大量的PET瓶一次性使用后被丢弃,在紫外线辐射、物理磨损等作用下发生碎化和降解,逐渐形成微塑料^[4]。微塑料被生物摄食后进入体内,可造成进食器官的堵塞,阻碍其继续进食,导致摄食效率降低、生长缓慢、受伤甚至死亡。生物体中的微塑料会通过食物链不断累积最终进入人体,对人体健康构成潜在危害^[5]。PET瓶的回收再生不仅可以从源头减少微塑料的形成,亦可节约成本和能源,但回收再生需要经过系统的风险评估,符合相关的法规标准才可以批准使用。目前,欧洲食品安全局(European Food Safety Authority, EFSA)、美国食品药品监督管理局(Food and Drug Administration, FDA)、德国联邦风险评估

收稿日期:2019-10-24

基金项目:广东省重点领域研发计划(2019B020210002)

作者简介:马鑫 男 硕士生 研究方向为食品分析化学

E-mail: martinmx@163.com

通信作者:隋海霞 女 研究员 研究方向为食品安全风险评估

E-mail: suihaixia@cfsa.net.cn

研究所 (The Federal Institute For Risk Assessment, BfR) 和法国国家食品、环境及劳动卫生署 (French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety, ANSES) 等国家和国际组织均对回收 PET(recycled PET, rPET) 用于食品接触材料的安全性评估建立了相应的法规指南。本文综述了上述国家和国际组织的安全性评估方法, 以期为我国食品接触材料用 rPET 的安全性评估和风险管理提供科学依据。

1 EFSA 对 rPET 的风险评估

再生塑料中有害化学物的迁移可能对人体健康造成潜在风险, 因此, 需控制并建立适当的管理框架来维持回收材料的合规性。欧洲委员会 (European Commission, EC) 于 2008 年 3 月通过了 (EC) 282/2008 号指令, 规定用于生产食品接触材料及其制品的再生塑料需经过 EFSA 的风险评估后才能批准生产^[6]。EFSA 于 2008 年 7 月 1 日发布了“关于提交安全性评估资料的指南”, 介绍了食品接触用 rPET 的风险评估方法, 为采用不同工艺生产再生塑料并最终用于食品接触材料提供技术指导^[7]。其中, 原料的来源及质量、回收过程中的去污效率以及回收材料的预期用途是风险评估的关键点。

1.1 需要提交的材料

(EC) 1935/2004 号指令规定申请人需提交以下信息, 以开展食品接触用再生塑料的风险评估^[8]: (1) 回收过程, 特别是去污的关键步骤, 并确定回收过程的去污效率; (2) 再生塑料的表征; (3) 再生塑料的预期用途、与食品接触的类型和条件; (4) 质量保证体系信息。

1.2 rPET 中可能存在的污染物

用于食品接触材料及其制品的再生塑料, 主要风险来源于其中的污染物向食品中的潜在迁移。对于 rPET, 污染物及其来源主要包括: (1) 误用导致的污染, 食品 PET 瓶使用后, 消费者可能储存其他化学物 (化妆品、清洁剂等); (2) 含有未经授权的单体和/或添加剂; (3) 来自 PET 材料以外的化学物, 如聚氯乙烯、聚烯烃、聚酰胺等; (4) 回收过程中使用的化学物, 如洗涤剂和碱液; (5) PET 的降解产物, 在回收过程中, 高温处理可以使聚合物链分解成较小的分子, 可能与 PET 中的添加剂或其他吸附的化合物反应生成新的化合物; (6) 吸附在 PET 瓶中的食品残留物, PET 瓶中食品的成分可能被吸附, 造成污染^[9]。考虑 rPET 的污染源有助于规范 rPET 生产原料的回收过程。

