食品级再生聚对苯二甲酸乙二醇酯中非有意添加物的风险

曾严¹, 张弟俊¹, 刘桂华², 王志伟³, 胡长鹰^{1*}

(1.暨南大学 理工学院, 广州 510632; 2.常州工业及消费品检验有限公司, 江苏 常州 213000;

3.暨南大学 包装工程学院, 广东 珠海 5190702)

摘要: **目的** 综述食品接触用再生聚对苯二甲酸乙二醇酯 (Recycled Polyethylene Terephthalate, rPET) 的法规及 rPET 中典型的非有意添加物 (Non-Intentionally Added Substances, NIAS), 为我国食品接触用 rPET 法规和标准的建立提供参考。**方法** 对国内外食品接触用 rPET 法规的发展历程进行梳理; 对 rPET 中挥发性有机物、非挥发性有机物、重金属等 NIAS 的来源、残留及迁移情况进行分析和总结。**结果** 众多国家已经建立了食品接触用 rPET 法规和监管体系; rPET 中的 NIAS 来源广泛、毒性各异, 典型的 NIAS 迁移量、残留量均较小。**结论** rPET 已具备成为食品接触材料的可能, 食品接触用 rPET 制品是全球的发展趋势, 国家应早日明确 rPET 的法律地位和制定相关 rPET 安全标准。

关键词: 再生聚对苯二甲酸乙二醇酯; 法规; 非有意添加物; 迁移; 安全评估

中图分类号: TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2023)19-0023-10

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.19.004

Risk of Non-intentionally Added Substances in Food Grade Recycled Polyethylene Terephthalate

ZENG Yan¹, ZHANG Di-jun¹, LIU Gui-hua², WANG Zhi-wei³, HU Chang-ying^{1*}

(1. College of Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China;

2. Changzhou Industrial and Consumable Products Inspection Company Limited, Jiangsu Changzhou 213000, China;

3. College of Packaging Engineering, Jinan University, Guangdong Zhuhai 519070, China)

ABSTRACT: The work aims to review the regulations on food grade recycled polyethylene terephthalate (rPET) and the typical non-intentionally added substances in rPET, in order to provide reference for the establishment of regulations and standards for food grade rPET in China. The development process of regulations on food grade rPET in China and abroad was sorted out. The sources, residues and migration of non-intentionally added substances (NIAS) such as volatile organic compounds, non-volatile organic compounds and heavy metals in rPET were analyzed and summarized. It was found that many countries had established regulations and regulatory systems for food grade rPET. NIAS in rPET had a wide range of sources and different toxicities, while the typical NIAS migration and residue were small. In summary, rPET has great potential to be used as the direct food contact materials, and there is a global trend for the use of rPET as food contact materials. China should clarify the legal status of rPET and formulate relevant rPET safety standards as soon as possible.

KEY WORDS: recycled polyethylene terephthalate; regulations; non-intentionally added substances; migration; safety assessment

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (Polyethylene Terephthalate, PET), 由于其良好的气体阻隔性能、力学性能、加工性能等物化性能, 以及低扩散率、低吸收率、低添加剂等优良特点, 被认为是一种具有多种应用的优良材料^[1-3]。PET 瓶广泛应用于矿泉水、果汁、啤酒等食品包装以及沐浴露、洗发水、漱口水等非食品包装。研究表明, 国内产生的废旧 PET 瓶的质量从 2000 年的 900 万 t 增长至 2018 年的 4 400 万 t, 约为原来的 4.6 倍^[4]。PET 的广泛应用, 如不合理处置的话, 会引起资源浪费, 以及对人类健康和生态环境造成危害。至今为止, PET 瓶的回收和再加工的工作已经超过 20 年^[5]。在 2020 年 8 月 25 日, 中国饮料工业协会联合中国环境科学研究院发布相关报告称中国已经建立了一套基于市场机制和价值规律的 PET 回收体系, 在该体系之下全国的 PET 饮料瓶回收率可达 94% 以上^[6]。PET 回收利用方法可主要分为物理回收法和化学回收法。物理回收法是将 PET 经脱标、分选、清洗、破碎等工艺过程后, 重新熔融造粒或加工成新制品^[7]; 化学回收法是利用化学分解等技术, 将 PET 中的成分转化成其他化工原料。目前占主导地位的是物理回收法。现阶段食品接触用 PET 经常通过降级回收用于非食品接触的工业产品, 如纺织纤维^[8]、混凝土^[9-10]等。这种相对低端的回收方法导致了食品级 PET 材料的损失和资源的浪费^[11-12], 而最好的方法是“瓶对瓶”的回收, 这种方式回收再生的瓶子可以用于包装食品^[13]。

再生聚对苯二甲酸乙二醇酯 (Recycled Polyethylene Terephthalate, rPET) 应用于食品接触主要面临的是食品安全挑战^[14-15]。单体、低聚物、降解产物和添加剂等小分子物质都是在 rPET 中发现的化学物质^[16]。其中, 一些化合物可能会改变材料的性质或增强聚合物的降解, 有色无机盐在回收的馏分上产生视觉缺陷, 印刷油墨、油漆残留物、表面活性剂和脂肪材料等的存在也会导致聚合物的降解, 无机元素由于催化剂或环境污染的存在, 会影响回收塑料的性能, 并可能达到有毒水平。在食品容器中使用 rPET 材料的问题之一是塑料中的化学物质可能会迁移, 需要进行特定的迁移试验, 只有材料中的有害化学物质迁移量在安全范围才能确保其安全使用。因此, 本文主要对以下 2 个方面进行综述: 其一, 综述美国、欧盟以及中国等国家在食品接触用 rPET 的法规; 其二, 综述 rPET 中典型的非有意添加物 (Non-Intentionally Added Substances, NIAS) 的来源、残留及迁移情况。该研究可为我国食品接触用 rPET 材料及制品法规、标准的建立和监督应用提供参考。

