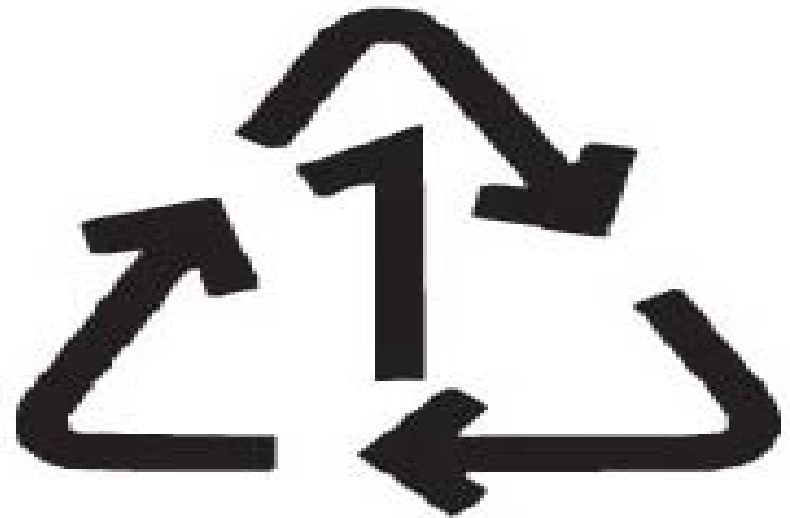
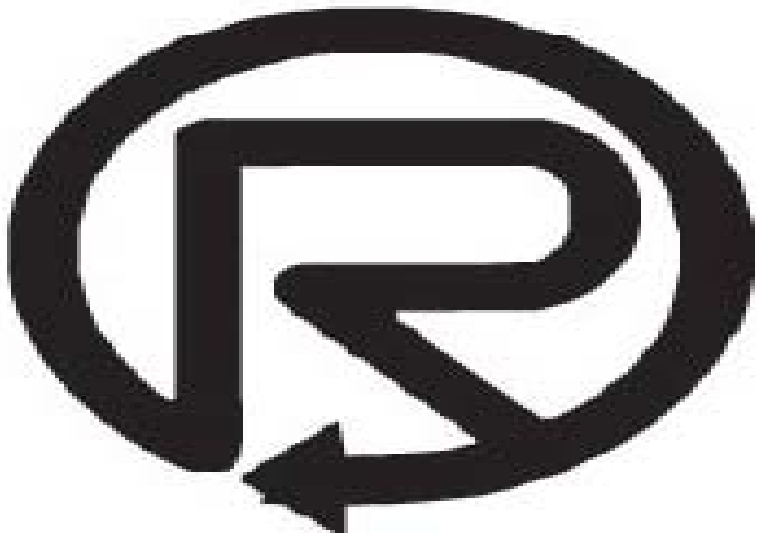


# **P E T**

**Marked with**



# Zdravotní rizika PET a jejich řízení

J. Volf  
SZÚ 2011

# Obsah sdělení

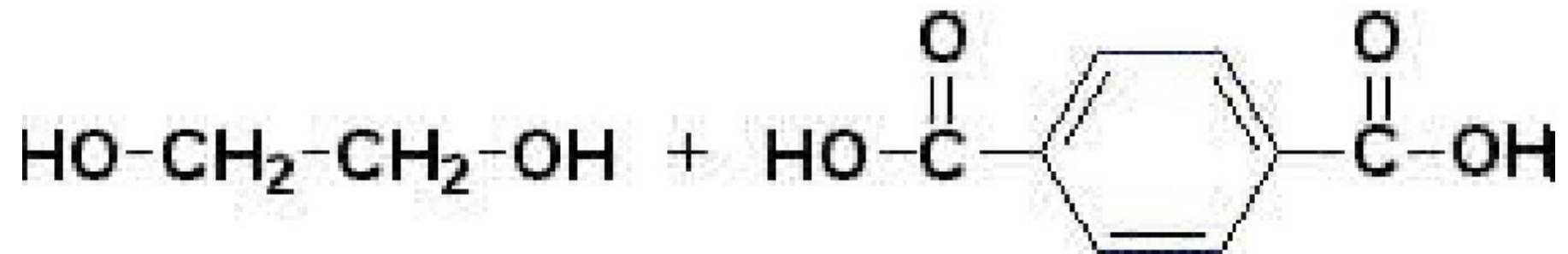
- Základní informace o PET a jeho recyklaci
- Možná zdravotní rizika
  - Kontaminace z výroby PET
  - Kontaminace při recyklaci
- Řízení zdravotních rizik
  - Na úrovni EU
  - Na úrovni národní
  - Na úrovni výrobního závodu
  - Na úrovni odběratele

