

Samenvatting

Gerecycled PET in nieuwe flessen

Het effect op migratie, verkleuring en flessterkte

Ulphard Thoden van Velzen, Fresia Alvarado Chacon en Marieke Brouwer van Wageningen Food & Biobased Research onderzochten de invloed van oorsprong én concentratie gerecycled PET (rPET) in PET-flessen op migratie, verkleuring en sterkte. De inzichten uit dit onderzoek kunnen door het verpakkend bedrijfsleven worden benut bij hun verduurzamingsstrategie.

Polyethyleentereftalaat (PET) is een veel toegepast verpakkingsmateriaal voor drankflessen. De hoofdvraag van dit onderzoek was of, én in welke mate de toepassing van rPET – van verschillende oorsprong en verschillende concentraties rPET (ten opzichte van *virgin*) - invloed heeft op:

- de mate van migratie van stoffen van fles naar inhoud;
- de mate van haze en verkleuring van de fles;
- de barst-drukbestendigheid van de fles.

Resultaten zijn belangrijk voor de voorwaarden én de mate waarin gerecycled PET kan worden gebruikt bij de productie van PET-flessen. En daarmee, onder welke voorwaarden we tot een meer circulaire economie kunnen komen én ook waar mogelijk grenzen liggen.

Onderzoek in hoofdlijnen

Voor het onderzoek zijn drie op de markt voorkomende soorten gerecycled PET met uiteenlopende kwaliteiten verzameld. Hiermee zijn in een kleine productielocatie op een systematische manier honderden flessen geblazen. Naast flessen van virgin PET werden ook flessen met verschillende concentraties rPET geproduceerd, te weten met 25%, 50%, 75% en 100% rPET. De onderzoekers bestudeerden de migratie vanuit deze flessen naar water om zogenoemde 'non-intentionally-added-substances' (NIAS) op te sporen. Er werden verwachte stoffen zoals ethyleen glycol, acetaldehyde, limoneen en oligomeren aangetroffen, maar ook zeer geringe concentraties onverwachte stoffen zoals aceton, furaan, benzeen en styreen. Daarnaast zijn de *haze* (een technische term voor de optische transparantie van de fleswand) en de kleur van de flessen onderzocht om de mate van vergrijzing en verkleuring in kaart te brengen. Op de derde plaats is met zogeheten *stress cracking* testen gekeken naar de barst-drukbestendigheid van de flessen.

De algemene conclusie is dat met name de kwaliteit van rPET de materiaaleigenschappen beïnvloedt. Een slechte kwaliteit heeft een onevenredig grote (negatieve) invloed. Daarnaast lijken er grenzen te zijn aan de verhoudingen rPET ten opzichte van *virgin* bij het produceren van PET-flessen. Bij relatief hoge percentages rPET per fles nemen de materiaaleigenschappen af.

Wettelijk kader en aanleiding voor het onderzoek

Binnen de Europese Unie bestaat uitgebreide regelgeving over de toepassing van gerecycled materiaal voor het verpakken van voedingsmiddelen, waaronder dranken. De regelgeving is gericht op de bescherming van de voedselveiligheid. De productie van frisdrankflessen die rPET bevatten moet in overeenstemming zijn met de Europese FCM-wetgeving (*food contact material*). Bovendien worden door de Europese Commissie binnenkort (mogelijk nog in 2019) zogenaamde '*approval statements*' afgegeven voor geautoriseerde processen van Europese recyclingbedrijven, waarbij zowel wordt gekeken naar het recyclingproces als naar de gebruikte grondstof (beschrijving van het inzamelsysteem waar de flessen uit vandaan komen). Uit flessen die rPET bevatten kunnen zeer kleine hoeveelheden NIAS migreren, waardoor bedrijven zorgvuldig zullen omgaan met het toepassen van hoge concentraties rPET. Dit vormde een reden om in dit onderzoek te verkennen wat de impact is van kwaliteiten rPET, in combinatie