1 食品接触用 rPET 法规

1.1 美国、欧盟等国家法规

美国、欧盟是最早考虑将 rPET 材料纳入到允许使用食品接触材料行列的国家。早在 1992 年, 美国

食品药品监督管理局 (Food and Drug Administration, FDA) 率先颁布了《食品接触用回收塑料: 化学考虑》^[17]。经过 2 次修订后于 2021 年颁布最新的《食品接触用回收塑料 (化学考虑): 工业指南》^[18], 该指南重点介绍了利用挑战性实验 (替代污染物实验) 来评估回收再生工艺生产的 rPET 是否安全。如果 FDA 认为通过该再生工艺生产的 rPET 是安全的, 则会向申请人出具无异议函。此外, 在美国联邦法规中, 已明确指出通过评估的 rPET 可安全用于食品接触材料, 但同样需要遵守相关化学物质的法规阈值。

欧盟委员会于 2008 年首次颁布了再生塑料用于食品接触的特性法规 (EC No 282/2008)^[19], 该法规也明确规定需要对使用的回收工艺进行安全性评估, 以保证 rPET 的安全性。因此, 为了更好地指导 PET 回收工艺的安全评估工作, 欧洲食品安全局 (European Food Safety Authority, EFSA) 在同年颁布了《关于回收消费者使用后 PET 用于制造食品接触材料的安全评价指南》^[20], 该指南将挑战性实验作为安全评估的核心方法。但在 2022 年 9 月, 欧盟委员会正式发布了 EU No 2022/1616 法规^[21], 宣布 EC No 282/2008 被正式废除, 并由新法规取代。EU No 2022/1616 法规不仅局限于将传统回收工艺制成的 rPET 用于食品接触, 对创新新型回收工艺技术也表示鼓励态度, 同时还建立了一套截然不同的监管体系。此外, 用于食品接触用的 rPET 制品同样需要遵守 EU No 10/2011 法规^[22]中的总迁移量、特定迁移量等要求。欧洲议会和欧盟理事会于 2019 年颁布 EU 2019/904 法规^[23], 强制要求各成员国在 2025 年后 PET 饮料瓶中的再生塑料比例必须在 25% 以上。到 2030 年, 至少需要含有 30% 的再生塑料。

越来越多国家允许再生塑料在食品接触材料中使用。2012 年 4 月, 日本厚生劳动省医药食品局颁布《食品用器具、容器和包装中使用再生塑料材料的指南》(食安发 0427 第 2 号)^[24]对 rPET 用于食品接触材料提供了安全评估指南。2021 年 9 月, 韩国食品药品安全部修订的《食品用器具、容器、包装的标准与规范》(2021-76 号公告)^[25], 在 2020 年修订后允许 rPET 用于非食品直接接触层的基础上, 继续扩大了 rPET 的使用范围, 首次允许其用于食品直接接触层。印度食品安全与标准局在 2016 年明确表明禁止将再生塑料用于食品接触, 而在 2021 年 9 月迎来大转变, 在新修订的《塑料废物管理规则》又允许再生塑料用于食品接触材料中, 且强制要求到 2026 年再生塑料中的回收率要达到 60%。巴西国家卫生监督局近期制定了《食品包装用再生 PET 南方共同市场 (南美市场) 技术规程》^[26], 使得巴西成为南方共同市场成员国中首位允许 rPET 用于食品接触的国家。除了上述国家外, 英国、加拿大、澳大利亚、泰国等主要国家也允许 rPET 用于食品接触材料中。

1.2 国内法规、政策

中国台湾地区于 2020 年 5 月颁布的《供作食品容器具包装制造使用之 PET 再制酯粒原料适宜性申请作业流程》^[27], 率先在中国境内将 rPET 用于食品接触用材料。台湾地区参考了欧盟及美国的安全评估和监督管理模式, 将挑战性实验作为工艺安全评估方式, 以食品药物管理机构作为审查机构。

中国大陆对再生塑料用于食品接触的态度经历了 3 个阶段^[28]。明令禁止阶段: 原卫生部于 1990 年颁布的《食品用塑料制品及原材料卫生管理办法》、原国家质量监督检验检疫总局于 2006 年颁布的《食品用塑料包装、容器、工具等制品生产许可审查细则》中都明确规定食品包装材料不得使用回收塑料。个案允许阶段: 在 2008 年, 北京盈创公司通过引进国外先进工艺和设备生产的 rPET 瓶得到了原卫生部和原质检局的批准, 成为了国家合法使用 rPET, 并将其用于食品接触用制品的首家企业。无明确规定阶段: 国家市场监督管理总局于 2018 年 12 月颁布的《食品用塑料包装容器工具等制品食品相关产品生产许可实施细则》新规中, 又去除了之前不得使用的规定, 并没有涉及关于使用回收塑料用于食品接触的内容。尽管在近几年, 为治理一次性塑料制品的使用和促进资源回收利用, 我国出台了一系列相关政策, 如《废塑料综合利用行业规范条件》《循环经济引领行动》^[26]等, 以及颁布了一些废塑料回收标准, 如《废塑料回收技术规范》^[29]《废塑料分类及代码》^[30]《废塑料再生利用技术规范》^[31]等。但在回收再生塑料方面的法律法规及监管体系并不完善, 更重要的是再生塑料中的潜在风险尚未得到充分评估。因此, 国家风险评估中心、上海君石研究院、暨南大学、国家食品接触材料重点实验室(广州、常州)等机构也正在积极推进在中国回收体系下 rPET 中的污染物潜在风险和 rPET 制品用于食品接触材料安全性等方面的研究。众多中国回收企业(如威立雅华菲高分子科技有限公司、镇江塞维尔环保纤维有限公司、国龙再生资源发展有限

公司等)已经获得了美国 FDA 的无异议函, 确认其回收再生工艺生产的 rPET 制品能够再次用于食品接触。因中国大陆无明确规定可以使用再生塑料用于食品接触, 使得众多本土企业的 rPET 制品丧失了国内市场, 导致更多的 rPET 制品流入海外。食品接触用 rPET 制品是全球的发展趋势, 现已成为多个国家的发展战略, 应明确 rPET 法律的地位和制定相关 rPET 安全标准才能让中国在食品接触用 rPET 的道路上迈出重要一步。