1.3 回收过程的去污效率

针对所有潜在的污染, 回收过程必须遵循尽可能减少污染程度的原则, 以保证最终产品不会危害人体健康。EFSA 安全性评估指南建议采用美国 FDA 的“挑战测试” (challenge test)^[10] 试验确定回收过程的去污效率。“挑战测试”主要步骤: 首先将经过前处理的 rPET 薄片浸泡在含有一定浓度的替代污染物溶液中, 在 40 ℃ 下浸泡 14 d 或者 50 ℃ 下浸泡 7 d, 以模拟 rPET 受污染最坏的情况, 检测浸泡后 rPET 薄片残留的替代污染物的浓度。将浸泡过的 PET 薄片经过所测试的工艺处理, 再次检测 rPET 中残留的替代污染物的浓度, 计算去污效率。每种替代污染物的去污效率 = 1 - 工艺处理后残留浓度 / 浸泡后残留浓度。替代污染物通常包括挥发极性有机物、挥发非极性有机物、非挥发极性有机物、非挥发非极性有机物和重金属盐。目前尚未发现 PET 中有重金属盐的迁移, 因此替代污染物不考虑重金属盐。用于测试去污效率的替代污染物见表 1, 替代污染物的最低浓度建议值见表 2。

表 1 用于 PET“挑战测试”的替代污染物

Table 1 Surrogate contaminants for PET challenge test	
物质类型	物质名称
挥发极性有机物	氯仿、氯苯、1,1,1-三氯乙烷、二乙基酮
挥发非极性有机物	甲苯
非挥发极性有机物	二苯甲酮、水杨酸甲酯
非挥发非极性有机物	正二十四烷、林丹、硬脂酸甲酯、苯基环己烷、1-苯基癸烷、2,4,6-三氯苯甲醛

表 2 替代污染物最低浓度建议值

Table 2 Minimum recommended concentration for surrogate contaminants	
污染物	浓度
氯仿	10% (V/V)
甲苯	10% (V/V)
二苯甲酮	1% (V/V)
正二十四烷/林丹	1% (W/W)
己烷/庚烷 (溶剂)	68% (V/V)

1.4 评估的基本原则

评估的基本原则是采用“挑战测试”得到的去污效率, 结合保守个人误用参考污染水平, 计算 rPET 中未知污染物的残留浓度 (C_{res})。根据可接受的暴露水平, 结合不同人群的食物消费量, 计算不同人群可接受的迁移水平, 利用保守迁移预测模型, 推算得出每种类型未知污染物的可接受的残留水平 (C_{mod})。当 C_{res} 不高于 C_{mod} 时, 可认为该回收工艺得到的 rPET 不会对人体健康造成风险。