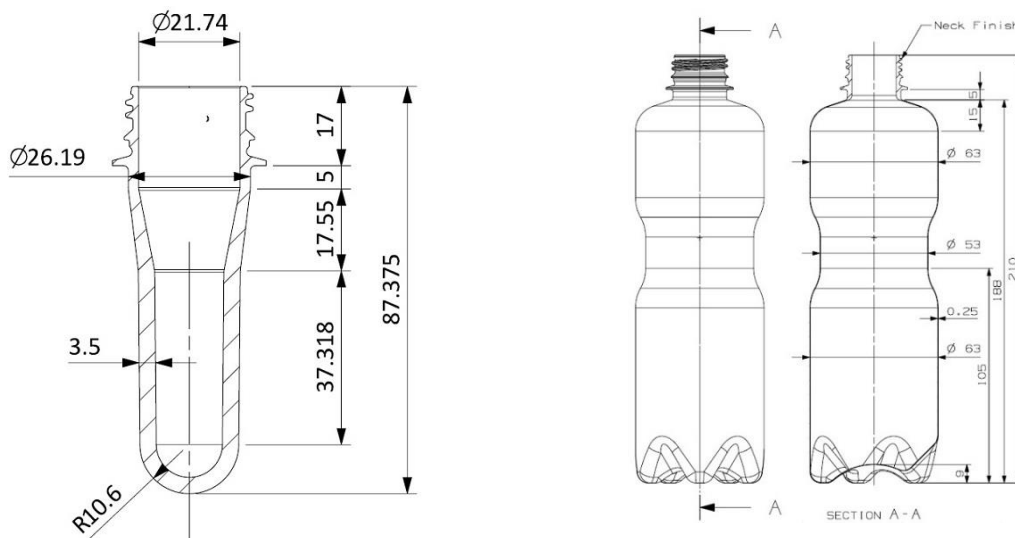
met uiteenlopende verhoudingen rPET (in een fles) op onder meer migratie van niet gewenste stoffen vanuit de flessen naar de inhoud (in dit geval gebotteld water). Gegeven het streven naar een circulaire economie enerzijds en het garanderen van voedselveiligheid anderzijds, kunnen de resultaten van het onderzoek worden benut om op zoek te gaan naar het optimale aandeel rPET in een PET-fles.

Dit rPET-onderzoek maakt deel uit van het wetenschappelijk onderzoeksprogramma van het Kennisinstituut Duurzaam Verpakken en het Topinstituut Food & Nutrition (2014-2019). Het onderzoek is begeleid door een Klankbordgroep (KBG) met vertegenwoordigers van drie frisdrankfabrikanten en de brancheorganisatie FWS. De KBG heeft voorzien in samples rPET en de onderzoekers ondersteund bij het ontwikkelen van de onderzoeksmethode én de interpretatie van de resultaten.

De kleinschalige productie van PET-flessen

Op basis van door de leden van de Klankbordgroep (KBG) ingezonden monsters rPET zijn drie typen rPET onderscheiden: één afkomstig van een recycler die statiegeldflessen verwerkt (mono-collectie) en twee afkomstig van een recycler die gesorteerde en gerecyclede flessen uit gemengd verpakkingsafval recyclet (co-collectie). Voor dit onderzoek is specifiek gevraagd naar hogere en de lagere kwaliteiten rPET. Voor wat betreft de referentie voor *virgin* materiaal is gebruik gemaakt van Indorama RamaPET N180, voorzien door Indorama.

De samples, variërend in oorsprong en samenstelling, en het *virgin* materiaal zijn geanalyseerd door WFBR en Fraunhofer volgens in de industrie gangbare analysemethoden. De testflessen zelf zijn zo getrouw mogelijk geblazen (conform wat in de industrie gebruikelijk is), waarbij per type rPET-materiaal vijf soorten flessen zijn geproduceerd, variërend in het aandeel rPET van 0:100%; 25:75%, 50:50%, 75:25% tot 100:0%.



Figuur 1. Het technisch ontwerp van de fles

De migratie van ongewenste stoffen is onder lab-condities gemeten bij een van de frisdrankfabrikanten, aan de hand van gangbare meetmethoden. Ook is het rPET-materiaal zelf onderzocht op vluchtige stoffen en oligomeren. Met deze gegevens is modelmatig de te verwachten migratie berekend. Deze modelmatige afleidingen blijken goed overeen te komen met de in het experiment gevonden uitkomsten.

Resultaten migratie-analyses: enkele topics

De elementenanalyse (d.w.z. de analyse van elementen uit het Periodiek systeem die worden aangetroffen) laat zien dat in *virgin* materiaal naar verhouding met rPET-granulaat, meer kobalt wordt

aangetroffen; dit wordt toegeschreven aan de productiemethode van PET. Chloor, nauwelijks aanwezig bij PET, wordt aangetroffen in rPET-granulaat en dan vooral bij de rPET uit een co-collectie systeem. De vermoedelijke oorzaak daarvan is de vervuiling van het ingezamelde PET-materiaal door PVC en/of PVdC.