2 rPET 中 NIAS 的安全评估

rPET 在与食品接触的过程中, 其成分不可避免会迁移到食品中, 进而影响食品安全。评价食品接触用 rPET 的安全性的关键是准确测定食品接触材料迁移到食品中的物质及其含量。rPET 的安全隐患一方面来源于材料中已经被批准使用的化学物质, 包括单体、起始物及添加剂等向食品的超量迁移; 另一方面来源于 NIAS 迁移对食品造成的污染, 而且 NIAS 所造成的污染日益成为食品接触材料安全隐患的主要来源^[32-35]。

2.1 挥发性有机化合物

rPET 大多数挥发性有机化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)是聚合物在再生过程中热氧化和热降解的结果^[36], 是几种化合物的混合反应产物和降解产物。rPET 材料在高温、极端剪切应力和氧等条件的组合之下^[37], 形成了有机自由基分子, 然后这些自由基分子相互反应, 从而产生含氧化合物。特别值得注意的是, 消费后 PET 中含有更多的污染物, 如回收过程中的染料、各类添加剂和重金属物质等, 这些物质的存在可能会加速 VOCs 的产生。rPET 中经常存在的 VOCs 如乙醛、苯和苯乙烯等物质, 不仅具有令人不适的特殊气味, 还常常伴随着刺激性、毒性、致癌性和致畸性等不良作用。若 rPET 中的 VOCs 过度迁移到食品中会对公众健康和环境造成极大的危害。rPET 材料中存在的典型 VOCs 如表 1 所示。

表 1 rPET 中存在的典型 VOCs
Tab.1 Typical VOCs present in rPET

VOCs	可能来源	特定迁移限量 (EU)/(mg·kg ⁻¹)	特定迁移限量 (CH)/(mg·kg ⁻¹)	毒理学数据
乙醛	热降解	—	6	LD ₅₀ 值为 1 930 mg/kg(大鼠经口); LC ₅₀ 值为 37 000 mg/m ³ , 0.5 h(大鼠吸入)
柠檬烯	食品添加剂、 清洗剂等	—	—	LD ₅₀ 值为 5 300 mg/kg(大鼠经口); LC ₅₀ 值为 67 500 mg/m ³ (小鼠吸入)
苯	热降解	—	—	LD ₅₀ 值分别为 1 800 mg/kg(大鼠经口)、4 700 mg/kg(小鼠经皮); LC ₅₀ 值为 31 900 mg/m ³ , 7 h(大鼠吸入)
苯乙烯	热降解	—	—	LD ₅₀ 值为 1 000 mg/kg(大鼠经口); LC ₅₀ 值为 24 000 mg/m ³ , 4 h(大鼠吸入)

注: EU、CH 分别表示 EU No.10/2011、GB 9685—2016 中的迁移限量标准; “—”表示相关法规、标准中并未收录; LD₅₀、LC₅₀ 分别表示半数致死量、半致死浓度。

2.1.1 乙醛

rPET 制品中的乙醛对瓶装食品的质量起着重要作用。在 rPET 瓶的再生过程中的高温会使得主链内酯基团的随机断链,从而形成羰基和乙烯基酯。之后通过乙烯基酯的酯交换反应生成乙烯醇,最后通过互变异构转化为乙醛^[38]。乙醛的残留及迁移是瓶装水行业的一个关键问题,当它迁移到相关食品中时,会改变食品(主要是水)的味道^[39]。乙醛在低浓度范围内没有有害影响,但当浓度过高时存在毒性甚至致癌风险。

乙醛的迁移量在一定程度上取决于 rPET 瓶的表面积和材料组成。回收料含量不同的 rPET 制品中的乙醛迁移量是有所不同的,但是在一般情况之下,随着回收含量的增加,其乙醛生成量和迁移量也会随之增加^[40]。Nawrocki 等^[41]研究了乙醛从 rPET 瓶到矿泉水中的迁移过程,发现乙醛的浓度会随着贮存时间和贮存方式的变化而变化。当存在着二氧化碳时,乙醛的迁移量会有显著的提高,超过了 100 $\mu\text{g/L}$ 。Dabrowska 等^[42]同样发现二氧化碳气体的浓度会影响醛类物质从瓶壁向瓶装水中的迁移。但在该作者看来,导致乙醛迁移量增加的原因并不是二氧化碳引起的低 pH 值或者是二氧化碳本身,而是二氧化碳的存在使得瓶装水中具有更高的碳水压力。Abboudi 等^[43]还观察到光照也会促进 rPET 塑料瓶中乙醛向食品当中的迁移现象。日本学者 Ohkado 等^[44]采用高效液相色谱法对 rPET 中的乙醛进行了定量分析,发现在所有物理回收的 rPET 中均都存在乙醛,但是大多数化学回收和超清洁回收工艺中的 rPET 的残留量明显更低。

2.1.2 柠檬烯

rPET 材料中柠檬烯(1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)环己烯)的存在方式以 D-柠檬烯为主。柠檬烯因为其出色的功能特性以及毒性属于一般公认安全级别,所以广泛作为食品添加剂存在于植物蛋白饮料和碳酸饮料中。因此,在众多的研究中,均在 rPET 中发现了作为食品添加剂残留的柠檬烯^[45-46]。柠檬烯通常采用气相色谱法及气相色谱-质谱法进行测定^[47]。

柠檬烯普遍存在于消费后的 PET 瓶中,因此是 rPET 清洁程度的重要指标^[48]。London^[49]对 22 种 rPET 样品进行研究,发现在 15 种样品中都检测到了典型香味化合物柠檬烯,在聚合物中的含量高达 3 mg/kg。Franz 等^[50]调查了来自欧洲 14 个塑料回收商的约 150 个用于食品包装过后的 rPET 切片。利用顶空气相色谱-火焰离子化检测法对其进行定性和定量分析发现柠檬烯的浓度在 1.5~11 mg/kg,这与原生 PET 有很大的不同。由于一小部分样本也从绿点(Green Dot)

