

5.3.3 処理工程の特徴

- (1) 簡略な工程。
- (2) 解重合溶媒はPET樹脂構成モノマーのEGだけで分離精製が容易。
- (3) 着色ボトルの処理は活性炭塔を通液して顔料・染料を除去。
- (4) 金属触媒はイオン交換樹脂で吸着除去。
- (5) 異種樹脂との積層・ブレンドPETボトルもPET成分だけを選択的に回収処理可能。
- (6) 分子蒸留で単量体BHETを選択的に精製。
- (7) エネルギー消費量⁷⁾が少なく環境対応型。

7) プラント設備設計時にLCI分析を国内の著名な分析機関で実施した。「添付資料-1」を参照願う。

6. 国内の法規制に関連した安全衛生性評価

PETボトルに関する国内法規基準は、食品衛生法の当該条項ならびに同法第18条に基づく規格基準に適合しなければならない。

6.1 食品衛生法(要旨)

第15条 営業上使用する食品の容器包装や器具は、清潔で衛生的でなければならない。

第16条 人間の健康を害う虞のある容器包装や器具を製造、販売、輸入、使用してはならない。

第18条 容器包装や器具及びこれらの原材料ならびにこれらの製造法について、安全のために厚生労働大臣は規格基準を定めることができる。

6.2 食品・添加物等の規格基準(厚生省告示370号)

によるPET樹脂及び容器の規格

(1) 一般規格

- ・ 材質試験 a カドミウム及び鉛→検出しないこと。100ppm以下
- ・ 溶出試験 a 重金属：4%酢酸、60°C-30分、1ppm以下(Pbとして)
- b 過マンガン酸カリウム消費量：水、60°C-30分、10ppm以下

(2) 個別規格

- ・ 材質試験 なし
- ・ 溶出試験(100°C以下の用途)

測定項目	食品のタイプ	食品擬似溶媒	抽出温度・時間	規格値
蒸発残留物	脂肪性食品	n-ヘプタン	25°C-60分	30ppm以下
	酒類	20%エタノール	60°C-30分	30ppm以下
	pH>5食品	水	60°C-30分	30ppm以下
	pH≤5食品	4%酢酸	60°C-30分	30ppm以下
アンチモン	全食品	4%酢酸	60°C-30分	0.05ppm以下
ゲルマニウム	全食品	4%酢酸	60°C-30分	0.1ppm以下

6.3 アイエス法ケミカルリサイクルPET樹脂の厚生省告示370号試験結果

上記試験を日本食品分析センターで分析、適合を確認。

分析試験項目	結果
一般規格 材質試験 カドミウム 鉛 溶出試験 重金属 過マンガン酸カリウム消費量	限度以下 限度以下 限度以下 限度以下(0.5ppm以下)
個別規格(ポリエチレンテレフタレート) 溶出試験 アンチモン ゲルマニウム 蒸発残留物(n-ヘプタン) 蒸発残留物(20%エタノール) 蒸発残留物(水) 蒸発残留物(4%酢酸)	限度以下 限度以下 限度以下(5ppm以下) 限度以下(5ppm以下) 限度以下(5ppm以下) 限度以下(5ppm以下)

参考資料-2参照

分析試験成績書

No.6070160-00179
2011年07月29日

依頼者 株式会社 ベックリバーズ

報告書 No. 09120121

日本食品分析センター

2004年(平成16年)7月16日(現在)に厚生省告示第370号の試験方法に準じて試験した結果を報告する。

分析試験結果

分析試験項目	試験法	検出結果	許容値	適合
鉛		限度以下		○
カドミウム		限度以下		○
溶出試験 重金属		限度以下		○
溶出試験 過マンガン酸カリウム消費量		限度以下(0.5 ppm以下)		○
アンチモン		限度以下		○
ゲルマニウム		限度以下		○
蒸発残留物(n-ヘプタン)		限度以下(5 ppm以下)		○
蒸発残留物(20%エタノール)		限度以下(5 ppm以下)		○
蒸発残留物(水)		限度以下(5 ppm以下)		○
蒸発残留物(4%酢酸)		限度以下(5 ppm以下)		○