1.5 关键参数的推导

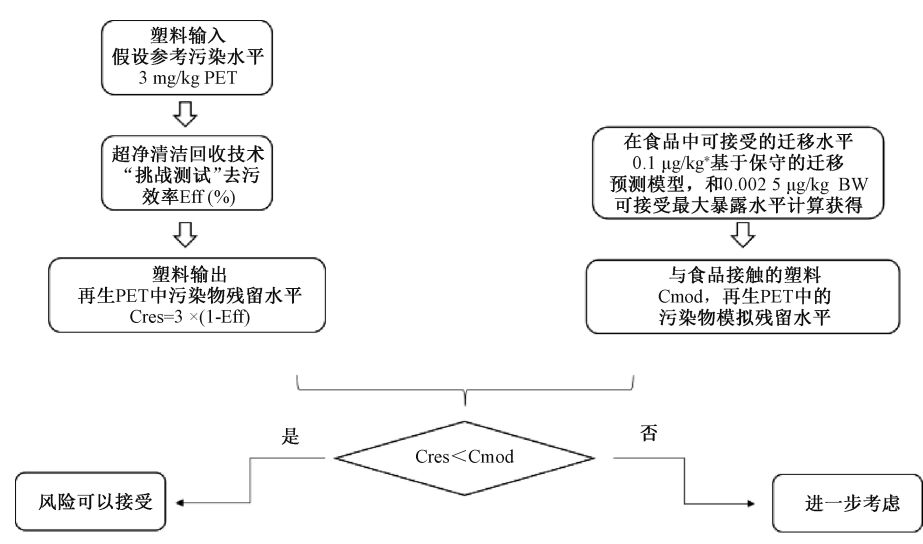
1.5.1 个人误用参考污染水平

欧盟的调查项目 FAIR-CT98-4318 对消费后 PET 瓶中化学物的误用污染水平进行了研究^[11]。

调查结果显示,经过洗涤干燥的 PET 薄片,甲苯和二甲苯的误用污染水平最高,分别为 4 500~6 750 和 2 000~3 000 mg/kg,被误用的比例为 0.03%~0.04%。考虑到大量非误用 PET 瓶的稀释效应以及最高的误用污染水平,即甲苯的污染水平,计算得到回收原料中污染水平为 1.4~2.7 mg/kg,因此,保守假设 PET 回收过程中个人误用参考污染水平为 3 mg/kg。

1.5.2 非食品用途 PET 瓶的比例

PET 瓶消费后,其非食品用途包括用作漱口水、洗涤剂、洗发水、家用清洁产品的容器等。对于这些 PET 瓶,需明确两个问题:一是是否为食品级 PET 材料,根据(EC)282/2008 条例,回收塑料必须来自依据食品接触材料及制品的生产规范生产的塑料^[6];二是非食品用途 PET 瓶的比例,非食品用途的 PET 瓶可能会吸收一部分化学物质,造成健康风险,EFSA 依据实际收集/分拣系统中食品用途 PET 瓶比例的分析结果,建议回收过程中非食品用途 PET 瓶的比例不超过 5%。



注: * 默认情景为婴儿,对于成人和幼儿,可接受的迁移水平分别为 0.75 和 0.15 μg/kg

图 1 评估方案的关键参数之间的关系

Figure 1 Relationship between the key parameters for the evaluation scheme

2 美国 FDA 对 rPET 的风险评估

早在 1991 年,美国环境保护局(Environmental Protection Agency, EPA)就对食品接触用塑料回收利用的三种形式进行了定义,分别为初级回收利用(primary recycling)、二级回收利用(secondary recycling)和三级回收利用(tertiary recycling)。初级回收利用,指回收食品接触材料制造时产生的、未被消费者使用的工业下脚料,以此为原料生产再生塑料;二级回收利用,指回收使用过的塑料包装,通过物理洗涤、研磨、熔融再加工等过程,再次生产塑

1.5.3 可接受的污染物迁移水平

EFSA 采用毒理学关注阈值(threshold of toxicological concern, TTC)的方法评估 rPET 的安全性。TTC 阈值共有 5 个,其中具有遗传毒性警示结构的 TTC 阈值最低,为 0.002 5 μg/kg BW^[12]。对于任何毒性未知的化学物,若假设其具有遗传毒性警示结构,则这种假设不会低估暴露风险,能够最大程度的保护人体健康。

婴儿、幼儿和成人等不同人群基于公斤体重的食物消费量不同,以婴儿为最高,为 150 g/kg BW,基于此值,计算得出不超过 0.002 5 μg/kg BW 的膳食暴露量对应的迁移水平为 0.017 μg/kg。有研究^[13-16]认为,采用公认的扩散模型计算的迁移水平为实际迁移水平的 5~100 倍,EFSA 保守估计取 5 倍,得到污染物的可接受迁移水平为 0.1 μg/kg。采用相同的方法,得出成人和幼儿的可接受迁移水平分别为 0.75 和 0.15 μg/kg。根据迁移预测模型,利用可接受的迁移水平,计算获得相应的 Cmod,具体流程见图 1。

料包装;三级回收利用,指使用后的塑料包装材料,通过化学方法,如解聚、再生、纯化等,得到包装材料单体(或低聚物),将单体再聚合加工得到新的包装材料。

最新修订的美国联邦法规(Code of Federal Regulations, CFR)指出, rPET 可以安全地用于食品接触材料,同时还规定了与食品接触的条件(21CFR177.1630)^[17],以及食品接触材料中使用的化学物的法规阈值(21CFR170.39)^[18],这些均为 rPET 在食品接触材料方面的安全应用做出了规定。