收集中提取,这些样本很可能包含来自非食品应用的 PET 容器。Brouwer^[51]对 3 种不同的 rPET 中的 VOCs 进行了从瓶到矿泉水中的迁移研究,当迁移温度为 40 $^{\circ}\text{C}$,迁移时间大于 10 d 时,柠檬烯的迁移量差距均很小(0.01~0.03 $\mu\text{g/L}$),处于安全范围。

2.1.3 苯

rPET 中的苯主要是由于在再生过程当中多种物质发生热降解而形成的。同时,对不同来源的 PET 因为收集方式和清洗方式的不同也会造成不同程度的苯残留。苯是一类挥发性很大的物质,极易容易在环境中扩散。高浓度的苯摄入会损害人的神经系统,引起急性中毒,从而导致神经痉挛甚至昏迷、死亡。有研究表明,引起苯中毒的部分原因是在人体内苯生成了苯酚^[52]。

Peters 等^[35]以不同回收料含量的 rPET 瓶为对象,研究了苯的残留量以及苯在矿泉水中的迁移。发现苯在原生 PET 和含有 25%回收料的 rPET 瓶中未检测到残留,而在含有 50%、75%回收料的 rPET 瓶中却能检测到,并且苯的残留量随回收料含量的升高而升高。rPET 瓶中的苯在迁移温度为 40 $^{\circ}\text{C}$ 、迁移时间大于 10 d 的条件下,rPET 瓶中的苯在矿泉水中的迁移量均较小(0.037~0.388 $\mu\text{g/L}$),并且同样遵循着苯的迁移浓度随 rPET 中回收料含量的升高而升高的规律。Komolprasert 等^[53]也对苯从 rPET 中迁移到食品模拟物中的含量进行了研究,发现当 rPET 中苯的含量从 0.6 mg/kg 增加到 218 mg/kg 时,会导致苯的迁移水平更高,但在最高含量下,rPET 中的迁移浓度也小于 20 $\mu\text{g/L}$ 。

2.1.4 苯乙烯

rPET 中的苯乙烯可能来自于某些聚合物的降解,如:在一些 rPET 制品的原料中可能存在着聚苯乙烯污染物,从而降解产生了苯乙烯。苯乙烯的迁出对人体的危害很大。长期接触苯乙烯会造成肾脏、肝脏等多种器官和神经、免疫、生殖等系统的损伤^[54],在体内还能引起蛋白质功能改变和基因突变^[55],目前被列为可疑致癌物。

Brouwer 等^[51]对 rPET 中不同类型的物质迁移做了研究,在矿泉水中发现了苯乙烯的存在。苯乙烯的迁移浓度和苯相似,并且迁移浓度都比较低,在 0.011~0.063 $\mu\text{g/L}$ 。除此之外,还发现对于回收料含量不同的 rPET 材料,其迁移浓度也有所不同,但一般都是遵循着回收料含量越高,苯乙烯迁移浓度也就越高的规律。也就是说,苯乙烯的迁移量与 rPET 的品质和回收料含量有着密切的关系。Dimitrov 等^[56]分别对原生 PET 和 rPET 的热降解产物进行分析,在两者之间都发现了有毒有害的苯乙烯存在。这表明苯乙烯并非 rPET 中特有的物质。

2.2 非挥发性有机化合物

低聚物是 PET 和 rPET 中众所周知的聚合副产物^[57-59], 也是最主要的非挥发有机物。为了确保 rPET 在使用过程中的安全, 必须对低聚物的迁移进行评估^[16]。低聚物是由几个单体形成的聚合物, 它能够在聚合物制造过程中形成, 甚至也可能会在使用过程当中降解形成。由于低聚物的复杂性, 在 rPET 中进行鉴定和对食品模拟物进行迁移研究存在着一定的困难。EU No.10/2011、GB 9685—2016 中并没有 PET 低聚物的迁移限量, 但不可否认的是低聚物的过度迁移可能会对食品的质量和人体健康造成影响。

Ubeda 等^[59]采用超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱技术对不同来源的原生和回收 PET 进行分析, 并对其中的低聚物进行了定性、定量分析和迁移研究。共检测到 10 种环状低聚物和 4 种直线形低聚物, 均由对苯二甲酸 (Terephthalic Acid, TPA)、乙二醇 (Ethylene Glycol, EG) 或二甘醇 (Diethylene Glycol, DEG) 组成, 主要包括二聚体、三聚体、四聚体和五聚体, 但线性结构仅在二聚体和三聚体中检测到。笔者也进行了迁移实验, 结果显示大部分的低聚物都能够转移到脂肪食物模拟物 (体积分数为 95% 的乙醇) 中。这些研究表明, rPET 中低聚物的存在比较复杂, 在对 rPET 用于食品接触进行安全评价时, 研究其中低聚物的种类和向食品的迁移很有必要。

Brouwer 等^[51]分析了不同来源的 rPET (A、B、C 型) 作为原料制成的再生 PET, 同样发现了一些环状低聚物。A 型 rPET 源于单一收集系统中, B 型和 C 型 rPET 源于不同回收商的共同收集和分类系统中。这些环状低聚体的最低浓度出现在 A 型 rPET 中, B 型 rPET 颗粒浓度略高, C 型 rPET 颗粒浓度最高。这些低聚物在瓶子中的浓度不受 rPET 含量和质量的影响, 即使是原生 PET 瓶中也显示出同样高水平的低聚物。这些低聚物可能是在生产过程中 PET 材料较长时间暴露于较高温度而形成的。

2.3 重金属

不同的制造商制成的 rPET 瓶的质量水平可能有所不同, 即使是由相同的回收材料制成的 rPET 塑料瓶也有可能产生不同的重金属迁移水平。消费后 PET 的回收是通过从均质沉积物 (如碳酸和非碳酸饮料瓶) 或从被聚氯乙烯、尼龙和各种添加剂污染的非均质沉积物中收集而来, 因此 rPET 可能会被各种材料污染^[60]。重金属污染物的来源主要存在以下几个方面: 其一是原生 PET 塑料中存在的含重金属颜料^[61-63], 其二是在回收过程中的金属夹杂物^[64-65], 其三是所使用的金属催化剂^[66]。Perring 等^[67]使用电感耦合等离子体质谱 (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, ICP-MS) 和电感耦合原子发射光谱仪 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer, ICP-AES) 识别和定量了 rPET 食品包装中铬、铅、镉的存在。如果在正常的包装环境之下, 没有通过屏障将这些金属隔开, 很容易就会使其迁移到食品中, 从而对人体造成一定程度的危害。rPET 中存在的典型重金属如表 2 所示。