注1. 本表は、検査結果の報告書(09120121)の付録として提出された結果を記載したものである。詳細は、09120121を参照。

13

7. 国外の法規制に関連した安全衛生性評価

PET樹脂に関する米国FDAの21CFR § 177. 1630の規格基準に適合することを目指し、下記の項目を確認した。

- (1) ケミカルリサイクルPET樹脂が、21CFR § 177. 1630の溶出規格に適合するか否かの試験。
- (2) 解重合した精製BHETは出発基ポリマーとして、21CFR § 177. 1630規格に適合するか否かに関するFDA見解の確認。

7.1 アイエス法ケミカルリサイクルPET樹脂の

FDA 21CFR § 177. 1630規格溶出試験

米国FDAはPET樹脂に関し、21CFR § 177. 1630 (f)、(g)、(h)、(i)等で溶出試験の規格基準を次のように規制しており、その溶出試験を日本食品分析センターで分析し、その適合を確認した。

条件	溶媒	試験条件	規格値	結果
(f)	蒸留水	121°C-2hr	$\leq 0.5\text{mg}/\text{in}^2$	適合
	n-ヘプタン	66°C-2hr	$\leq 0.5\text{mg}/\text{in}^2$	適合
(g)	蒸留水	121°C-2hr	$\leq 0.5\text{mg}/\text{in}^2$	適合
	n-ヘプタン	66°C-2hr	$\leq 0.5\text{mg}/\text{in}^2$	適合
	50%エタノール	49°C-24hr	$\leq 0.5\text{mg}/\text{in}^2$	適合
(h)	蒸留水	121°C-2hr	$\leq 0.02\text{mg}/\text{in}^2$	適合
	n-ヘプタン	66°C-2hr	$\leq 0.02\text{mg}/\text{in}^2$	適合
(i)	蒸留水	100°C-2hr	$\leq 0.2\text{mg}/\text{in}^2$	適合
	n-ヘプタン	66°C-2hr	$\leq 0.2\text{mg}/\text{in}^2$	適合
	50%エタノール	49°C-24hr	$\leq 0.2\text{mg}/\text{in}^2$	適合

参考資料-3参照

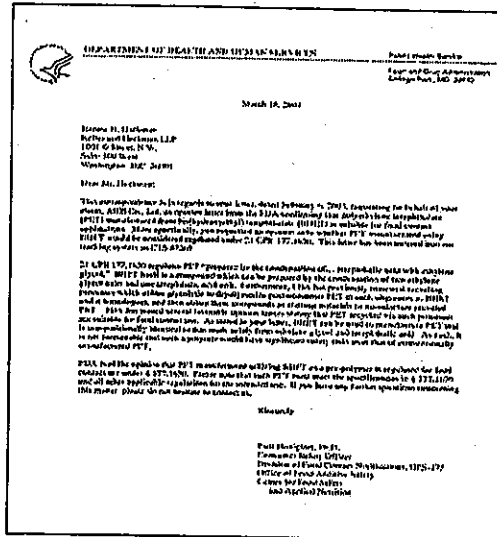
分析試験項目	結果	規格値	注
水抽出物 (100°C, 2hr) (ppm)	0.01 mg/in ² ICT		1
水抽出物 (100°C, 2hr) (ppm)	0.01 mg/in ² ICT		2
n-ヘプタン抽出物 (66°C, 2hr) (ppm)	0.01 mg/in ² ICT		3
n-ヘプタン抽出物 (66°C, 2hr) (ppm)	0.01 mg/in ² ICT		4
50%エタノール抽出物 (49°C, 24hr) (ppm)	0.01 mg/in ² ICT		5
水抽出物 (100°C, 2hr) (ppm)	0.01 mg/in ² ICT		6
水抽出物 (100°C, 2hr) (ppm)	0.01 mg/in ² ICT		7

7.2 精製BHETの21CFR § 177.1630規格・出発基ポリマーとしての適合性

PET樹脂重合では、テレフタル酸とエチレングリコールを出発モノマーとした場合でもエステル化で必ずBHETを経由する。そこで、Heckman事務所に対し「BHETを出発物質とするPETポリマーが、21CFR § 177.1630に適合するか否かの見解をFDAから取得してもらいたい」旨の依頼をした。