# Zdroje informací

- <http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/doc/2184.pdf> (PET recyklace 2011)
- <http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/2184.htm>
- <http://www.petrecycling.cz/>

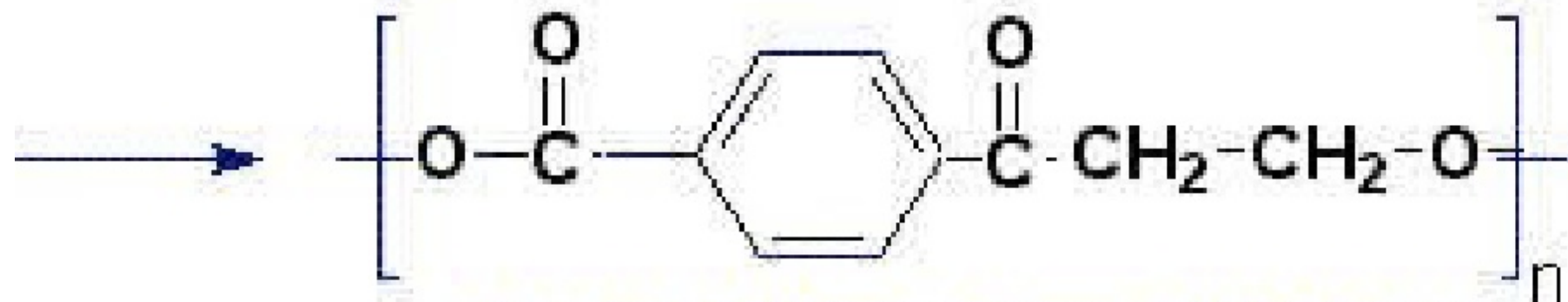
# Historie

- PET patentovali v roce 1941 pánové John Rex Whinfield, James Tennant Dickson a jejich zaměstnavatel *Calico Printers' Association of Manchester*.
- PET lahev patentoval v roce 1973 Nathaniel Wyeth



