

リサイクルPETの
飲料ボトル等への利用に係る
食品健康影響評価資料

目 次

1 .	開発の経緯	1
2 .	外国における状況	3
3 .	品質に関する試験成績	
	(1) D M T	5
	(2) T P A	5
	(3) P E T 樹脂	6
	(4) 規格試験結果	7
4 .	リサイクルプラスチックの食品用途に関する F D A の考え方	8
5 .	F D A における審査結果 (N O L)	1 3
6 .	代理汚染物質除去試験の成績	
	方法	1 4
	残存する代理汚染物質の分析結果	1 5
	代理汚染物質除去試験結果についての考察	1 7
7 .	安全性に関する試験成績	
	(1) 変異原性試験	1 8
	(2) 内分泌攪乱性試験	1 9
8 .	まとめ	2 0
添付資料 1 - 1	帝人法 BtoB 概略	20-2
添付資料 3 - 1	告示 3 7 0 号の分析試験成績書	2 1
添付資料 3 - 2	F D A § 177.1630 の分析試験成績書	2 2
添付資料 4 - 1	F D A ガイドライン	2 3
添付資料 4 - 2	Forrest L. Bayer 研究報告	3 1
添付資料 4 - 3	Roland Franz et al, 研究報告	4 1
添付資料 4 - 4	ILSI Europe ガイドライン	4 7
添付資料 4 - 5	BgVV ガイドライン	6 8
添付資料 4 - 6	平成 1 2 年度厚生科学研究報告書	7 3
添付資料 4 - 7	F D A メモランダム	9 1
添付資料 5 - 1	帝人プロセスに対する F D A の N O L	9 7
添付資料 6 - 1	代理汚染物質除去試験結果 (フレーク、D M T ・材質試験)	9 8
添付資料 6 - 2	代理汚染物質除去試験結果 (T P A ・材質試験)	1 1 3
添付資料 6 - 3	代理汚染物質除去試験結果 (P E T 樹脂 ・材質試験)	1 2 2
添付資料 6 - 4	代理汚染物質除去試験結果 (P E T ボトル ・材質試験)	1 2 9
添付資料 6 - 5	代理汚染物質除去試験結果 (溶出試験)	1 3 6
添付資料 6 - 6	代理汚染物質除去試験 ・ 工程別除去率	1 4 4
添付資料 6 - 7	各種身近な物質の化学的性質	1 4 5
添付資料 6 - 8	リサイクル工程での混入物質除去フロー	1 4 6
添付資料 7 - 1	細菌を用いる復帰突然変異試験報告書	1 4 7
添付資料 7 - 2	内分泌攪乱性試験報告書 (Recombinant yeast screen for oestrogenic activity)	1 7 0

1. 開発の経緯

容器包装廃棄物の分別収集、再商品化を促進するため、1995年6月に容器包装リサイクル法(容器包装に係る分別収集及び再商品化の促進等に関する法律)が制定され、1997年4月よりPETボトルとガラスびんについて適用された。PETボトルのリサイクルは、本法律施行後、一般廃棄物の減量化と資源の有効利用促進を図る循環型社会の構築に向けた全国的な取り組みとなり、着実に進んでいる。PETボトルリサイクル推進協議会によれば、PETボトルの市町村による回収率はここ数年は年々急伸し、2002年度の市町村による回収率は45.6%に達している。また同時にPETボトルの分別収集を実施している市町村も2,747(2003年3月末)となり、全国市町村の84.9%まで増加している。

わが国で初めてPETボトルが使用されたのは、1977年しょうゆ用に使用されたのが最初である。その後、開栓しても再栓性(リキャップ性)があり、安全で衛生的 軽くて持ち運びや取り扱いが便利 透明で中身が見えて安心でき、外観も美しい 落としても割れない といった容器としての優れた特長と価値を有していることより、1982年には清涼飲料、1985年にはアルコール飲料に使用され、またたく間に各種用途に使用され、現在でも需要の伸びが続いている。わが国のPETボトル用樹脂の生産量は2002年度には44.6万トンにも達し、そのうち容器包装リサイクル法によりPETボトルとして分別収集される対象である指定表示製品(清涼飲料、しょうゆ、酒類)の生産量は41.3万トン、回収量は18.8万トンにも達している。

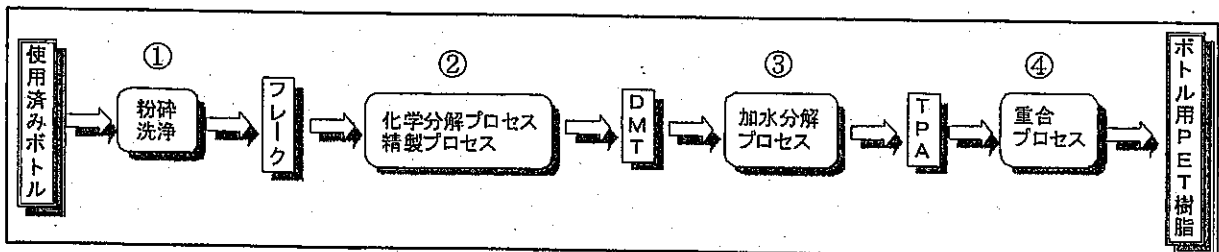
PETボトルからリサイクルされた再生樹脂の現在の利用用途は、大部分が繊維製品と卵パック等のシート製品であり、2002年の調査結果によると繊維用が52%、シート用が41%、成形品用が5%、その他が2%となっている。このようにPETボトルのリサイクルは極めて順調ではあるが、繊維製品やシートなどに再生された製品のほとんどは、使用された後はゴミとして廃棄されており、一度きりのリサイクルであった。完全循環型のリサイクルをめざすには、回収されたPETボトルは再びPETボトルに戻すシステムの構築が必要であるが、従来のマテリアルリサイクルの手法では微小異物が除けないことなど外観上の問題等より今までは実現されていなかった。このため、完全循環型社会を求める関係省庁や、再生樹脂の出口の安定化ひいてはリサイクルシステムを将来に互って安定化させたい業界団体より、回収されたPETボトルを再びPETボトルに戻す「ボトルt o ボトル」への期待が高まっていた。