2.3.1 铈

三氧化二铈、乙酸铈和乙二醇铈等是 PET 制备最常用的催化剂^[68], 铈系催化剂的使用会导致 rPET 中残留少量铈。GB 9685—2016 规定了 PET 产品中铈的迁移量不得超过 0.04 mg/kg^[69]。铈也被国际癌症研究机构 (International Agency for Research on Cancer, IARC) 列为一种可能的致癌物, 长时间暴露在铈环境中会导致血液胆固醇升高和血糖降低。

Cheng 等^[70]从 5 个商业品牌中选取 21 种不同类型的 rPET 瓶, 利用 ICP-MS 检测 rPET 在不同的处理方法下铈的迁移情况。研究表明加热和微波可导致铈迁移量明显增加, 有些甚至达到了美国环境保护署 (U.S. Environmental Protection Agency, USEPA) 规定的最大污染水平 (6 μg/L)。低 pH 水浸泡、室外阳光照射和车内存放对铈浸出没有显著影响, 但未经水洗的 rPET 中铈浸出浓度比经水洗后的铈浸出浓度高。

表 2 rPET 中存在的典型重金属
Tab.2 Typical heavy metals present in rPET

重金属	可能来源	特定迁移限量(EU)/ (mg·kg ⁻¹)	特定迁移限量(CH)/ (mg·kg ⁻¹)	毒理学数据
铈	铈催化剂	0.04	0.04	LD ₅₀ 值为 7 000 mg/kg (大鼠经口)
镉	着色剂、稳定剂	ND	—	LD ₅₀ 值为 300 mg/kg(大鼠)
铬	着色剂	ND	—	LD ₅₀ 值为 100 mg/kg(小鼠)
铅	着色剂	ND	—	LD ₅₀ 值为 27.5 mg/kg(大鼠)
镍	热稳定剂	0.02	—	LD ₅₀ 值为 70 mg/kg(大鼠经静脉)

注: EU、CH 分别表示 EU No.10/2011、GB 9685—2016 中的迁移限量标准; ND 和 “—” 分别表示相关法规、标准中不得检出和并未收录; LD₅₀ 表示半数致死量。

这也就表明, rPET 瓶的部分锑浸出来自于制造过程中塑料表面的污染。Brouwer 等^[51]利用 ICP-MS 测定了原生 PET 和选定的 3 个 rPET 球团的重金属元素的组成。结果发现在 rPET 颗粒中锑催化剂的含量为 255 ~ 270 mg/kg, 同时对其进行迁移研究发现, 锑的迁移量处于安全水平范围内。

2.3.2 镉

镉是一种有害的重金属元素, 其化合物经常作为塑料制品中的稳定剂和着色剂。长期接触镉可能会导致肾脏、骨骼损伤和引起癌症的发生^[71]。为了避免对人类和环境造成更大的伤害, 国内外对塑料中的镉含量都制定了一系列的法规。自 1992 年起, 欧盟就禁止镉及其化合物在某些塑料和涂料中作为着色剂使用。

Whitt 等^[72]采用 ICP-AES 确定了各种商用 rPET 薄膜中的重金属污染水平。200 个 rPET 样本中, 有 29 个样本发现了镉元素的存在。Pehlic 等^[73]在原子吸收光谱分析仪上进行塞曼校正分析, 用火焰法测定了 rPET 样品中重金属的含量, 其中镉的测定值是最低的, 约为 0.002 3 mg/kg。

2.3.3 铬

铬是国际上公认的有毒有害物质, 吸入过量可能会引起癌症的发生, 与皮肤接触可能导致过敏, 对环境具有持久的危险性。在塑料制品中, 铬主要用于着色、刻蚀、金属化处理, 以及使得塑料制品具有某些特异功能(如耐高温和高压)。许多研究均表明, rPET 中或多或少存在着重金属铬的迁出, 但其含量都是较少的, 处于安全范围。

Goodlaxson 等^[74]采用电感耦合等离子体发射光谱仪(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, ICP-OES)对含有质量分数为 0% ~ 100%回收料的 rPET 树脂样品进行分析, 研究消解方案对重金属浓度的影响。结果表明, ICP-OES 法测定原生 PET 和 rPET 中铅和锑受到样品制备方式的影响, 但是铬却不受制样方式的影响, 其原因暂时还不清楚。此外, Vorst 等^[61]也在 29 个 rPET 样品中发现有铬的存在, 其平均含量为 8.18 mg/kg。Whitt 等^[65]采用 ICP-AES 分析了 rPET 迁移实验后每种食品模拟液中的重金属含量, 发现在微波处理下释放出来铬的 rPET 数量比在 22.2 °C 和 7.2 °C 储存时的多。然而, 铬的迁移量非常小, rPET 在微波处理期间铬的平均释放量为 0.08 μg/kg。

3 结语

PET 因其良好的性能被广泛应用于食品包装领域。随着食品包装材料用量的迅速增长, 若不对其及

时进行回收利用, 势必会对资源以及环境造成不利的影 响。因此针对 PET 的回收利用正在成为共识, 并且许多国家已经建立了食品接触用 rPET 法规和监管体系, 也在大力推动实现 rPET 制品中的回收料含量达到 100%的愿景。

同时, rPET 若应用于食品包装, 材料中来源广泛的 NIAS 可能会影响食品的安全, 特别是文中提及的一些典型 NIAS 需要着重关注。因此, 生产厂家在 PET 回收再生生产过程中, 需要采取必要的控制手段以减少 NIAS 的产生。从国内外众多研究结果来看, rPET 中许多的 NIAS 迁移量、残留量较小, rPET 已具备成为食品接触材料的可能。因此, 在食品接触用 rPET 的大力发展背景之下, 国家应在现有的回收体系之下, 早日明确 rPET 的法律地位和制定相关 rPET 安全标准, 以确保食品接触用 rPET 的安全性和接轨国际的大量应用。