**Ethylene Glycol**

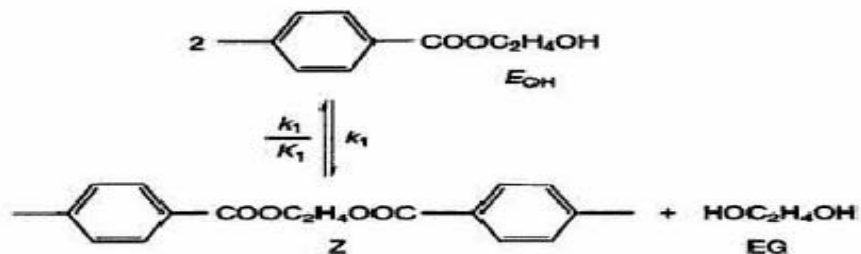
**Terephthalic Acid**



**Polyethylene Terephthalate**

# Reakce

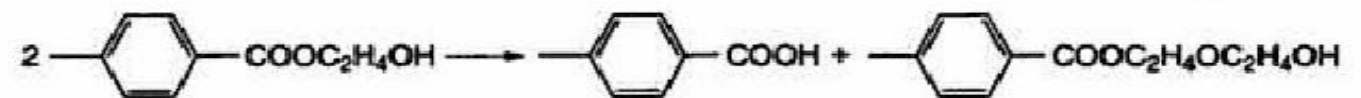
## Reaction 1: Transesterification



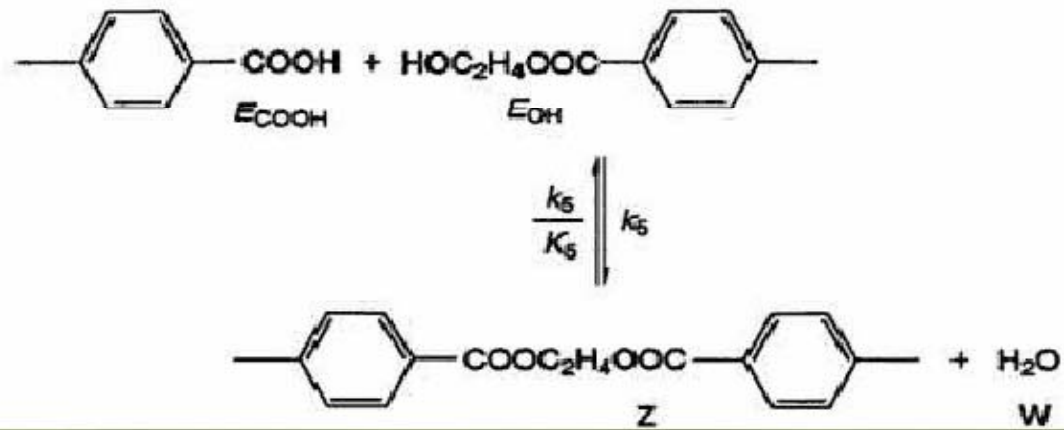
## Reaction 2: Acetaldehyde Formation



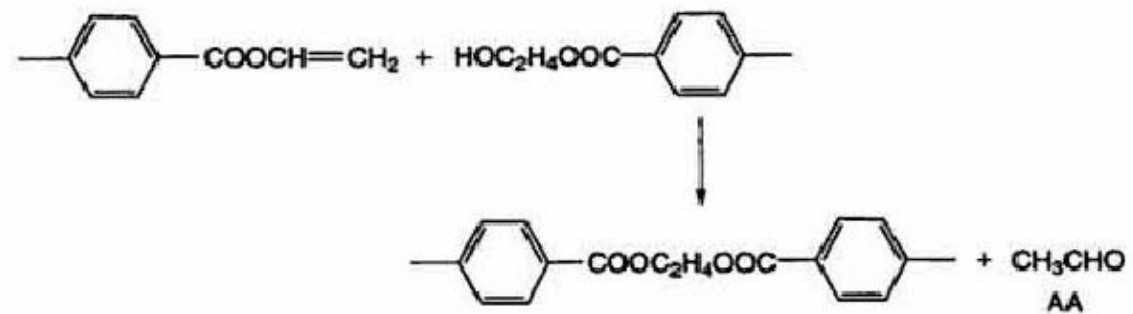
## Reactions 3 and 4: Diethyleneglycol (DEG) Formation