その結果、21CFR § 177.1630に適合する旨のオピニオン・レターをFDAより取得した。

参考資料-4参照



7.3 アイエス法ケミカルリサイクルについての

FDA No objection letter(NOL)取得手続き

リサイクルPET樹脂を食品直接接触用途として認可を受ける場合、米国FDAに申請し、No objection letterを取得するのが安全性保証手法として世界一般で行なわれている。

FDAは使用済みプラスチック容器のリサイクルについて、PETボトルのリサイクルが中心ではあるが、Physicalリサイクル、Chemicalリサイクルを含めて83件のNo objection letterを発行して、食品直接接触用途樹脂としての使用を認可している。

このうち、PET樹脂のケミカルリサイクルの認可は15件あり、アイエス法を含めたグリコリス法が9件、メタノリス法が5件、グリコリス法+メタノリス法が1件であるが、FDAではPETボトルのケミカルリサイクルについては、現在ではNOLをもはや必要としない見解となっている。

これ以前に、(株)アイエスも申請に必要なプロセスの詳細な説明書の作成と代理汚染物質添加の試験を開始した。

試験は代理汚染物質を添加したフレークを原料とし、解重合から成形ボトルまでの各工程でこれらの汚染物質がどのように減衰するかを、代理汚染物質の工程別残存量で分析した。

さらに内容物に溶出する代理汚染物質の溶出量を分析した。

これらの試験はPETボトルリサイクル推進協議会およびPETボトル協議会の協力を得て実施した。

7.3.1 代理汚染物質添加による工程別除去率(カクテルテスト)試験

以下に試験計画からNo objection letter取得までの詳細内容を記載する。

7.3.1.1 試験計画

PETボトルリサイクル推進協議会とPETボトル協議会で構成しているBTB検討技術委員会の「ボトルtoボトル」に関する安全衛生評価の立案¹⁾を基に、(株)アイエスのBHET回帰法でのケミカルリサイクルについて、実証プラントで試験を実施した。

- 1) 「平成12年度厚生科学研究報告書」にPETボトルリサイクル推進協議会・BTB検討技術委員会がまとめた「Bottle to Bottleの研究」と題した報告書が記載されており、その中にFDAの安全性指針(ガイドライン)を述べている。

7.3.1.2 試験内容

(1) 代理汚染物質(BTB検討技術委員会の選定)

代理汚染物質は下記物質とし、混合系のカクテルテストとした。

FDAでは、揮発性・極性、揮発性・無極性、不揮発性・極性、不揮発性・無極性の代理汚染物質と毒性塩の組み合わせによるカクテルテストを推薦している。対象汚染物質としては下記物質を選定した。

注:

FDAが1992年に発表したガイドライン「Points to Consider for the Use of Plastics in Food Packaging: Chemistry Considerations」に準拠し、さらにFrauhofer Institute Verfahrenstechnik Verpackung (ドイツ)で推奨している代理汚染物質評価プロトコール(カクテル試験)を参考に汚染物質の除去率を評価し、工程の除去性能を確認した。

汚染物質と濃度

化学特性	代理汚染物質名	目標汚染濃度
揮発性・極性	クロロベンゼン	1,000ppm
	トリクロロエタン	1,000ppm
揮発性・無極性	トルエン	1,000ppm
不揮発性・極性	ベンゾフェノン	1,000ppm
不揮発性・無極性	フェニルシクロヘキサン	1,000ppm
毒性塩代替物質	ステアリン酸メチル	1,000ppm
官能評価用物質	TCA(注-1)	100ppm
	モーターオイル	100ppm

注-1: TCAはトリクロロアニソールの略でカビ臭があり、pptレベルで異臭となる。

テストに供した1,000ppmの目標汚染濃度はPET樹脂への吸着量から判断して十分な濃度と判断しこれを採用した。なお、官能評価物質として追加したTCA、モーターオイルはFDAのガイドラインには含まれていない。