帝人グループでは、このような社会からの要請を受け、従来のマテリアルリサイクルとは全く違う化学分解法という手法により、この「ボトルt o ボトル」を実現させるべく研究開発に取り組み、現在流通されている石油を出発原料として用いて製造されたPETボトル(石油由来品)と外観や品質が全く同等のPET

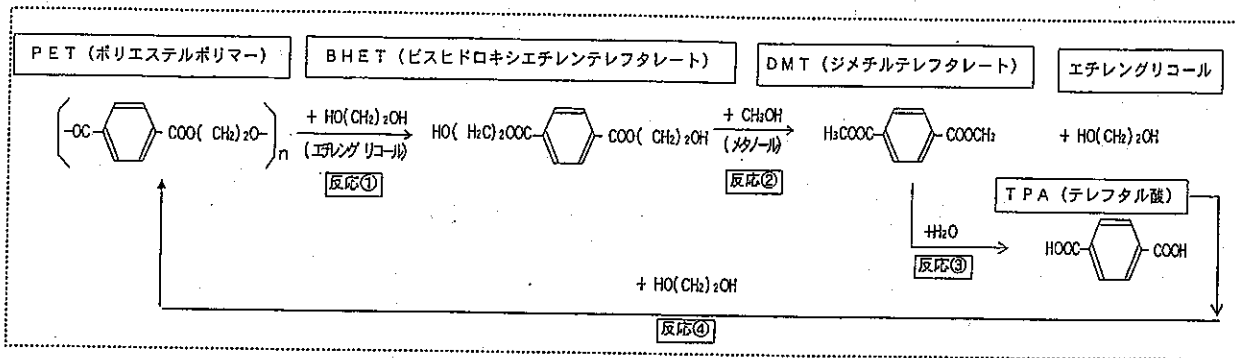
ボトルに戻す技術を確立し事業化した。これにより日本で初めてPETボトルからPETボトルに戻す完全循環型リサイクルが実現することになる。

帝人グループでは、1962年より自社で発生するポリエステル繊維の工程内で発生する繊維屑をメタノール分解法によりリサイクルしDMT（ジメチルテレフタレート）に再利用してきた。さらに1971年からは、グリコール分解しさらにメタノールでエステル交換してDMTに再利用する方法に転換し、松山工場内に年産12,000トンの工場を建設して自社工程内繊維屑と北陸地区で発生した繊維屑のリサイクルを行ってきた。今回さらにこの方法を進化させ、種々不純物を完全に除去し一般廃棄物からでも石油由来の原料と同等以上の純度まで精製された原料に戻す技術を確立し、2002年4月より容器包装リサイクル法で回収されたPETボトルを繊維用ポリエステル原料であるDMTに変換するリサイクル事業を開始した。さらに回収能力を3万トンから6.2万トンに増強し、得られたDMTを加水分解反応によりTPA（テレフタル酸）とし、続いて重合してPETボトル用樹脂を作る工場を新たに建設し、2003年7月より試運転に入っている。今後、清涼飲料・しょう油・酒類のメーカー側での使用前評価が終了する2004年1月以降に本格的な販売に入る予定である。

帝人グループのリサイクル工程の概要を下図に示す。①市町村等が回収した使用済みPETボトルを主原料として受け入れ、粉碎および洗浄をしてフレーク（破砕物）とする。②そのフレークは続いて化学分解プロセスおよび精製プロセスにより精製DMTとする。③DMTはさらに加水分解プロセスにてTPAに変換し、④得られたTPAは通常のPET樹脂を作る方法と同じ方法でEG（エチレングリコール）と重合反応させ、ボトル用PET樹脂を製造する。製造されたPET樹脂は、石油から作られた従来のPET樹脂と同様、ボトル成形メーカーに納入し、ここでPETボトルに成形され、中味が充填された後市場に出回ることになる。



帝人プロセスは下図の通り4段階の反応からなる。すなわち①PETをEGで分解してBHET（ビスヒドロキシエチレンテレフタレート）とする反応、②このBHETをエステル交換反応によりDMTとする反応、③DMTを加水分解してTPAとする反応、④TPAをEGと反応させてPET樹脂を再生する反応である。ここで原料として使用されるPETは、飲料ボトルやしょう油ボトルの使用済みPETボトル等、食品用途用に作られたPETボトルやPET樹脂のみとしている。

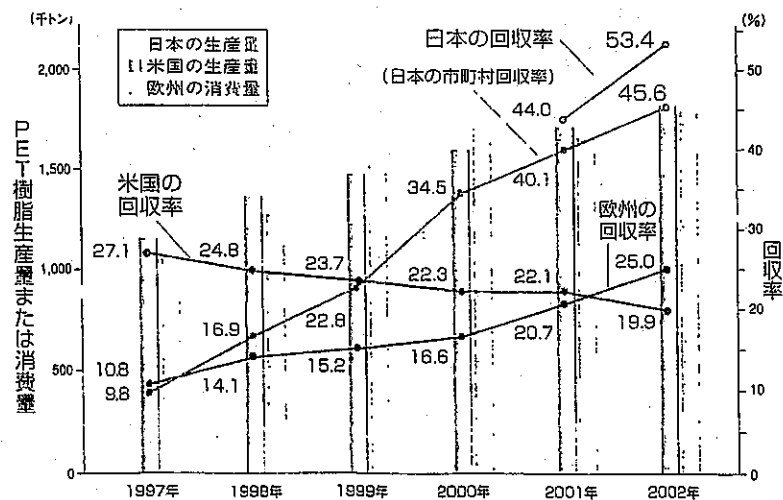


本資料は、上述の帝人グループの化学分解法によるリサイクルPET樹脂の安全性に関する試験成績等を取りまとめ、このリサイクルPET樹脂を日本国内において食品用の容器包装に使用した場合に安全性に問題がないかどうかを検討するための資料として取りまとめたものである。

2. 外国における状況

米国、欧州と日本のPETボトル需要量および回収率の推移を下図に示す。米国では2002年の需要量は180万トンにも達しており、そのうち19.9%が回収されている。一方欧州でも需要は約180万トン、25.0%が回収されている（出展：PETボトルリサイクル推進協議会『PETボトルリサイクル年次報告書（2003年度版）』）。