**Reactions 5 and 6: Esterification (Water Formation)**

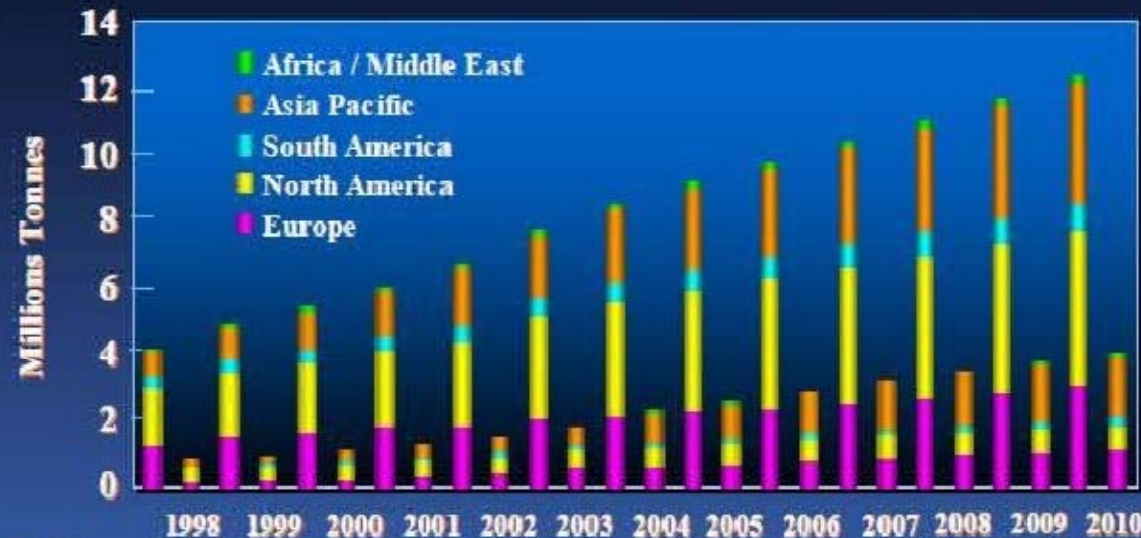


**Reaction 7: Polycondensation of Vinyl End Groups**





# Worldwide PET Bottle Consumption and Collection



Source: PCI

## ■ Collection is Key

- >2.5 millions tons in 2005
- 27% Collection rate in 2005
- > 4.0 millions tons in 2010
- > 32% collection rate in 2010

# USA a EU recyklace 2010

- USA NAPCOR 1,557.2 - T o t a l Amount of Post Consumer Bottles (MMlbs)
  - **2009** 1,444 5,149 28.0%