Voor wat betreft vluchtige moleculaire verontreinigingen is gekeken naar vier stoffen: acetaldehyde, 2-methyl-1,3-dioxolaan, benzeen en ethyleen glycol. De verschillende typen granulaten gerecycled en *virgin* PET laten geringe verschillen zien in de aanwezigheid van deze vluchtige verontreinigingen. Tijdens het spuitgieten van de *preforms* en het blazen van de flessen ontstaan er meer vluchtige verontreinigingen. Er zijn geen waarneembare verschillen in acetaldehyde, 2-methyl-1,3-dioxolaan en ethyleen glycol in de verschillende flessen (% en type rPET). Benzeen vertoont een afwijkend patroon; hiervoor zijn wel duidelijke verschillen te zien tussen de flessen van verschillende type rPET en verschillende samenstellingen (%rPET). rPET uit mono-collectie in relatief laag aandeel (25%) scoort vergelijkbaar met *virgin*. Vooral rPET uit een co-collectiesysteem, maar ook hogere aandelen rPET in de fles laten een ongunstiger beeld zien.

Migratie naar de inhoud (water) is getest na het verblijf van de flessen in een testruimte, gedurende tien dagen bij 40° Celsius. Ook hierbij zijn – afgezien van 2-methyl -1,3-dioxolaan, benzeen en styreen – geen opvallende resultaten waargenomen tussen kwaliteiten en samenstellingen. Opvallend is dat 2-methyl -1,3-dioxolaan meer voorkomt in water in *virgin* flessen, dan in rPET-flessen. Dit wordt toegeschreven aan verschillen in productiemethoden en vooral aan het zogeheten *solid state* postcondensatie proces bij recycling. Benzeen en styreen worden in zeer lage concentraties waargenomen bij rPET uit mono-collectie en neemt toe naarmate het gehalte rPET toeneemt. Bij rPET uit een co-collectiesysteem is de concentratie hoger. Vervuiling door polystyreen is vermoedelijk de oorzaak voor de aanwezigheid van styreen in het rPET uit een co-collectiesysteem.

Resultaten analyse verkleuring, vergrijzing en de barst-drukgevoeligheid

PET-flessen met gerecycled content, bevatten meer verontreinigende deeltjes. De hoeveelheid neemt toe bij een hoger percentage rPET; vooral bij het mengen van *virgin* PET met rPET inputstromen uit een co-collectiesysteem. Deze verontreiniging kan door verschillende oorzaken ontstaan, zoals zand en andere verontreinigingen die in het rPET materiaal worden gekrast tijdens mechanische behandeling (balen persen), door andere materialen in de stroom te recyclen PET-flessen uit fout-gesorteerde objecten of onderdelen van verpakkingen, zoals papier, PS, PE, PP, etc. of door additieven in het rPET materiaal. Deze vervuiling heeft effecten op *haze* en verkleuring.

Haze

De *haze* van de flessen correleert sterk met de deeltjesverontreiniging; een grotere verontreiniging leidt tot minder transparante flessen. Dat is goed te zien bij de verschillende aandelen rPET en is onafhankelijk van de oorsprong van de rPET.

Verkleuring (vergrijzen of vergelen)

Sommige verkleuringsaspecten correleren sterk met de hoeveelheid gerecycled 'content' en de oorsprong van de rPET. Hoe meer rPET, hoe grijzer de fles (L^* -waarde) en er treedt meer vergeling (b^* -waarde) op. De vergrijzing wordt daarbij niet zichtbaar beïnvloed door de oorsprong van de rPET. Voor vergeling (b^*) geldt dat waarschijnlijk wel en speelt de oorsprong in combinatie met het percentage rPET een rol. Tegelijkertijd is het zo dat vergeling niet alleen wordt veroorzaakt door deeltjesverontreiniging, maar ook door producenten kan worden gecorrigeerd door de toevoeging van blauwkleurstof.

Barst-drukgevoeligheid (stress cracking)

De analyse toont aan dat flessen met een hogere intrinsieke viscositeit (IV) een mindere kans hebben op lekken of barsten tijdens de *stress cracking* test. Er is echter geen duidelijke relatie gevonden tussen de IV-waarden en het aandeel en/of oorsprong rPET. Alle granulaten voldoen aan IV-normen die de markt stelt. Bij de geblazen flessen waarvan de IV hoger was ten opzichte van de andere flessen, nam de kans op *stress cracking* af.

Kleine schaal productieomstandigheden versus de praktijk

De kleine schaal productiesituatie kan mogelijk vertekende effecten opleveren in vergelijking met de huidige industriële praktijk, omdat de doorlooptijden van productiestappen in de gebruikte apparatuur langer zijn dan in een praktijksituatie. Daarom zijn aanvullende testen met commercieel flessenmateriaal uitgevoerd, om na te gaan in hoeverre de lab-analyse in lijn is met de analyse van flessenmateriaal dat is geproduceerd op commerciële schaal. Uit deze aanvullende analyse blijkt dat de bevindingen overlappend zijn. De migratie-analyse van op kleine schaal geproduceerde flessen levert derhalve een goede benadering op van het op commerciële schaal geproduceerd materiaal (granulaat en flessen).