日米欧のPETボトルリサイクル状況比較



(出所) ○日本=PETボトル協議会 ○米国=NAPCOR資料 ○欧州=PETCORE資料

欧米では回収されたボトルは大部分が物理的再生法（マテリアルリサイクル）により、主として繊維製品に再生利用されている。欧州では60~65%が繊維用に食品用には6%以下、一方米国では繊維用が60~70%で食品用は12%といわれて

いる。

食品容器に再生利用されている実例としては、マテリアルリサイクルにより再生されたPETがオーストラリア、ベルギー、スウェーデン、スイス、米国で使用されているとの報告がある。1989年にオーストラリアで初めて実用化され、1997年からスイスで、1998年秋よりベルギー、スウェーデンで実施されたが、それらは再生PET樹脂を中間層とし、表層が石油由来品の未使用PET樹脂である3層構造のPETボトルであった。これらは米国のContinental PET Technologies社の製造技術であり、衛生面に関しては1993年には米国FDAより食品接触容器用途として許容できるとのオピニオンレター（No Objection Letter；NOL（後述））を取得している。

その後、これら多層構造のPETボトルは、コスト面で有利な直接接触の単層ボトル（メカニカルリサイクル）へと転換しつつある。メカニカルリサイクルとは、使用済みPETボトルの一般的な物理的再生法のうち、さらに純度を向上させて食品に直接接触する容器の原料とするために、物理・化学的な工程を付加したものである。

1994年には、ドイツのSchmalbach - Lubeca AG社が世界ではじめてメカニカルリサイクルによって再生されたPET樹脂を使用して食品用PETボトルを成形することに成功、食品に直接接触する容器の用途としてFDAのNOLを得ており、その後これまでに12社が申請して既にFDAのNOLを取得している。Schmalbach - Lubeca AG社はこの再生PETを“Supercycle”と名付けて、米国ミシガン州で年産2万tの商業生産に入った。続いて1998年にはフランスのBeauneに年産6,000tのプラントをスタートさせており、現在2万tまで生産能力を引き上げている。米国では現在このメカニカルリサイクルPET再生樹脂を製造するメーカーが7社にのぼっており、食品グレードの再生樹脂生産能力は6.2~9.9万トン（出展によって差があるが）とみられる。また欧州では6.0~6.5万トンといわれている。

化学分解法によるPETボトルの再生は、米国で再生品利用の優遇税制下で直接接触の飲料用ボトルの利用例が存在していた。飲料ボトルへの利用は1991年からイーストマンケミカル社、アメリカンヘキスト社がメタノリシス法で分解して得られたジメチルテレフタレート（DMT）およびエチレングリコール（EG）を原料とする再生原料樹脂を供給して、飲料ボトルに使用していた実績がある。このような化学分解法のプロセスは世界各国からFDAに申請されており、現時点では帝人も含めて13社17件のNOLが出されている。但し、現在欧米では、コストの面から化学分解法よりメカニカルリサイクルが主流となっている。

3. 品質に関する試験成績

帝人グループの化学分解プロセスは、前述の通り既に2002年より容器包装リサイクル法のもと回収されたPETボトルを主原料に、繊維用ポリエステル原料であるDMTに戻す事業を開始している。DMT製造までのプロセスは、「ボトルtoボトル」のための能力増強を2003年3月には終えて既に運転に入っている。またDMTから最終的にボトル用PET樹脂を作るまでの工程は2003年7月より試運転に入っている。

現時点までに得られた製造物の品質を、石油出発の原料や樹脂の品質とともに以下に詳述する。

(1) DMT

DMTの通常工程管理項目の月別測定平均値を石油出発品と比較して下表に示す。いずれの項目についても、リサイクルで得られたDMT品質は石油由来品のDMTの規格値の範囲内であり、品質は石油出発品と同等であった。

	4月	5月	6月	7月	8月
外観	白色ル-ク状	白色ル-ク状	白色ル-ク状	白色ル-ク状	白色ル-ク状
凝固点 ()	140.64	140.64	140.63	140.63	140.64
酸価 (KOH mg/g)	0.0021	0.0026	0.0033	0.0034	0.0045
溶融色 (Ho(APHA))	10	10	10	10	10
硫酸化灰分 (wt%)	0.001	0.002	0.002	0.002	0.003
鉄分 (ppm)	0.09	0.07	0.09	0.13	0.12
純度 (%)	99.996	99.996	99.992	99.994	99.995

	9月	10月	平均	(比較) 石油由来品
外観	白色ル-ク状	白色ル-ク状	白色ル-ク状	白色ル-ク状
凝固点 ()	140.64	140.64	140.64	140.6 以上
酸価 (KOH mg/g)	0.0044	0.0043	0.0035	0.045 以下
溶融色 (Ho(APHA))	10	10	10	50 以下
硫酸化灰分 (wt%)	0	0.004	0.002	0.01 以下
鉄分 (ppm)	0.15	0.10	0.11	1 以下
純度 (%)	99.994	99.994	99.994	99.98 以上

(2) TPA

代表的な3ロットを選び、各種品質を測定した結果を下表にまとめた。いずれの項目においても、リサイクル品と、現在PET樹脂の原料として使用している

石油由来品とで差異は見られなかった。

【品質管理項目】

	リサイクル品	リサイクル品	リサイクル品	(比較) 石油由来品
外観	白色粉末	白色粉末	白色粉末	白色粉末
酸価 (KOH mg/g)	675	674	674	675 ± 2
灰分 (ppm)	< 0.2	< 0.2	< 0.2	5 以下
4-CBA (ppm)(*)	< 2	< 2	3	20 以下

(*)4-CBA ; 4 - カルボニル安息香酸

(3) PET樹脂

代表的な3ロットを選び、各種品質を測定した結果を下表にまとめた。いずれの項目においてもリサイクル品と石油由来品とで差異は見られなかった。

【品質管理項目】

	リサイクル品	リサイクル品	リサイクル品	(比較) 石油由来品
固有粘度(dL/g)	0.750	0.750	0.754	0.75 ± 0.02
ジエチレングリコール含有量(wt%)	1.39	1.24	1.28	1.3 ± 0.2
色相(Col-b 値)	0.2	0.3	0.3	0 ± 2
アセトアルデヒド含有量(ppm)	1.1	1.1	1.4	2 以下