对于再生材料用于生产食品接触材料,美国

FDA 规定申请人需提交的信息:(1)回收过程的完整描述;(2)可证明去除污染物的测试结果;(3)再生塑料的使用说明^[19]。

美国 FDA 在《工业指南:用于食品包装的再生塑料(化学注意事项)》中对制造商回收生产食品包装材料给出了化学方面的建议和指导^[10]。美国 FDA 认为消费后的 PET 经过二级回收或三级回收后,rPET 中的化学污染物残留水平很低,但这些化学污染物可能会迁移到食品中,因此,消费者有暴露于低浓度特定化学污染物的可能性。FDA 制定了再生材料中残留污染物最大可接受水平作为再生材料良好生产规范的基础^[10]。基于 21CFR170.39 食品接触材料中使用添加剂的法规阈值,当来自再生食品接触材料的污染物每日估计摄入量(estimated daily intake,EDI)不超过 1.5 μg/d 时,健康风险可以忽略^[20]。

假设 PET 密度为 1.4 g/cm³,包装厚度为 0.5 mm,质量/表面积为 70 mg/cm²,消费系数(consumption factor, CF)为 0.05,水性、酸性、醇性和脂性的食品分配系数(food-type distribution factor, f_T)均为 1,基于可接受的暴露水平,利用美国 FDA 食品接触材料的暴露评估公式,可推导出 rPET 中污染物的最大可接受残留水平,暴露评估公式为:

$$DC = CF \times \sum_{i=1}^4 (M \times f_T)_i$$
$$EDI = DC \times 3$$

其中,DC 为污染物在膳食中的浓度,mg/kg;CF 为消费系数;M 为迁移水平,mg/kg; i 为四种食品模拟物(水性、酸性、醇性和脂性食品);EDI 为估计的每日膳食摄入量,mg/d;3 表示 FDA 假定体重 60 kg 的人每天食用 3 kg 食物,kg/d。

基于上述公式计算得出,当 rPET 中污染物的残留浓度不超过 220 μg/kg 时(假设污染物 100%迁移到食物中),对人体造成的健康风险可以忽略。但最大可接受残留水平随着 rPET 容器的厚度发生变化,包装越厚,最大可接受水平越低。

FDA 和 EFSA 均推荐采用“挑战测试”获得回收过程的去污效率来评价回收过程的去污能力。

3 BfR 对 rPET 的风险评估

BfR 于 2000 年对 rPET 用于生产食品接触材料做出了建议指导^[21],主要包含三个原则:(1)使用食品级 PET 作为原料生产 rPET,且纯度至少为 99%;(2)采用“挑战测试”评估回收工艺的去污效率,对经过“挑战测试”后的 rPET 进行迁移试验,所有替代污染物的可接受的最大迁移水平均为 10 μg/kg,推荐的替代污染物包括甲苯、氯苯、苯基

环己烷、二苯甲酮、硬脂酸甲酯;(3)建立有效的质量保证措施,如对原料进行气相色谱顶空分析,检测与迁移相关的有机物。

4 ANSES 的 rPET 安全评估

2006 年 11 月,ANSES 发布了 rPET 用于食品接触材料的风险评估指南^[22],认为 rPET 中的污染物迁移水平不超过 1.5 μg/kg 时对消费者的健康风险可以忽略,并建议遵循以下 4 个原则:(1)rPET 食品包装制造商需注明原料的规格及供应商,建立可追溯体系,确保原料的质量;同时,需详细列出包括各个关键技术点(分选、再生、去污等)在内的生产步骤。(2)规范 PET 的收集、分选和再生,并详细说明具体步骤;经洗涤、研磨等工艺生产的 rPET,需保证 PET 粒料中非 PET 成分(金属、聚氯乙烯等)少于 0.05%。(3)回收效率的评估:可通过“挑战测试”评估去污效率,为保证污染物的迁移水平不超过 1.5 μg/kg,回收过程的去污效率不应低于 99%;鉴于苯甲酮的高摩尔质量和低扩散系数,其去污效率需达到 90%以上;ANSES 推荐的替代污染物包括甲苯、苯酚、氯苯、柠檬烯、二苯甲酮。(4)替代污染物的迁移评估:ANSES 建议制造商对经过“挑战测试”后的 rPET 开展迁移试验,并给出具体的试验步骤,同时规定了替代污染物可接受的迁移水平为 1.5 μg/kg;ANSES 采用水和 3% 乙酸这两种食品模拟物,迁移试验条件为 40 ℃、10 d,对经过“挑战测试”后的 rPET 开展了迁移试验,结果表明,去污效率达到 99%的 rPET,替代污染物的迁移水平不会超过 1.5 μg/kg。