参考文献:

- [1] WELLE F. Food Law Compliance of Poly(ethylene Terephthalate) (PET) Food Packaging Materials[C]// Proceedings of the Symposium on Food Additives and Packaging/245th American-Chemical-Society National Meeting and Exposition, 2013: 167-195.
 - [2] LI Bo, WANG Zhi-wei, LIN Qin-bao, et al. Study of the Migration of Stabilizer and Plasticizer from Polyethylene Terephthalate into Food Simulants[J]. Journal of Chromatographic Science, 2016, 54(6): 939-951.
 - [3] BEGLEY T H, BILES J E, CUNNINGHAM C, et al. Migration of a UV Stabilizer from Polyethylene Terephthalate (PET) into Food Simulants[J]. Food Additives and Contaminants, 2004, 21(10): 1007-1014.
 - [4] MA Zi-jie, RYBERG M, WANG Peng, et al. China's Import of Waste PET Bottles Benefited Global Plastic Circularity and Environmental Performance[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(45): 16861-16868.
 - [5] WELLE F. Twenty Years of PET Bottle to Bottle Recycling—An Overview[J]. Resources, Conservation & Recycling, 2011, 55(11): 865-875.
 - [6] 徐卫星. 《我国 PET 饮料包装回收利用情况研究报告》发布我国 PET 饮料瓶回收率超 94%[J]. 饮料工业, 2020, 23(5): 79-80.
- XU Wei-xing. The Research Report on the Recycling of PET Beverage Packaging in China Released that the Recycling Rate of PET Beverage Bottles in China Exceeded

- 94%[J]. *The Beverage Industry*, 2020, 23(5): 79-80.
- [7] 区辉彬. 废旧塑料分选技术及设备的研究[J]. *再生资源与循环经济*, 2019, 12(1): 27-30.
- OU Hui-bin. Research on Sorting Techniques and Equipment of Plastic Wastes[J]. *Recycling Research*, 2019, 12(1): 27-30.
- [8] LI Y, YI H, LI M, et al. Synchronous Degradation and Decolorization of Colored Poly(Ethylene Terephthalate) Fabrics for the Synthesis of High Purity Terephthalic Acid[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 366: 132985.
- [9] RAHIMIRESKATI S, NIKBIN I, ALLAHYARI H, et al. Sustainable Approach for Recycling Waste Tire Rubber and Polyethylene Terephthalate (PET) to Produce Green Concrete with Resistance Against Sulfuric Acid Attack[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 126: 166-177.
- [10] MAALOUF C, INGRAO C, SCRUCCA F, et al. An Energy and Carbon Footprint Assessment Upon the Usage of Hemp-Lime Concrete and Recycled-PET Façades for Office Facilities in France and Italy[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 170: 1640-1653.
- [11] XIA Yun, YANG Xin-yi, GONG Dun-hong, et al. Preparation and Characterization of Waterborne Alkyd-Amino Baking Coatings Based on Waste Polyethylene Terephthalate[J]. *Royal Society Open Science*, 2020, 7(1): 191447.
- [12] DEVASAHAYAM S, SINGH RAMAN R K, CHENNAKESAVULU K, et al. Plastics-Villain or Hero? Polymers and Recycled Polymers in Mineral and Metallurgical Processing-a Review[J]. *Materials*, 2019, 12(4): 655.
- [13] PINTER E, WELLE F, MAYRHOFER E, et al. Circularity Study on PET Bottle-To-Bottle Recycling[J]. *Sustainability*, 2021, 13(13): 7370.
- [14] VILAPLANA F, KARLSSON S. Quality Concepts for the Improved Use of Recycled Polymeric Materials: A Review[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2008, 293(4): 274-297.
- [15] AWAJA F, PAVEL D. Review: Recycling of PET[J]. *European Polymer Journal*, 2005, 41: 1453-1477.
- [16] DUTRA C, DE ALVARENGA FREIRE M T, NERIN C, et al. Migration of Residual Nonvolatile and Inorganic Compounds from Recycled Post-Consumer PET and HDPE[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2014, 25(4): 686-696.
- [17] US FDA, Guidance for Industry: Use of Recycled Plastics in Food Packaging (Chemistry Considerations), FDA, 2006.
- [18] US FDA 2006, Use of Recycled Plastics in Food Packaging (Chemistry Considerations):Guidance for Industry[S].
- [19] EC No 282/2008, Recycled Plastic Materials and Articles Intended To Come into Contact with Foods[S].
- [20] MATERIALS E, FLAVOURINGS, AIDS P. 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): 2184.
- [21] EU NO 1616/2022, Recycled Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Foods, and Repealing Regulation[S].
- [22] EC No 10/2011, Commission Regulation on Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Food[S].
- [23] EU No 2019/904, The Reduction of the Impact of Certain Plastic Products on the Environment (Text with EEA Relevance)[S].
- [24] 日本厚生劳动省食品安全公告0427第2号, 食品用器具、容器和包装中使用再生塑料材料的指南[S].
Food Safety Bulletin 0427 No. 2, Guidelines for the Use of Recycled Plastic Materials in Food Ware, Containers and Packaging[S].
- [25] 食品药品安全部 2021-76 号公告, 食品用器具、容器、包装的标准与规范[S].
Department of Food and Drug Safety Bulletin 2021-76, Standards and Criteria for Ware, Containers, and Packaging for Food[S].
- [26] 任照芳, 李丹, 潘静静, 等. 可持续发展背景下我国食品接触用再生塑料的机遇与挑战[J]. *中国塑料*, 2021, 35(8): 30-36.
REN Zhao-fang, LI Dan, PAN Jing-jing, et al. Opportunities and Challenges of Recycled Plastics Used for Food Contact under Background of Sustainable Development[J]. *China Plastics*, 2021, 35(8): 30-36.
- [27] 台湾省食品药物管理署, 供作食品容器具包装制造使用之 PET 再制酯粒原料适宜性申请作业流程[S].
Food and Drug Administration of Taiwan Province of China, Application Procedure for Raw Material Suita-