【参考項目】

	リサイクル品	リサイクル品	リサイクル品	(比較) 石油由来品	
COOH 末端濃度(eq/T)	17.8	15.2	14.6	12 ~ 20	
オリゴマー類 (wt%)	4 量体以上	0.02	0.03	0.03	0.10 以下
	3 量体	0.26	0.28	0.28	0.36 以下
	2 量体	0	0	0	0.01 以下
モノマー類(1) (ppm)	TPA	1	3	1	3 以下
	MHET	6	7	9	14 以下
	BHET	45	42	29	62 以下

1 TPA ; テレフタル酸 , MHET ; モノヒドロキシエチレンテレフタレート
BHET ; ビスヒドロキシエチレンテレフタレート

マテリアルリサイクル(物理的再生法)の場合は、粉碎・洗浄して必要に応じて溶融押出してペレット化するため、リサイクルされた再生樹脂は分子量(PETの場合は固有粘度の測定で代用)の低下が避けられないが、帝人プロセスは化学分解法で原料に戻して再重合させるため、分子量は石油由来品と同一とすることができる。

その他の品質についてもリサイクル品と石油由来のものとの差がない。以上の

分析試験項目	規格(*)	結果
水抽出物 (250 ° F × 2hr)	0.02mg/in ² 以下	0.01mg/in ² 以下
水抽出物 (212 ° F × 2hr)	0.2mg/in ² 以下	0.01mg/in ² 以下
ヘプタン抽出物 (150 ° F × 2hr)	0.02mg/in ² 以下	0.01mg/in ² 以下
50%エタノール抽出物 (120 ° F × 24hr)	0.2mg/in ² 以下	0.01mg/in ² 以下
95%エタノール抽出物 (120 ° F × 24hr)	0.005mg/in ² 以下	0.005mg/in ² 以下

(*)最も厳しいもの

(財)日本食品分析センターにて試験実施

21CFR § 177.1630 「ポリエチレンテレフタレート」によった。抽出方法：浸漬溶出法

4 . リサイクルプラスチックの食品用途に関する F D A の考え方

米国では、食品に接触する容器包装については食品、医薬品、化粧品法により規制されており、409章に適合することが基本的な条件である。再生されたプラスチック容器包装に使用する場合も同様であり、Code of Federal Regulations (CFR) 21 § 177 および 174.5 に規定されているポジティブリストと規格基準に適合し、かつ 174.5(a) の不純物の規定を満足しなければならない。

この基本的な法規制を再生プラスチックに適用するために、F D A は 1992 年 5 月に『食品包装に再生プラスチックを使用する際に考慮すべき課題：化学的考察』と題する、事業者のためのガイドラインを発表し、ひとつの方法論と判断基準を提案した (添付資料 4 - 1)。

この中で F D A は、物理的、化学的リサイクリングは材料を効果的に滅菌できる条件を含んでいるので微生物学的な汚染物質による暴露を懸念する必要はないとしているが、消費者の誤用や乱用で、例えば殺虫剤や自動車用化学品を貯蔵したことのあるプラスチック製容器または包装がリサイクルされ、それらの汚染物質がリサイクリング工程を通して残存し、それに接触した食品へ移行する可能性を懸念し、汚染物質を除去する能力は立証されるべきとしている。

F D A は、再生プラスチックの承認については、当該再生工程や原料について所定の資料、試験データを F D A に提出して見解を聞くことができる制度としている。申請時の窓口は、再生プラスチックのガイダンスを設定した米国 F D A の Center of Food Safety and Applied Nutrition (CFSAN), Office of Premarket Approval (OPA), Chemistry Review Branch であり、申請者は以下の資料と試験データを提出しなければならない。

- 1) 再生工程の完全なる説明書
- 2) 再生工程が汚染物質を除去し得ることを示すために実施された試験の結果

3) そのプラスチックの使用条件を提案する説明書

FDAは、これに対して審査し、安全と判断すれば個別に差し支えないという返事（オピニオンレター、No Objection Letter；NOL）で回答している。発行されたオピニオンレターのリストはFDAのホームページ上に掲載され、公開されている。現時点で83件のオピニオンレターが掲載されている。

申請者が提出する資料のうち（2）については、再生プラスチックに含まれる可能性のある化学物質は数万種類も存在するといわれるなかで、それらの全てを確認することは不可能であるが、FDAは化学物質の性質を分類して各々のカテゴリーから代表的な物質を『代理汚染物質』として選択、その数種類を組み合わせたもので原料を故意に汚染させた後再生工程で処理して、その除去性を調べる試験法を開発した。模擬的に汚染させたプラスチックを作製し、申請する再生工程で洗浄・精製等の処理をした後、製品中の代理汚染物質の残存量を測定することで、除去能力を検証するものであり、代理汚染物質の選択基準や汚染濃度などのついて上述のガイドラインで詳しく述べている。それによると代理汚染物質は、消費者が受け入れられる一般的な材料であるべきであり、揮発性で無極性の有機物、揮発性で極性のある有機物、不揮発性で無極性の有機物、不揮発性で極性のある有機物を含むものとする。ガイドラインの中でFDAは、そのような材料の例としてそれぞれトルエン（揮発性無極性）、クロロホルム（揮発性極性）、リンダン（不揮発性無極性）、ダイアジノン（不揮発性極性）などを例示しており、さらにジナトリウムモノメチルアークソネートのような塩についても注目すべき諸物性の範囲を完備しているとして推奨している。なお、実際に有毒な物質を使用することが適当でない場合には、例えばリンダンの代わりに酢酸ビタミンA、ダイアジノンの代わりにベンゾフェノンといった代替物質も推奨している。ただしこれは固定的なものではなく、さらに広範囲の化学物質から選択の幅を広げられるよう考慮し、実際に代理汚染物質を選択するに当たっては、FDAと相談してから実施するよう勧めている。

この代理汚染物質除去試験については、FDAのほかにも欧州のガイドラインに採用されており、さらに欧米の研究者の研究報告書などでも取り上げられている。

米国コカコーラ社のForrest L. Bayer博士は、リサイクルPETに関するFDAのガイドラインについて、わかりやすく解説しており（添付資料4-2）その中で種々リサイクリングプロセスで使用された代理汚染物質についても触れている。