また、モーターオイルは一般的に鉱物油と合成油のブレンドで、他に種々の添加剤が配合されており全成分の分析は困難である。そこで、今回のテストでは合成油に含まれるポリオレフィンに特定し、検出限界0.5ppmで分析した。

代理汚染物質のPET樹脂への吸着量(文献値)

代理汚染物質	PET樹脂への吸着量(mg/Kg)
クロロベンゼン	1,080 (Demertzis et al.,2002)
トリクロロエタン	1,050 (Demertzis et al.,2002)
トルエン	780 (Begley et al.,2002)
ベンゾフェノン	49 (Begley et al.,2002)
フェニルシクロヘキサン	390 (Demertzis et al.,2002)
ステアリン酸メチル	—
TCA	1,100 (推定値)

(出典:平成14年度厚生労働科学研究報告書)

(2) フレークの汚染方法

ステンレス製ドラム缶にPE製袋を入れ、予め混合しておいた前述の8種類の汚染物質をPETフレーク15Kg(目標汚染濃度1,000ppm)に相当する量を投入した。この操作を、その上から上へと5回繰り返し、解重合1バッチ分(PET 75Kg/バッチ)とした。この密閉したドラム缶を、一日数回揺すり7日間常温保存²⁾した。

- 2) FDAのガイドラインでは、ケミカルリサイクルの場合は解重合工程に代理汚染物質を直接添加しても良いと述べている。また、上記BTB検討技術委員会が実施した代理汚染物質の添加量と吸着量の基礎試験から、室温7日保存をBTB検討技術委員会が妥当と判断した。

BTB検討技術委員会は、ピーカー試験による基礎評価を行っており、その内容は密封容器中のPETフレークに目標汚染濃度1,000ppm、または100ppmになるように計量した代理汚染物質(9種類)を個別に添加し、50°Cで一定期間密封保存した後にアルカリ洗浄を行い、PETフレーク中の残存量を測定して以下の結果が得られている。(分析は日本食品分析センターで実施。)

分析結果

代理汚染物質	7日保存未洗浄	7日保存洗浄後	30日保存洗浄後	60日保存洗浄後	90日保存洗浄後
トリクロロエタン	180	110	70	98	110
トルエン	570	320	300	400	400
クロロベンゼン	780	480	490	410	390
フェニルシクロヘキサン	1,000	560	460	500	530
ステアリン酸メチル	1,100	560	460	500	530
ベンゾフェノン	950	740	520	480	410
TCA	98	86	70	82	77
モーターオイル	120	72	89	59	81
塩素	130	20	13	22	7

(n=2の平均)

(3) サンプリング

汚染フレーク→解重合→BHET精製(脱色・イオン交換→濃縮→分子蒸留)→重合→ボトル成形→溶出試験の全工程において試料を採取し、代理汚染物質の濃度減衰変化を分析した。

① 汚染フレークからBHET精製までの工程

この工程は、(株)アイエスの実証プラントで実施した。

工程	サンプリング
代理汚染物質処理	a: 汚染フレーク
解重合工程	a: 解重合物
脱色・イオン交換工程	a: 処理物
濃縮-1工程(注-1)	a: 濃縮-1 処理物 b: 濃縮-1 留出液
濃縮-2工程(注-2)	a: 濃縮-2 処理物 b: 濃縮-2 留出液
分子蒸留工程	a: 精製BHET

(注-1) BHETとEGを固液分離する工程。

(注-2) BHET中に残存するEGを蒸発留去する工程。

② 熔融重合工程

熔融重合はPETボトルリサイクル推進協議会加盟樹脂メーカーで実施。

③ 固相重合工程

固相重合はPETボトルリサイクル推進協議会加盟樹脂メーカーで実施。

④ ボトル成形工程

成形はPETボトルリサイクル推進協議会加盟ボトルメーカーで実施。

⑤ 内容物への溶出

PETボトルリサイクル推進協議会、BTB検討技術委員会指定の分析機関で実施。

7.3.1.3 工程別分析結果

以下の分析は(財)日本食品分析センターで実施した。

(1) 代理汚染物質初期残存濃度から脱色・イオン交換工程まで

(単位:ppm)