- bility of PET Recycled Ester Pellets for the Manufacture of Food Containers and Packaging[S].
- [28] 于杨曜, 林路索. 我国食品接触塑料包装制品再生利用的法律规制: 以 PET 饮料瓶为例[J]. 食品科学, 2019, 40(19): 370-377.
- YU Yang-yao, LIN Lu-suo. Legal Regulation of Recycling of Food Contact Plastic Packaging Materials in China: a Case Study on Polyethylene Terephthalate (PET) Beverage Bottles[J]. Food Science, 2019, 40(19): 370-377.
- [29] GB/T 39171—2020, 废塑料回收技术规范[S].
- GB/T 39171—2020, Technical Specification for Waste Plastic Recycling[S].
- [30] GB/T 37547—2019, 废塑料分类及代码[S].
- GB/T 37547—2019, Classification and Code of Waste Plastics[S].
- [31] GB/T 37821—2019, 废塑料再生利用技术规范[S].
- GB/T 37821—2019, Technical Specifications for Recycling of Waste Plastics[S].
- [32] KATO L S, CONTE-JUNIOR C A. Safety of Plastic Food Packaging: The Challenges about Non-Intentionally Added Substances (NIAS) Discovery, Identification and Risk Assessment[J]. Polymers, 2021, 13(13): 2077.
- [33] LEEMAN W, KRUL L. Non-Intentionally Added Substances in Food Contact Materials: How to Ensure Consumer Safety[J]. Current Opinion in Food Science, 2015, 6: 33-37.
- [34] NERÍN C, BOURDOUX S, FAUST B, et al. Guidance in Selecting Analytical Techniques for Identification and Quantification of Non-Intentionally Added Substances (NIAS) in Food Contact Materials (FCMS)[J]. Food Additives & Contaminants Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment, 2022, 39(3): 620-643.
- [35] PETERS R J B, GROENEVELD I, SANCHEZ P L, et al. Review of Analytical Approaches for the Identification of Non-Intentionally Added Substances in Paper and Board Food Contact Materials[J]. Trends in Food Science & Technology, 2019, 85: 44-54.
- [36] BACH C, DAUCHY X, SEVERIN I, et al. Effect of Sunlight Exposure on the Release of Intentionally and/or Non-Intentionally Added Substances from Polyethylene Terephthalate (PET) Bottles into Water: Chemical Analysis and in Vitro Toxicity[J]. Food Chemistry, 2014, 162: 63-71.
- [37] ZHANG J, WANG Y, SONG D, et al. Thermal Degradation Properties of Polyethylene Terephthalate and Polybutylene Terephthalate[J]. Journal of Textile Research, 2016, 37(7): 34-38.
- [38] NISTICO R. Polyethylene Terephthalate (PET) in the Packaging Industry[J]. Polymer Testing, 2020, 90: 106707.
- [39] MUTSUGA M, KAWAMURA Y, SUGITA-KONISHI Y, et al. Migration of Formaldehyde and Acetaldehyde into Mineral Water in Polyethylene Terephthalate (PET) Bottles[J]. Food Additives and Contaminants, 2006, 23(2): 212-218.
- [40] BAUMJOHANN N, HARMS D. Development of an LC-MS/MS Method for Studying Migration Characteristics of Acetaldehyde in Polyethylene Terephthalate (PET)-Packed Mineral Water[J]. Food Additives and Contaminants Part a-Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment, 2015, 32(9): 1552-1560.
- [41] NAWROCKI J, DABROWSKA A, BORCZ A. Investigation of Carbonyl Compounds in Bottled Waters from Poland[J]. Water Research, 2002, 36(19): 4893-4901.
- [42] DAROWSKA A, BORCZ A, NAWROCKI J. Aldehyde Contamination of Mineral Water Stored in PET Bottles[J]. Food Additives and Contaminants, 2003, 20(12): 1170-1177.
- [43] ABBOUDI M, ODEH A. Impact of Sunlight/Dark Storage on Natural Spring Water Bottled in Polyethylene Terephthalate[J]. Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua, 2015, 64(2): 149-156.
- [44] OHKADO Y, KAWAMURA Y, MUTSUGA M, et al. Analysis of Formaldehyde, Acetaldehyde and Oligomers in Recycled Polyethylene Terephthalate[J]. Shokuhin Eiseigaku Zasshi Journal of the Food Hygienic Society of Japan, 2005, 46(5): 218-223.
- [45] PEÑALVER R, MARÍN C, ARROYO-MANZANARES N, et al. Authentication of Recycled Plastic Content in Water Bottles Using Volatile Fingerprint and Chemometrics[J]. Chemosphere, 2022, 297: 134156.
- [46] LI H, WU X, WU S, et al. Machine Learning Directed Discrimination of Virgin and Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) Based on Non-Targeted Analysis of Volatile Organic Compounds[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 436: 129116.
- [47] 王伟江. 天然活性单萜——柠檬烯的研究进展[J]. 中国食品添加剂, 2005(1): 33-37.