また欧州でもFraunhofer-InstituteのRoland Franz博士が、1998年に発表したレポート『Recycling of Post Consumer Poly(ethylene terephthalate) for Direct Food Contact Application – a Feasibility Study Using a Simplified Challenge Test』のなかで、同様な代理汚染物質除去試験について報告している（添付資料4-3）。

欧州にはEU指令の原案に相当する内容と言われているガイドラインが存在しており、1998年に国際生命科学研究所(ILSI)の名で『Recycling of Plastics for Food Contact Use(食品包装材のリサイクルに関するガイドライン)』として発表されているが、その中でも代理汚染物質除去試験を規定しており、代理汚染物質として種々の化学物質が推奨されている(添付資料4-4)。

ドイツではドイツ連邦消費者健康保護・獣医薬研究所(Bundesinstitut für Gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin [BgVV])が物理的再生工程の推奨基準を告示しており、その中でも推奨する代理汚染物質を記載している(添付資料4-5)。

日本国内では平成12年度の厚生科学研究『食品包装等関連化学物質の安全性に関する調査研究』のなかで、実際に種々のリサイクル手法についてこの代理汚染物質除去試験を実施した結果を報告している。それぞれのレポートやガイドラインで紹介されている代理汚染物質の種類を下表にまとめた。

	FDA ガイドライン (1992)	F. L. Bayer (1997)	R. Franz (1998)
揮発性極性	クロロホルム	トリクロロエタン	トリクロロエタン クロロベンゼン クロロホルム
揮発性無極性	トルエン	トルエン	トルエン
不揮発性極性	ベンゾフェノン ダイアジノン	ベンゾフェノン	ベンゾフェノン オクタデカノール
不揮発性無極性	リンダン 酢酸ビタミンA	スクアレン エイコサン フェニルデカン	テトラコサン リンダン ステアリン酸メチル フェニルシクロヘキサ ン
有機金属化合物	ジナトリウムモノメ チルアースネート	ステアリン酸亜鉛 エチルヘキサン酸銅 ()	

	ILSI ガイドライン (1998)	平成 12 年度厚生科 学研究報告書	BgVV 推奨基準
揮発性極性	トリクロロエタン	トリクロロエタン クロロベンゼン	クロロベンゼン
揮発性無極性	トルエン クロロベンゼン	トルエン	トルエン
不揮発性極性	ベンゾフェノン	ベンゾフェノン	ベンゾフェノン
不揮発性無極性	フェニルシクロヘキ サン	フェニルシクロヘキ サン ステアリン酸メチル	フェニルシクロヘキ サン ステアリン酸メチル
有機金属化合物	ステアリン酸メチル パルミチン酸メチル		

FDAでは、上述のガイドラインの中でこれらの代理汚染物質を汚染させる方法や推奨される汚染濃度についても言及している。代理汚染物質をプラスチックに汚染させる方法としては、プラスチック容器に代理汚染物質を充填させるか、リサイクルングプロセスで実際に使用される形態に粉砕したプラスチックを代理汚染物質に浸漬するとしているが、化学的再生法については、解重合された材料に汚染物質をスパイクする方法でもよいとしている。汚染濃度については、実際に起こりうる最悪の汚染よりも十分に過剰な量でなければならないとしており、化学的再生法については解重合された樹脂の重量で 0.1% (1,000ppm) が、各汚染物質のスパイクレベルで合理的に最悪の場合を想定するレベルとして推奨されている。なお前述のBgVVのガイドラインでは再生PETについては初期濃度を 500~1,000ppm の範囲で十分であるとしている。

本試験実施時の安全性の判断基準については、閾値規制を適用している。FDAは1993年に『食品接触物品に使用される物質に対する閾値』の規制、即ち1日に摂取する食事の中の当該化学物質の平均濃度 (Dietary Concentration; DC) が 1ppb を越えなければ、毒性データがなくとも安全と見なした。この閾値規制案はパブリックコメントを経て1995年には閾値を 0.5ppb とする修正の上で 21 CFR § 170.39 として制定され、交付されている。

上述のガイドラインの中でFDAは、この閾値を活用し、製品中に残留する代理汚染物質が 220ppb (ガイドラインでは閾値が 1ppb の時のままであるため 430ppb と記載されている) 以下であれば食事の中の汚染物質濃度 0.5ppb 以下を達成できると計算している。ガイドラインに示された計算例を以下に示す (注: 閾値は 0.5ppb に修正して再計算している)。

『PETボトルの場合について、密度を 1.4g/cm^3 , 容器の壁の仮定厚みを 0.5mm (20mils) とすると、内容物と接触する表面積の比率は $70\text{mg/cm}^2 (460\text{mg/inch}^2)$ となる。さらに次の仮定を設定して計算する。1平方インチあたり 10g の食品が接

触していること、そして再生のPETボトルの消費係数 (Consumption Factor; CF) を 0.05、食品分類の分配係数 (f) は 1.0 とする (一般にPETの水性食品係数 f は 0.97)。

食事中濃度と (DC) と消費係数 (CF)、分配係数 (f) および包装から食品への移行レベルの関係式は

$$\text{食事中濃度 (DC)} = CF \cdot \langle M \rangle = CF \cdot \sum_{i=1}^4 (M \cdot f_i)$$

ここで、Mは食品擬似溶媒への溶出量 (濃度) であり、i は 4 種類の食品分類 (水性、酸性、アルコール性、油性) を表している。

前述のパラメーター (係数) を使用して計算すると

$$0.05 \text{ppb DC} = 0.05 \langle M \rangle = 0.05 \langle M \rangle (1.0)$$

$$\begin{aligned} \text{そして、} M &= (0.5 \times 10^{-9} \text{g の汚染物質/g 食品}) \div (0.05) \\ &= 1 \times 10^{-8} \text{g の汚染物質/1g の食品} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{さらに、} &(460 \times 10^{-3} \text{g の包装/in}^2) \div (10 \text{g の食品/in}^2) \\ &= 0.046 \text{g の包装/1g の食品} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= 1 \times 10^{-8} \text{g の汚染物質/1g の食品} \div 0.046 \text{g の包装/1g の食品} \\ &= 2.2 \times 10^{-7} \text{g の汚染物質/1g の包装} \end{aligned}$$