其他类型的食品模拟物,可通过去污后 rPET 中污染物的残留量与迁移试验得到的迁移量的比例,确定 rPET 中污染物的最大残留浓度。例如,假设替代污染物含量为 4 mg/kg 的 rPET 在 10% 乙醇模拟物中的迁移水平为 15 μg/kg,根据可接受的最大迁移水平(1.5 μg/kg),推算出可接受的污染物最高浓度为 0.4 mg/kg,因此,在回收过程中必须保证去污后的 rPET 中污染物的残留量不高于 0.4 mg/kg。对于去污效率达到 99%的回收工艺,则意味着需保证去污前的污染物的残留浓度不高于 40 mg/kg。ANSES 对 PET 回收再生过程的总体评估见图 2。

5 不同国家和国际组织对 rPET 风险评估的对比

不同国家和国际组织均需要申请者提交材料,且经过系统的风险评估后才能允许上市;均对回收原料的纯度进行了规定,但各有不同,以 ANSES 最

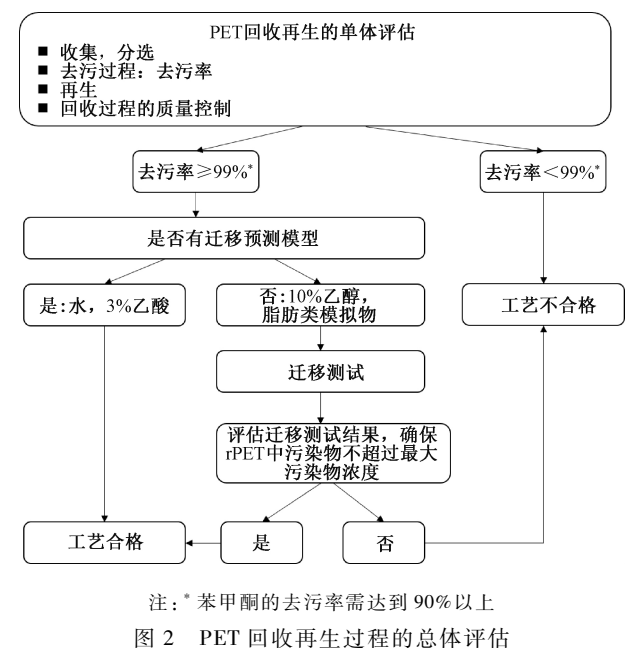


图 2 PET 回收再生过程的总体评估
Figure 2 Overall assessment of the PET recycling process

为严格,要求 PET 粒料中含有少于 0.05% 的 PET 以外的成分;均推荐采用美国 FDA 提出的“挑战测试”来评价去污效率,但可接受的去污效率不同,ANSES 要求最为严格,去污效率不得低于 99%;“挑战测试”所推荐的替代污染物也略有差异,其中 EFSA 与美国 FDA 的替代污染物更为全面,包含多种不同极性/挥发性的化合物;BfR 和 ANSES 要求 rPET 通过“挑战测试”后,还需要进行迁移试验,并规定了可接受的迁移水平,其中 ANSES 规定的可接受迁移水平更低,为 1.5 μg/kg;而 EFSA 和美国 FDA 均基于可接受的最大暴露水平,推导出可接受的最大残留水平,不需要进行迁移测试。