  - **2010** 1,557 5,350 **29.1%**
- **EU 2010,**
  - **1,451,000 tons of PET were collected and recycled in Europe,**
  - **48.3%**
  - **This collection has been growing by an average of 20% per year.**

# Zdravotní riziko

- Kontaminace potravin
  - Dopad na životní prostředí

# Kontaminace z výroby

- kysličník antimonitý  $\text{Sb}_2 \text{O}_3$
- Acetaldehyd
  
- Endokrinní disruptory

# Koncentrace antimonu - voda ng/l

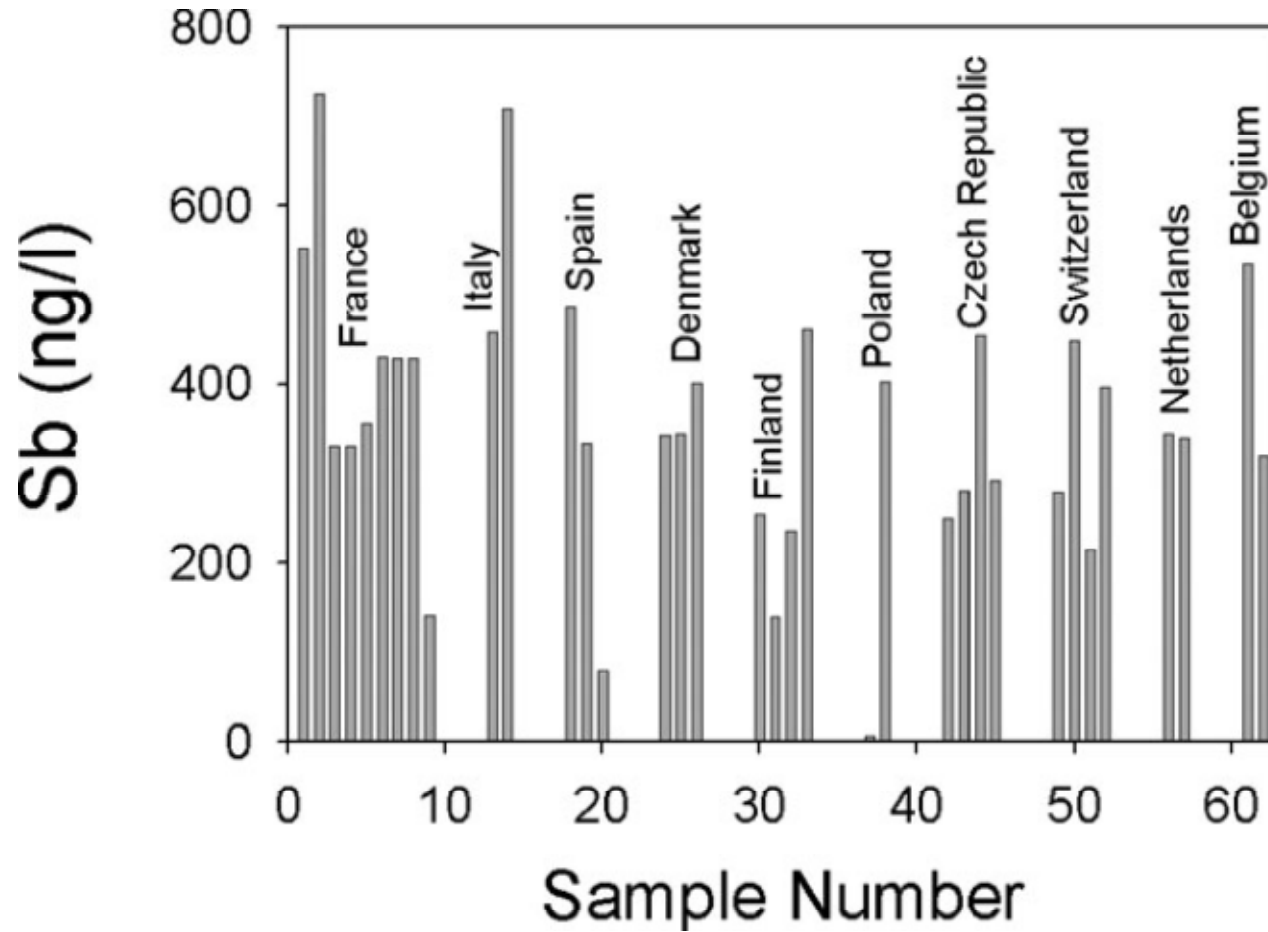
William Shotyk,\* Michael Krachler and Bin Chen