となり、包装材料中の汚染物質の最大許容量は 220 μg/kg (ppb) となる。言い換えれば、リサイクル材料から製造されたPETボトル中に 220ppb の汚染物質が存在し、さらにそれが 100% 食品中に移行したと仮定 (PETのような高いバリア性の材料の室温用途としては慎重すぎる) すると、食事中の汚染濃度は 0.5ppb となるということである。』

なお、ここで使用している消費係数 (Consumption Factor; CF) とは全食事に占めるその容器包装の寄与率であり、FDAではリサイクルPETのCFは 0.05 としている (石油出発のPETについても同値)。CFについては日本国内ではポリオレフィン等衛生協議会が 2002 年に調査を実施しており、それによるとPETのCFは 0.14 と多少FDAに比べて高めの値となっている。この数値を用いて食事中濃度 0.5ppb となる材質中濃度を計算すると 78ppb となる。

ここで、FDAのいう食事中濃度 0.5ppb という閾値は溶出試験における溶出量のことではないことに注意する必要がある。食事中濃度の定義は上述のガイドラインに示された式 (DC = CF × <M>) で明らかのように、溶出量に消費係数をかけあわせたものである。すなわち食事中濃度 0.5ppb 以下を満足させる溶出量は、FDAが採用する消費係数 0.05 を使用すると、<M> = DC ÷ CF = 0.5 ÷ 0.05 で 10ppb である (欧州ではこの閾値則はないが、前述のILSIのガイドラインやドイツ BgVV のガイドラインでも同様に 10ppb を許容限界としている)。

なお日本国内で調査された消費係数 0.14 を使用すると 3.5ppb となる) すな

わち、F D A 閾値規格を満足する代理汚染物質残存量は、材質試験では 220ppb 以下（ポリ衛協の消費係数を用いると 78ppb）、溶出試験では 10ppb 以下（ポリ衛協の消費係数を用いると 3.5ppb）となるわけであり、F D A に提出する「再生工程が汚染物質を除去し得ることを示すために実施された試験の結果」については、この代理汚染物質試験における代理汚染物質の残存量がこれらの数値以下となっていることを示すことが求められる。

なお、F D A はガイドラインを公示してから、実際に多数の申請の審査に適用し、さらに技術的な改善やデータの拡充もあり、安全性が確認された事項について簡略化を図っている。F D A の Division of Food Contact Substance Notification Review, Chemistry Group 1 は、2001年6月に申請代理人である Keller & Heckman 法律事務所の間合せに対して、化学的再生工程に関する今後の処理方針を書簡で回答している（添付資料4 - 6）。この中でF D A は、メタノリシス、グリコリシスによる第三次再生法、即ちケミカルリサイクルは食品接触用途に適した純度で最終ポリマーを作ることができると結論され、今後は代理汚染物質による試験は必要がなく、また個別にN O L を発行する必要もないと考えていることを明らかにしている。

5 . F D A における審査結果（N O L）

帝人プロセスについては、同社によって2001年11月にF D A への申請代理人である Keller & Heckman 法律事務所を通じて、F D A にプロセス詳細等を提出し、N O L の申請が行われ、同年12月に、食品接触用途用として許容しうるリサイクルP E T を製造する（will produce recycled PET that is acceptable for use in contact will food）との見解を書面で取得している。このオピニオンレターの全文を添付資料5 - 1に示す。なお、このN O L（オピニオンレター）はF D A のホームページ（<http://www.cfsan.fda.gov/~dms/opa.cg3b.html>）でも確認することができる。

6. 代理汚染物質除去試験の成績

帝人プロセスについて、前項のF D Aのガイドラインを主として参照し、代理汚染物質除去試験を実施した。

方法

a. 代理汚染物質の選択

本試験で選択した代理汚染物質と回収P E Tへの目標添加量を下表に示す（これらの代理汚染物質は、業界団体であるP E Tボトルリサイクル推進協議会の推奨によって選択したものであるが、前述のKeller & Heckmanへも事前の意見聴取を行い、適当であることが確認されている）。

	代理汚染物質	回収P E Tへの目標添加量
揮発性・極性	クロロベンゼン	1 0 0 0 p p m
	トリクロロエタン	1 0 0 0 p p m
揮発性・無極性	トルエン	1 0 0 0 p p m
不揮発性・極性	ベンゾフェノン	1 0 0 0 p p m
不揮発性・無極性	フェニルシクロヘキサン	1 0 0 0 p p m
有機金属化合物	ステアリン酸亜鉛	1 0 0 0 p p m
官能試験物質	トリクロロアニソール	1 0 0 p p m
	モーターオイル	1 0 0 p p m

なお、官能試験物質については、F D Aガイドラインでは特に規定されていないが、これらの物質は官能閾値がp p tオーダー前後と極めて低いため、実際に再生させたのち官能試験を実施する際に良好な指標となることよりP E Tボトルリサイクル推進協議会の推奨により追加したものである。

b. 回収P E Tへの汚染

回収されたP E Tボトルを粉砕してフレークとしたものを用い、次の手順で代理汚染物質を吸着させた。

S U S製 200L ドラム缶にポリエチレン製の袋を入れる

その中にフレーク 15kg を投入する

その上に代理汚染物質 6種と官能試験物質 2種を混合させたカクテルを 15kg に相当する濃度の 1 0 倍分（930g）投入する。

～ の操作を 5 回繰り返して 1 ドラム分（75kg）完了後、ドラムを密閉する。

これと同様な操作で計 6 ドラム（一缶のみ 25kg として計 400kg）作成する。

これら密閉したドラムは完全密閉状態で 40 ・ 14 日間、1 日数回ころがして攪拌させながら保存、フレークに代理汚染物質を吸着させた。

c. 再生処理

汚染フレークは、引き続き帝人パイロットプラントを用いて再生処理し、P E T樹脂を試作した。第一段階ではフレークを解重合反応とエステル交換反応させ

てDMTを試作する工程であり、第二段階は、得られたDMTを水と反応させることでTPAを試作する工程であり、さらに第三段階は、得られたTPAをEGと反応させることでPET樹脂を試作する工程である。