- WANG Wei-jiang. Recent Advances on Limonene, a Natural and Active Monoterpene[J]. *China Food Additives*, 2005(1): 33-37.
- [48] FRANZ R, WELLE F. Contamination Levels in Recollected PET Bottles from Non-Food Applications and Their Impact on the Safety of Recycled PET for Food Contact[J]. *Molecules*, 2020, 25(21): 4998.
- [49] LONDON J A. Optical Recording of Activity in the Hamster Gustatory Cortex Elicited by Electrical Stimulation of the Tongue[J]. *Chemical Senses*, 1990, 15(1): 137-143.
- [50] FRANZ R, MAUER A, WELLE F. European Survey on Post-Consumer Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) Materials to Determine Contamination Levels and Maximum Consumer Exposure from Food Packages Made from Recycled PET[J]. *Food Additives and Contaminants Part a-Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 2004, 21(3): 265-286.
- [51] BROUWER M, ALVARADO F, THODEN V V U. Effect of Recycled Content and rPET Quality on the Properties of PET Bottles, Part III: Modelling of Repetitive Recycling[J]. *Packaging Technology and Science*, 2020, 33(9): 373-383.
- [52] 谷伟, 彭章娥. 苯污染物的环境分布、迁移转化及其风险控制技术[J]. *山东化工*, 2020, 49(5): 259-260.
- GU Wei, PENG Zhang-e. The Environmental Distribution, Migration and Transformation of Benzene Pollutants and Its Risk Control Technology[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2020, 49(5): 259-260.
- [53] KOMOLPRASERT V, LAWSON A R, BEGLEY T H. Migration of Residual Contaminants from Secondary Recycled Poly(ethylene terephthalate) into Food-Simulating Solvents, Aqueous Ethanol and Heptane[J]. *Food Additives and Contaminants*, 1997, 14(5): 491-498.
- [54] WANG Jun-jie, LEI Ni, CUI Jia-wei, et al. Thermal Hazard Analysis of Styrene Polymerization in Microreactor of Varying Diameter[J]. *Processes*, 2020, 8(12): 1650.
- [55] ZHAO Lin, SHEN Yue-qi, SUN Yue, et al. Thermal Hazards Analysis of Styrene in Contact with Impurities[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2020, 68(140): 104315.
- [56] DIMITROV N, KREHULA L K, SIROCIC A P, et al. Analysis of Recycled PET Bottles Products by Pyrolysis-Gas Chromatography[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98(5): 972-979.
- [57] CASTRO LOPEZ M D M, PERNAS A I A, ABAD LOPEZ M J, et al. Assessing Changes on Poly(Ethylene Terephthalate) Properties after Recycling: Mechanical Recycling in Laboratory Versus Postconsumer Recycled Material[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 147(3): 884-894.
- [58] HOPPE M, DE VOOGT P, FRANZ R. Identification and Quantification of Oligomers as Potential Migrants in Plastics Food Contact Materials with a Focus in Polycondensates-A Review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2016, 50(10): 118-130.
- [59] UBEDA S, AZNAR M, NERIN C. Determination of Oligomers in Virgin and Recycled Polyethylene Terephthalate (PET) Samples by UPLC-MS-QTOF[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2018, 410(9): 2377-2384.
- [60] KANG Dong, AURAS R, VORST K, et al. An Exploratory Model for Predicting Post-Consumer Recycled PET Content in PET Sheets[J]. *Polymer Testing*, 2011, 30(1): 60-68.
- [61] VORST K, BROWN W, BAKER S, et al. Survey of Heavy Metal Contamination in Recycled Polyethylene Terephthalate Used For Food Packaging[J]. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 2013, 29(2): 163-173.
- [62] KANELLOPOULOS P G, VEROUTI E, CHRYSOCHOU E, et al. Primary and Secondary Organic Aerosol in an Urban/Industrial Site: Sources, Health Implications and the Role of Plastic Enriched Waste Burning[J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2021, 99: 222-238.
- [63] EDWARDS F L, TCHOUNWOU P B. Environmental Toxicology and Health Effects Associated with Methyl Parathion Exposure—a Scientific Review[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2005, 2(3/4): 430-441.
- [64] GORDANA B R D. Pascoe: Sorting of Waste Plastics for Recycling[J]. *Polimeri*, 2003, 24(1): 49.
- [65] WHITT M, BROWN J, DANES J, et al. Migration of Heavy Metals from Recycled Polyethylene Terephthalate during Storage and Microwave Heating[J]. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 2015, 32(2): 189-207.
- [66] ERIKSEN M K, PIVNENKO K, OLSSON M E, et al. Contamination in Plastic Recycling: Influence of Metals on the Quality of Reprocessed Plastic[J]. *Waste Man-*

- agement (New York, N Y), 2018, 79: 595-606.
- [67] PERRING L, ALONSO M I, ANDREY D, et al. An Evaluation of Analytical Techniques for Determination of Lead, Cadmium, Chromium, and Mercury in Food-Packaging Materials[J]. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 2001, 370(1): 76-81.
- [68] 唐永良. 聚对苯二甲酸乙二醇酯合成催化剂研究进展 [J]. 合成纤维, 2006, 35(7): 19-22.
Tang Yong-liang. Progress in Catalysts of Synthesis of Poly(ethylene terephthalate)[J]. Synthetic Fiber in China, 2006, 35(7): 19-22.
- [69] GB 9685—2016, 食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准[S].
GB 9685—2016, National Standard for Food Safety Standard for the Use of Additives in Food Contact Materials and Products[S].
- [70] CHENG Xiao-liang, SHI Hong-lan, ADAMS C D, et al. Assessment of Metal Contaminations Leaching out from Recycling Plastic Bottles Upon Treatments[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2010, 17(7): 1323-1330.
- [71] ILGREN E. Response to the California EPA's Office of Environmental Health Hazard Assessment Critical Assessment of Ilgren and Chatfield's Studies of Coalinga Chrysotile's Fibrogenicity, Tumorigenicity, and Biopersistence[J]. Indoor and Built Environment, 2002, 11(4): 243-245.
- [72] WHITT M, VORST K, BROWN W, et al. Survey of Heavy Metal Contamination in Recycled Polyethylene Terephthalate Used for Food Packaging[J]. Journal of Plastic Film & Sheeting, 2013, 29(2): 163-173.
- [73] PEHLIC E, SAPCANIN A, NANIC H, et al. The Content of Heavy Metals in "PET" Bottles of Drinking Water and Its Electrical Conductivity[C]// Proceedings of the International Conference on New Technologies, Development and Application, Sarajevo, BOSNIA & HERCEG, 2019.
- [74] GOODLAXSON B, CURTZWILER G, VORST K. Evaluation of Methods for Determining Heavy Metal Content in Polyethylene Terephthalate Food Packaging[J]. Journal of Plastic Film & Sheeting, 2018, 34(2): 119-139.

责任编辑：曾钰婵