工程・試料 汚染物質	代理汚染物質添加工程		解重合工程	脱色・イオン交換工程
	初期添加量	解重合初期濃度 ³⁾	解重合物	処理物
トリクロロエタン	1,000	4.5	<0.1、<0.1、<0.1	<0.1
トルエン	1,000	68	0.6、0.7、0.8	0.5
クロルベンゼン	1,000	180	1.8、2.9、4.0	<0.1
フェニルシクロヘキサン	1,000	460	1.8、1.9、2.3	0.2
ステアリン酸メチル	1,000	650	<0.1、<0.1、<0.1	<0.1
ベンゾフェノン	1,000	820	98、110、110	6.6
TCA	100	37	3.2、3.3、3.5	0.2
モーターオイル	100	88	≤5.5	<0.5

(n=2の平均) (n=1or3) (n=1)

3) FDAのガイドラインに準拠し、設定濃度(1,000ppmおよび100ppmのカクテル)で汚染したPETフレークをそのまま解重合工程に投入している。記載データは、各工程でサンプリングした試料を水洗浄、風乾した後に測定した分析値である。目標値との差異については、水洗浄、風乾等の前処理で揮散したものと判断している。

また、本プロセスはClosed Systemであり、代理汚染物質は参考資料-1のプロセス工程図に示すようにEG精製工程の蒸留塔で揮発性物質、タンク下部(釜残)より不揮発性物質を除去する。

(2) 濃縮-1工程から分子蒸留工程まで

(単位:ppm)

工程・試料 汚染物質	濃縮-1工程		濃縮-2工程		分子蒸留工程
	処理物	留出物	処理物	留出物	精製BHET
トリクロロエタン	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1、<0.1、<0.1
トルエン	0.1	<0.1	0.2	<0.1	<0.1、<0.1、<0.1
クロルベンゼン	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1、<0.1、<0.1
フェニルシクロヘキサン	0.1	0.5	<0.1	0.2	<0.1、<0.1、<0.1
ステアリン酸メチル	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1、<0.1、<0.1
ベンゾフェノン	6.6	15.0	2.0	5.0	0.9、<0.1、<0.1
TCA	<0.1	0.4	<0.1	0.2	<0.1
モーターオイル	<0.5	—	<0.5	—	<0.5

(n=1) (n=1) (n=1) (n=1) (n=1 or 3)

(3) 溶融重合工程からボトル成形工程まで

(単位:ppm)

工程・試料 汚染物質	溶融重合樹脂	固相重合樹脂 (再生PET樹脂)	成形ボトル
トリクロロエタン	<0.1	<0.1	<0.1
トルエン	<0.1	<0.1	<0.1
クロルベンゼン	<0.1	<0.1	<0.1
フェニルシクロヘキサン	<0.1	<0.1	<0.1
ステアリン酸メチル	<0.1	<0.1	<0.1
ベンゾフェノン	<0.1	<0.1	<0.1
TCA	<0.1	<0.1	<0.1

(n=2の平均)

(4) 内容物への溶出試験

サンプルボトルは500ml、32gの耐熱PETボトル⁴⁾で実施した。
保存温度は40℃

(単位:ppb)

汚染物質	水85℃充填 ⁵⁾		20%エタノール55℃充填 ⁵⁾		4%酢酸40℃充填 ⁵⁾	
	14日	90日	14日	90日	14日	90日
トリクロロエタン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
トルエン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
クロルベンゼン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
フェニルシクロヘキサン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
ステアリン酸メチル	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
ベンゾフェノン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
TCA	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5

(n=2の平均)

- 4) 耐熱PETボトルを選択したのは、100℃以下の内容品に対する充填耐性から選択。
5) 食品のタイプを大別してpH≤5の酸性食品対象として4%酢酸、pH>5対象食品として水、酒類対象として20%エタノールを選択した。

(5) 官能試験

PETボトルリサイクル推進協議会会員の食品メーカー10社に依頼し、清涼飲料・アルコール・しょう油それぞれの専門パネラーによる官能試験を実施したが、全ての内容品で異味・異臭はなく、リサイクル樹脂使用の可能性が示唆された。