J. Environ. Monit., 2006, 8, 288–292

- Zdroj 3.8 +- 0.9 (n = 5)
- Sklo 11.5 +- 4.4 (n = 6)
- PET 359.0+-54 (n = 6)
- PET 3měsíce 626.0+-15 (n = 3)

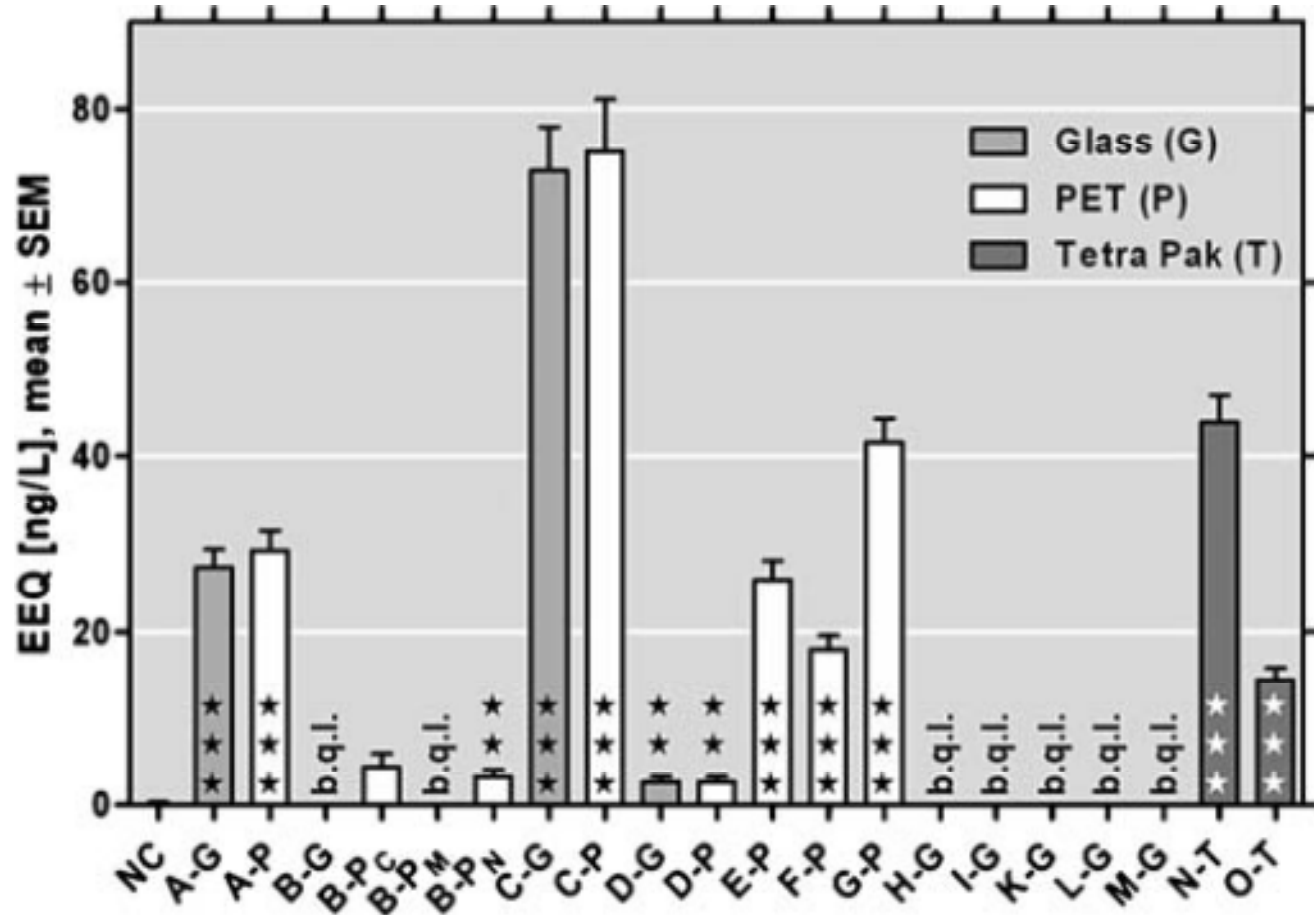
# Contamination of Canadian and European bottled waters with antimony from PET containers

William Shotyk,\* Michael Krachler and Bin Chen  
J. Environ. Monit., 2006, 8, 288–292



# Endocrine disruptors in bottled mineral water: total estrogenic burden and migration from plastic bottles

Martin Wagner & Jörg Oehlmann  
 Environ Sci Pollut Res (2009) 16:278–286



Potamopyrgus antipodarum

Estrogenic activity, EEQ (ng/l)