第一段階：b項にしたがって作成した汚染フレークは、目標濃度の10倍の濃度を仕込んでいることより、これを9倍量の非汚染フレークをブレンドして使用した（このような方法をとったのは、実験のスケールが大きいため多量の汚染フレークを作成しなければならず、量の確保がきわめて困難であったことによる。なお、本方法は前述の Fraunhofer-Institute の Roland Franz 博士の文献（添付資料4 - 3）の中で紹介されている方法を参照した）。400kgの汚染フレークと非汚染フレークを重量比1：9でブレンドしたフレーク（4t）を吸着せずに残存した代理汚染物質の液滴とともに未乾燥未洗浄のままパイロットプラント解重合設備（2t/バッチ）に投入し、生産プラントと同一条件で解重合反応させた。さらにつづいて生産プラントと同一のプロセス・同一条件のパイロットプラントを経て精製DMTを3.3t作成した。

第二段階：続いてこの精製DMTは加水分解反応のパイロット試験機（8kg/バッチ）に約6kg/バッチ投入し、実際の生産プラントと同一条件で加水分解反応させてTPAとした。30バッチの反応でTPA約150kgを得た。

第三段階：得られたTPAは重合のパイロット試験機（30kg/バッチ）に18kg投入し、EGと触媒（Ge）を添加して重合反応を4バッチ行い、PETポリマー約70kgを得た。このPETポリマーはさらに常法により固相重合反応させ、製品PET樹脂を約30kg得た。

残存する代理汚染物質の分析結果

前項第三段階で得られた製品PET樹脂は、東洋製罐(株)の試験成形機にて500mLのPETボトルを成形した。このボトルも含めて、各段階での代理汚染物質の材質中濃度を測定した。（詳細は、添付資料6 - 1 ~ 6 - 4（財）日本食品分析センターの試験報告書参照）

化合物名		材質試験結果（単位；ppm）		
		汚染フルーク(*)	DMT	TPA
代理汚染物質	トリクロロエタン	5,600	nd (<0.1)	nd (<0.1)
	トルエン	9,350	nd (<0.1)	nd (<0.1)
	クロロベンゼン	11,500	nd (<0.1)	nd (<0.1)
	フェニルシクロヘキサン	13,500	nd (<0.1)	nd (<0.1)
	ステアリン酸亜鉛	2,020	0.1	nd (<0.05)
	ベンゾフェノン	13,500	0.3	nd (<0.1)
官能物質	トリクロロアニソール	1,300	nd (<0.1)	nd (<0.1)
	モーターオイル	815	nd (<0.5)	nd (<0.5)

化合物名		材質試験結果 (単位 ; ppm)	
		PET樹脂	PETボトル
代理汚染物質	トリクロロエタン	nd (<0.05)	nd (<0.05)
	トルエン	nd (<0.05)	nd (<0.05)
	クロロベンゼン	nd (<0.05)	nd (<0.05)
	フェニルシクロヘキサン	nd (<0.05)	nd (<0.05)
	ステアリン酸亜鉛	nd (<0.05)	nd (<0.05)
	ベンゾフェノン	nd (<0.05)	nd (<0.05)
官能物質	トリクロロアニソール	nd (<0.05)	nd (<0.05)
	モーターオイル	nd (<0.5)	nd (<0.5)

(*)この汚染フレークは、続いての工程で非汚染フレークで10倍に希釈して使用した。このため仕込み原料中の代理汚染物質の濃度は、この値の10分の1である。

さらに、PETボトルについては、食品擬似溶媒を使用しての溶出試験も実施した。水性食品の擬似溶媒である水については、85℃でPETボトルに充填し、市販のキャップで密栓して保存した。また、酸性食品の擬似溶媒である4%酢酸は40℃、アルコール性食品の擬似溶媒である20%エタノールは55℃でそれぞれPETボトルに充填し、同様にキャッピングして保存した。保存期間は通常消費されるまでの期間を考慮し90日間までの試験を実施した。保存後の溶出試験結果を下表に示す。(詳細は、添付資料6-5 (財)日本食品分析センターの試験報告書を参照)

化合物名		溶出試験結果 40℃×14日間 (単位 ; ppb)		
		水	4%酢酸	20%エタノール
代理汚染物質	トリクロロエタン	nd (<0.5)	nd (<0.5)	nd (<0.5)
	トルエン	nd (<0.5)	nd (<0.5)	nd (<0.5)
	クロロベンゼン	nd (<0.5)	nd (<0.5)	nd (<0.5)
	フェニルシクロヘキサン	nd (<0.5)	nd (<0.5)	nd (<0.5)
	ステアリン酸亜鉛	nd (<0.5)	nd (<0.5)	nd (<0.5)
	ベンゾフェノン	nd (<0.5)	nd (<0.5)	nd (<0.5)
官能物質	トリクロロアニソール	nd (<0.5)	nd (<0.5)	nd (<0.5)
	モーターオイル	nd (<50)	nd (<50)	nd (<50)

化合物名		溶出試験結果 40 × 90 日間 (単位 ; ppb)		
		水	4%酢酸	20%エタノール
代理汚染物質	トリクロロエタン	nd (<0.5)	nd (<0.5)	nd (<0.5)
	トルエン	nd (<0.5)	nd (<0.5)	nd (<0.5)
	クロロベンゼン	nd (<0.5)	nd (<0.5)	nd (<0.5)
	フェニルシクロヘキサン	nd (<0.5)	nd (<0.5)	nd (<0.5)
	ステアリン酸亜鉛	nd (<0.5)	nd (<0.5)	nd (<0.5)
	ベンゾフェノン	nd (<0.5)	nd (<0.5)	nd (<0.5)
官能物質	トリクロロアニソール	nd (<0.5)	nd (<0.5)	nd (<0.5)
	モーターオイル	nd (<50)	nd (<50)	nd (<50)

上記のとおり、材質試験については、DMT段階までは不揮発性の極性物質と有機金属化合物がわずかに残存していたが、次の工程であるTPA化工程で完全に除去され、TPA段階ではすべての代理汚染物質と官能物質について検出限界である0.05ppm(官能試験物質のモーターオイルについては分析精度上検出限界が0.5ppm)以下であることが確認された。もちろんPET樹脂およびPETボトル段階もすべての代理汚染物質が検出限界以下であり、FDAの言及する閾値である材質中濃度220ppb以下を十分に満足していることが確認された。