(参考) 機器測定による定量的判断は微妙な差異を識別できず、未だ実用化はされていない。

7.3.1.4 分析結果の判断

アイエス法化学分解法による再生工程において、代理汚染物質は、材質試験において検出限界の0.1ppm未満まで除去され、また、21CFR § 170.39の閾値規制(食事中濃度:0.5ppb以下)にも適合していることを確認した。

7.3.2 FDA の No objection letter 取得

(株)アイエスは、FDAに対しPET樹脂のアイエス法ケミカルリサイクルの安全性について、No objection letter (NOL) 取得の申請を行った。


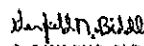
その申請用資料の内容は以下で構成した。

- (1) PETボトルの再生処理工程の詳細な説明書
- (2) FDAが推奨する代理汚染物質を添加して再生処理を行った時の工程別代理汚染物質除去率の詳細データ。この中の除去率データは初期残存濃度から成形ボトルからの擬似溶媒を介して溶出する各代理汚染物質濃度までを含んでいる。
- (3) 再生PET樹脂の使用条件範囲を記した説明書

FDAは審査の結果、回収PETボトルをBHETに解重合した後に再重合したPET樹脂に対し、食品直接接触用途として使用して差し支えない旨の NOL # 70を2001年9月に発行し、(株)アイエスにこの旨、下記書簡で連絡してきた。

米国FDA No Objection Letter #70(アイエス法ケミカルリサイクル)

参考資料-5

	DEPARTMENT OF HEALTH & HUMAN SERVICES	Public Health Service
		Food and Drug Administration Washington, DC 20204
	September 20, 2001	
	William A. Olson, Ph.D. Center for Regulatory Services 5200 Wolf Run Shrub Road Woodbridge, VA 22192	
	Dear Dr. Olson:	
	<p>This responds to your letter of August 22, 2001, requesting on behalf of your client, AIES Company, Ltd., our opinion on the suitability of a method for the tertiary recycling of post-consumer polyethylene terephthalate (PET) into food-contact articles. The AIES process uses glycolysis in which the PET is dissolved in ethylene glycol (EG) to form oligomers such as bis(hydroxyethyl) terephthalate (BHET) and its homologues, which are then purified by crystallization and distillation. The oligomers are then repolymerized with the addition of EG and terephthalic acid to form PET. Your submission includes surrogate containment testing data to demonstrate that the AIES process produces finished polymer of suitable purity for food-contact use.</p>	
	<p>We recently reviewed the surrogate testing data in our files for tertiary recycling processes for polyesters, including both methanolysis of PET or polyethylene sebacate (PESE) to starting monomers, and glycolysis of PET to oligomers. The processes we have reviewed yielded products that consistently met our 0.5 ppm dietary exposure limit for surrogate contaminants, even assuming 100% migration of the residual surrogates to food. We have now concluded that tertiary recycling of PET or PEN in general by methanolysis or glycolysis results in the production of monomers or oligomers that are readily purified to produce a finished polymer that is suitable for food-contact use, and that surrogate testing of new tertiary recycling processes for PET or PEN is no longer necessary. Therefore, without reviewing the surrogate testing data included with your submission, we are of the opinion that the tertiary recycling process involving glycolysis, which is described in your submission, will produce post-consumer recycled PET (PCR-PET) that is acceptable for use in contact with food, provided the resulting PCR-PET complies with applicable food additive regulations.</p>	
	<p>Although we have concluded that the recycling process described in your submission will produce PCR-PET that is acceptable for food-contact use, you should be aware that we are currently developing a formal policy on the use of post-consumer recycled plastics in contact with food. Thus, the decisions set forth in this letter may need to be modified due to future deliberations on this matter.</p>	
	<p>If you have any further questions concerning this matter, please do not hesitate to contact us.</p>	
	Sincerely,	
		
	Garfield N. Biddle, Ph.D. Director Division of Petition Review, HFS-626 Center for Food Safety and Applied Nutrition	