# Recyklace

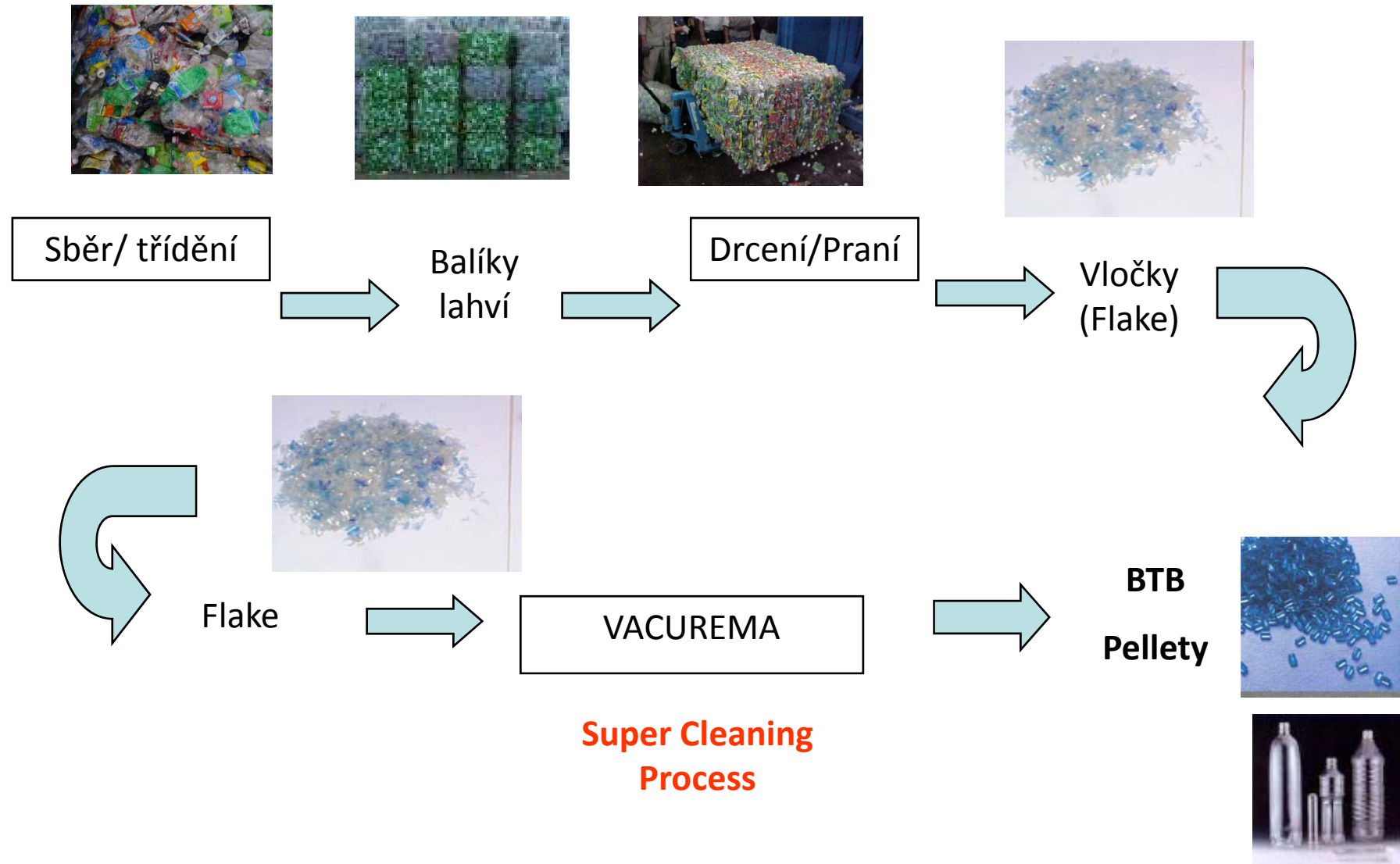
- Od 1997
- Zpět PET
  - Mechanická
    - BTB
    - materiál
  - Chemická



# Za recyklaci PET podle EC 282/2008 se nepovažuje

- Tzv. chemická regenerace PET depolymerizace (n menší než 8)
- Tj. rozklad na molekuly následujícími postupy:
  - Glycolýza
  - Metanolýza
  - Saponifikace
  - (Pyrolýza)

# Steps for BTB



# Řízení zdravotních rizik

- EU legislativa
  - o materiálech a předmětech z plastů určených pro styk s potravinami, Nařízení, **10/2011/EU**
  - o materiálech a předmětech z recyklovaných plastů určených pro styk s potravinami a o změně nařízení (ES) č. 2023/2006, Nařízení, **282/2008/ES**
  - **A související**
- Správná výrobní praxe
- Scientific opinion, EFSA
- Dozor, audit

<http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/2184.htm>

- **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**

# Hodnocení zátěžového testu EFSA

- Hodnocení bezpečnosti procesu recyklace PET pro kontakt s potravinami
- Hodnocení účinnosti čistících schopností technologie či procesu
- hladina kontaminace pro každý kontaminant 3 mg/kg PET (Cres)
- Porovnání s modelovanou koncentrací v recyklovaném PET (Cmod). Vypočtené na základě konzervativních migračních modelů
- Nesmí překročit dietární expozici 0.0025 µg/kg bw/day, (pro genotoxické látky) to znamená přijatelné riziko.
- 0.1 µg/kg iv potravině vyhoví i scénáři pro pětikilové mimino.
- Pro batolata a dospělé je to potom migrace mezi 0.75 a 0.15 µg/kg potravin
  
- Pokud je recyklační proces a technologie takto snížit vstupní koncentraci 3 mg/kg PET lze považovat za bezpečný
- Panel předpokládá, že non - food obaly nepřekročí na vstupu do recyklace maximálně 5% .