さらに確認のために実施した溶出試験でも、すべての食品擬似溶媒において検出限界である0.5ppb(官能試験物質のモーターオイルについては分析精度上検出限界が50ppb)以下であることが確認された。FDAの言及する閾値である食事中濃度0.5ppb以下(消費係数0.05を用いて溶出量上限値に換算するとFDA閾値は10ppb)を満足していることがわかる。

なお、本評価に用いたPETボトルは、清涼飲料メーカー、醤油メーカー、酒類メーカーの官能試験も実施しているが、各社とも石油由来の原料から製造されたPETボトル入りのもの、或いはガラスボトル入りのものとの味や香りの差は認められないとの見解であった。このことは、帝人のリサイクルPETが石油出発原料から製造されたPETと品質上まったく同等であるとともに、官能物質として故意に添加したトリクロロアニソールやモーターオイルも官能閾値以下まで十分除去できていることを示すものと考えられる。

代理汚染物質除去試験結果についての考察

代理汚染物質が帝人プロセスのどのプロセス段階で除去されているのかを調べるため、プロセスの各段階での代理汚染物質濃度を調査した。結果を添付資料6-6に示す。

除去される代理汚染物質は、その化学的特性によって除去プロセスが異なっているのがわかる。揮発性のものは大部分が低沸成分として除去されるが、不揮発性の化合物は精製工程の残渣として除去される率が多くなっている。また、不揮発性の極性物質や有機金属化合物は、DMT精製後にもわずかに残存しており、つづいての加水分解工程で完全に除去されることになる。

代理汚染物質除去試験は、数万種類にもものぼる汚染可能性のある化学物質を、その化学的特性からカテゴリー分けし、そのカテゴリーから選択された代表的化学物質で除去性を試験するものである。代理汚染物質の挙動は、その代表されるカテゴリーに該当するすべての化学物質に共通と考えられることより、使用済みPETボトルを汚染する可能性のある化学物質がどんなものであっても、どこかの工程で除去できると予想することができる。

使用済みボトルを汚染する可能性のある物質が、代理汚染物質の揮発性極性物質等のカテゴリーのどの範疇に入るかを、その化学特性からわけてまとめたものが添付資料6 - 7である。たとえば中身由来の清涼飲料水について考えると、水分については揮発性極性物質であり、糖質については不揮発性極性物質とみなせる。また、リモネンのような香料は不揮発性無極性物質の範疇に属する。一言で清涼飲料水といっても、種々の成分から構成されているが、それら複数のカテゴリーに属する化学物質の混合物で使用済みボトルが汚染されたとしても、どこかの工程で除去されるわけであり、このような使用済みボトルが汚染される可能性のある物質がそれぞれどの工程で除去されるか推定したものが添付資料6 - 8に示す表である。

7. 安全性に関する試験成績

(1) 変異原性試験

ネズミチフス菌株 TA100, TA1535, TA98 および TA1537 ならびに大腸菌株 WP2uvrA/pKM101 の 5 菌株を用いる復帰突然変異試験によりリサイクル品および石油由来品の変異原性を調べた。サンプルは各々の樹脂から成形した PET ボトルを食品擬似溶媒である pH2.5 の水、50%(V/V)エタノール水溶液あるいは n - ヘプタンのそれぞれで加熱抽出した抽出液の混合液を用いた。混合液中の溶出物質の濃度はリサイクル品、石油由来品とも約 0.5ppm であり、それらは主として PET に由来する低分子量物質であった。試験は S9mix 存在下および非存在下でプレインキュベーション法により実施した。

その結果、S9mix の有無にかかわらず、いずれの菌株においても被験物質処理群における復帰変異コロニー数は、リサイクル品および石油由来品のいずれにおいても陰性（溶媒）対照値の 2 倍未満であった。また、S9mix の有無にかかわらず、いずれの菌株においても菌の生育阻害および沈殿物は認められなかった。本試験の陰性（溶媒）対照値および陽性対照値は分析機関（株）三菱化学安全科学研究所）の適正範囲内であり、陽性対照により誘発された復帰変異コロニー数は、S9mix 非存在下および存在下のいずれの試験菌株においても陰性対照値の 2 倍を超えて増加し、明らかな陽性結果を示した。従って本試験の妥当性が確認された。

結果、リサイクル品および石油由来品は本試験条件下において変異原性を有しないと結論された（試験実施は㈱三菱化学安全科学研究所。報告書は添付資料 7 - 1 参照）。

（ 2 ） 内分泌攪乱性試験（Yeast oestrogenic activity screening）

酵母の一種である *saccharomyces cerevisiae* を遺伝的に操作し、ヒトのエストロゲンレセプターと同様の遺伝子配列を持つように変化させ、化合物のエストロゲン活性の有無についてこの酵母の色の変化を調べることによりスクリーニングした。サンプルは変異原性試験と同様の方法で作成したものをを用いた。

その結果、陽性対照物質である 17- β -oestradiol とビスフェノール A は高いレベルでエストロゲン活性を示したが、リサイクル品、石油由来品ともエストロゲン活性を示す証拠は示さなかった（試験実施は Huntingdon Life Sciences Ltd.。報告書は添付資料 7 - 2 参照）。

8. まとめ

帝人グループが、回収された使用済みPETボトルを化学分解法（ケミカルリサイクル）により再生し、再びボトル用PET樹脂に戻す事業を開始するにあたり、当該リサイクルPETが飲料ボトル等へ利用される際の食品健康影響に関して、現在流通している石油由来品との比較や、リサイクルによる使用済みボトルからの汚染の影響等についてその安全性に関する試験成績をとりまとめた。

リサイクルにより得られる原料の純度や品質、それから得られるリサイクルPET樹脂・再生ボトルの品質は、石油由来の原料やPET樹脂、及び現在国内で広く普及しているPETボトルと同等であることが確認された。

一方、リサイクル資源を原材料とすることから考慮すべき課題として、消費者の誤用や乱用等により意図しない汚染を受けたボトルが、回収されたりサイクルの原料に混入した場合の影響が懸念されるが、仮にそのようなボトルが混入した場合に、その汚染物質がリサイクル工程で除去できるかどうかを、主として米国FDAの評価方法を取り入れて評価した。その結果、故意に混入させた汚染物質が完全に除去できていることがリサイクル製品の材質・溶出試験からも確認され、帝人化成のリサイクルPET樹脂は安全性の面で、現在流通している石油由来のPET樹脂と変わりがないことが確認された。