需要指出的是,EFSA 和美国 FDA 确定的可接受暴露水平,均为 TTC 的一个阈值,但是 EFSA 确定的阈值过于严苛,是假定未知迁移物具有遗传毒性警示结构,而 FDA 将阈值设为 1.5 μg/d,该阈值未考虑具有遗传毒性警示结构的致癌物^[23]。BfR 规定的可接受迁移水平(10 μg/kg)是欧洲食品接触材料迁移试验中常用的检测限,而非基于风险评估的结果^[24]。ANSES 确定的可接受迁移水平(1.5 μg/kg)是基于和美国 FDA 相同的可接受暴露水平(1.5 μg/d),假定每天摄入 1 kg 食物推算的。

6 小结

PET 回收、再生用于食品接触材料涉及垃圾分类回收等多个环节。许多国家在完善垃圾分类回收的基础上,建立了 rPET 用于食品接触材料的安全性评估体系。目前,我国正在大力推进垃圾分类管理,借鉴国外先进经验,建立 rPET 材料的安全性

评估体系和适用于我国国情的回收材料管理模式,是我国食品接触材料安全性评估和风险管理未来的重中之重。当前,首要任务是调研我国食品接触用 PET 瓶的回收状况,在有充分、足够数据的基础上,获得我国 rPET 材料的保守误用水平,确定可接受的非食品用途 rPET 的比例和可接受的最大暴露水平,建立系统的回收材料评估体系。

参考文献

[1] WELLE F. Twenty years of PET bottle to bottle recycling-an overview[J].Resources, Conservation and Recycling,2011,55(11):865-875.

[2] 李瑞芳. PET 瓶回收再生技术进展[J].广东化工,2009,36(7):302-305.

[3] BENAVIDES P, DUNN J, HAN J, et al. Exploring comparative energy and environmental benefits of virgin, recycled, and bio-derived PET bottles[J].ACS Sustainable Chem Eng,2018,6(8):9725-9733.

[4] SCHWABL P,LIEBMAN B, KÖPPEL S, et al. Assessment of microplastic concentrations in human stool-preliminary results of a prospective study[R]. UEG Week 2018;Vienna,2018.

[5] 朱莹,曹森,罗景阳,等. 微塑料的环境影响行为及在我国的分布状况[J].环境科学研究,2019,32(9):1437-1447.

[6] European Commission. Commission Regulation (EC) No 282/2008 of 27 March 2008 on recycled plastic materials and articles intended to come into contact with foods and amending Regulation (EC) No 2023/2006 [J]. Official Journal of the European Union,2008,28(3):9-18.

[7] European Union.Food contact materials regulation (EC) 1935/2004 European implementation assessment study[R].2016.

[8] EFSA.Guidelines on submission of a dossier for safety evaluation by the EFSA of a recycling process to produce recycled plastics intended to be used for manufacture of materials and articles in contact with food [J]. The EFSA Journal,2008,717: 1-12.

[9] EFSA. Scientific Opinion on the criteria to be used for safety evaluation of a mechanical recycling process to produce recycled PET intended to be used for manufacture of materials and articles in contact with food[J]. EFSA Journal,2011,9(7):1-25.

[10] US FDA.Guidance for industry: use of recycled plastics in food packaging (chemistry considerations) [EB/OL].(2018-09-20) [2019-08-02]. <https://www.fda.gov/regulatory-information/search-fda-guidance-documents/guidance-industry-use-recycled-plastics-food-packaging-chemistry-considerations>.

[11] European Commission. Guidance and criteria for safe recycling of post consumer PET into new food packaging application[R]. European Commission,2015.

[12] EFSA,WHO. Review of the threshold of toxicological concern (TTC) approach and development of new TTC decision tree[J]. EFSA Supporting Publication, 2016: EN-1006, 50.

[13] European Union JRC. Applicability of generally recognised diffusion models for the estimation of specific migration in support of EU directive 2002/72/EC [R]. JRC Scientific and Technical Report,2010.