Business relevantie van het onderzoek

De aanwezigheid van benzeen in rPET wordt vermoedelijk veroorzaakt door vervuiling van de PET-stroom door PVC en/of PVdC, bijvoorbeeld door het gebruik van PVC-labels of PVC-niet-verpakkingen in het PET-sorteerproduct. PVC kan zowel direct als indirect via katalysatorwerking op PET bijdragen aan de vorming van benzeen. In het onderzoek werd een recht evenredig verband gevonden tussen het gehalte benzeen dat migreert uit een PET-fles en het chloorgehalte van het rPET-granulaat. De hoeveelheden benzeen die migreren zijn zeer gering. Vanuit toxicologisch perspectief heeft een dergelijke blootstelling geen prioriteit voor de volksgezondheid.

Om te bepalen of de blootstelling aan benzeen voldoet aan de Warenwet, dient een risicoanalyse te worden uitgevoerd. Bij een risicoanalyse wordt gekeken naar uiteenlopende consumptiepatronen en lichaamsgewichten, en dit levert vaak geen eenduidig resultaat op. Bij gebrek aan specifieke normen voor deze producten, kan getoetst worden aan de WHO-richtlijn voor drinkwater. In dat geval blijkt dat de hoogst gemeten concentratie benzeen (uit een fles die volledig is gemaakt uit rPET uit een co-collectiesysteem) meer dan de helft kleiner is dan de toegestane concentratie benzeen in drinkwater.

Hoe dan ook is het verstandig zorgvuldig te handelen als het gaat om het gebruik van rPET en zoveel mogelijk het ALARA-principe (As Low As Reasonably Achievable) te volgen; dus te streven naar een zo laag mogelijke blootstelling. Bij gecontroleerde (mono-)stromen lijkt een relatief hoog percentage rPET verantwoord, afhankelijk van de acceptatie-limieten van een fabrikant. In geval van co-collectie (en dus sterkere accumulatie van verontreinigingen in het rPET) doet men er verstandig aan lagere percentages aan te houden.

Het ALARA-principe geldt ook omdat er nog onvoldoende zicht is op de accumulatie van verontreinigingen in de praktijk. Zeker wanneer de herkomst van rPET-stromen niet helemaal vaststaat. Verontreinigingen die verantwoordelijk zijn voor de vorming van benzeen en andere stoffen, kunnen zich ophopen in opeenvolgende recycling-cycli. Eventuele depolymerisatie technieken waarbij de verontreinigingen uitgefilterd worden tijdens het depolymerisatieproces, zouden mogelijk weer schone PET kunnen opleveren. Dit is echter niet onderzocht in dit onderzoek.

Een hoge kwaliteit rPET kan worden bereikt door alleen te werken met een strikt gecontroleerde mono-stroom (statiegeld of anderszins gesloten systemen), waarin ook bij het design zeer sterk rekening wordt gehouden met circulariteit en recycling. Een parallel spoor is om de kwaliteit van het rPET uit co-collectiesystemen te verbeteren, door schonere sorteerproducten te produceren waarbij de vervuiling door PVC, PS en overige polymere- en deeltjesverontreiniging zoveel mogelijk wordt teruggedrongen. Overigens, ook in *virgin* PET-flessen en hoge kwaliteit rPET-flessen komen niet gewenste stoffen voor, zodat er continue aandacht nodig is voor het monitoren van de kwaliteit van het PET en de verpakte inhoud.

Tegelijkertijd verdient het vraagstuk enige nuancering. De geringe blootstelling aan benzeen als gevolg van het gebruik van een hoge kwaliteit rPET in de productie van PET-flessen heeft geen prioriteit vanuit de optiek van de volksgezondheid. Op basis van dit verkennende onderzoek en de politiek-maatschappelijke wens om circulair te gaan, is het evenwel te overwegen een grondiger *risk assessment* uit te voeren, als het gaat om een meer intensieve toepassing van rPET in verpakkingen van voedingsmiddelen.

Wetenschappelijke publicaties (titels conform publicaties)

Alvarado Chacon, F. (WFBR), Brouwer, M.T., Thoden van Velzen, E.U. (TiFN & WFBR), 2019. Effect of recycled content and rPET quality on the properties of PET bottles, part I: optical and mechanical properties.

Thoden van Velzen, E.U., Brouwer, M.T. (TiFN & WFBR); Stärker, C. en Welle, F. (Fraunhofer Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV) 2018. Effect of recycled content and rPET quality on the properties of PET bottles, part II: Migration.

Brouwer M.T., Thoden van Velzen, E.U. (TiFN & WFBR), Alvarado Chacon, F. (WFBR), 2019. Effect of recycled content and rPET quality on the properties of PET bottles, part III: modelling of repetitive recycling.