# Kontaminace v recyklovaném PET

- Sběr
  - Zbytky potravin
  - Využitím pro jiné látky, chemikálie „cokoliv“
  - Lahve a obaly od všeho možného, ne od nápojů či jídla
  - Obaly nevyrobené dle zásad platných v EU
  - Obaly z jiného materiálu než PET
- Látky a přípravky použité při recyklaci – detergenty, louhy
- Produkty degradace

# Situace v EU

- Celá řada studií a projektů např. FAIR CT98-4318
- 0,03 až 0,04% PET lahví je použito sekundárně pro něco jiného než jídlo
- Koncentrace se pohybuje kolem ppm tj. mg/kg
- Nejčastěji toluen a xylen
- Kolem 5% PET lahví od jiných produktů

## **Explanatory note on Transitional measures for the authorisation of recycling processes under Regulation**

(EC) No 282/2008

Some questions have been raised concerning the application of Articles 13, 14 and 16 of Regulation (EC) No 282/2008 on recycled plastic materials and articles intended to come into contact with foods.

In order to clarify this point, the Directorate General Health and Consumers would like to remind the following:

Applications concerning "existing" processes<sup>1</sup> have to be submitted by 31 December 2009 and received by the national contact point by this date.

The list of national contact points is published on the Europa website:

[http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/foodcontact/nat\\_contact\\_points\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/foodcontact/nat_contact_points_en.pdf)

- **If no valid application on an "existing" process is submitted or a process is not authorised, the process can continue to be used until 6 months after the adoption by the Commission of the decisions on the processes received in the initial phase.**
- Materials and articles containing recycled plastics from "existing" processes can be traded until the exhaustion of stocks.
- **Applications concerning "new" processes<sup>2</sup> can be submitted at any time (before and after 31 December 2009).**
- **National rules will continue to apply to recycled materials and articles until the adoption of Community decisions on recycling processes.**

<sup>1</sup> An "existing" process is a process that was in place at the entry into force of the Regulation (17 April 2008)

<sup>2</sup> An "new" process is a process that was NOT in place at the entry into force of the Regulation (17 April 2008)



# Označení - identifikace

## Identification Systems for PET containers



PETE

SPI (USA)



PET

DIN (Germany)



PET

Italy



PET

Recycling Schweiz

# Recyklace

- Celosvětově se sebralo 5.8 milionů tun PET v r. 2009.
  - 4.7 mil. tun na výrobu vložek
  - 3.4 mil. tun na výrobu vláken,
  - 0.5 mil. tun na výrobu lahví,  
(Source: PCI, [www.pcipetpackaging.co.uk](http://www.pcipetpackaging.co.uk) )
- EU
  - 1.45 mil.tun na výrobu PET lahví (2010)
  - 0.975 mil.tun na výrobu PET vložek
  - 0.382 mil. tun na výrobu vláken
  - 0.244 mil.tun na výrobu lahví,  
(Source: PCI for Petcore)

# Tři základy správné výrobní praxe při recyklaci PET lahví

- **Stabilita výroby** – s kvalitní dokumentací. Jsou stanoveny parametry výroby – toky materiálů a pomocných medií, jejich vstupní a případně výstupní parametry včetně povolených odchylek, je stanovena zodpovědnost pracovníků a druh dokumentace (včetně její archivace)
- **Odpovídající kontrola procesu a výrobku** tj. sledují se všechny fyzikální a chemické parametry od materiálového vstupu až po finální výrobek, jsou stanoveny kontrolní body a rozsah kontroly v nich.
- **Sledovatelnost (traceableness)** tj. zpětně je možno vysledovat kdy, za jakých podmínek a z čeho byl obal pro potravinu vyroben

# Dozor

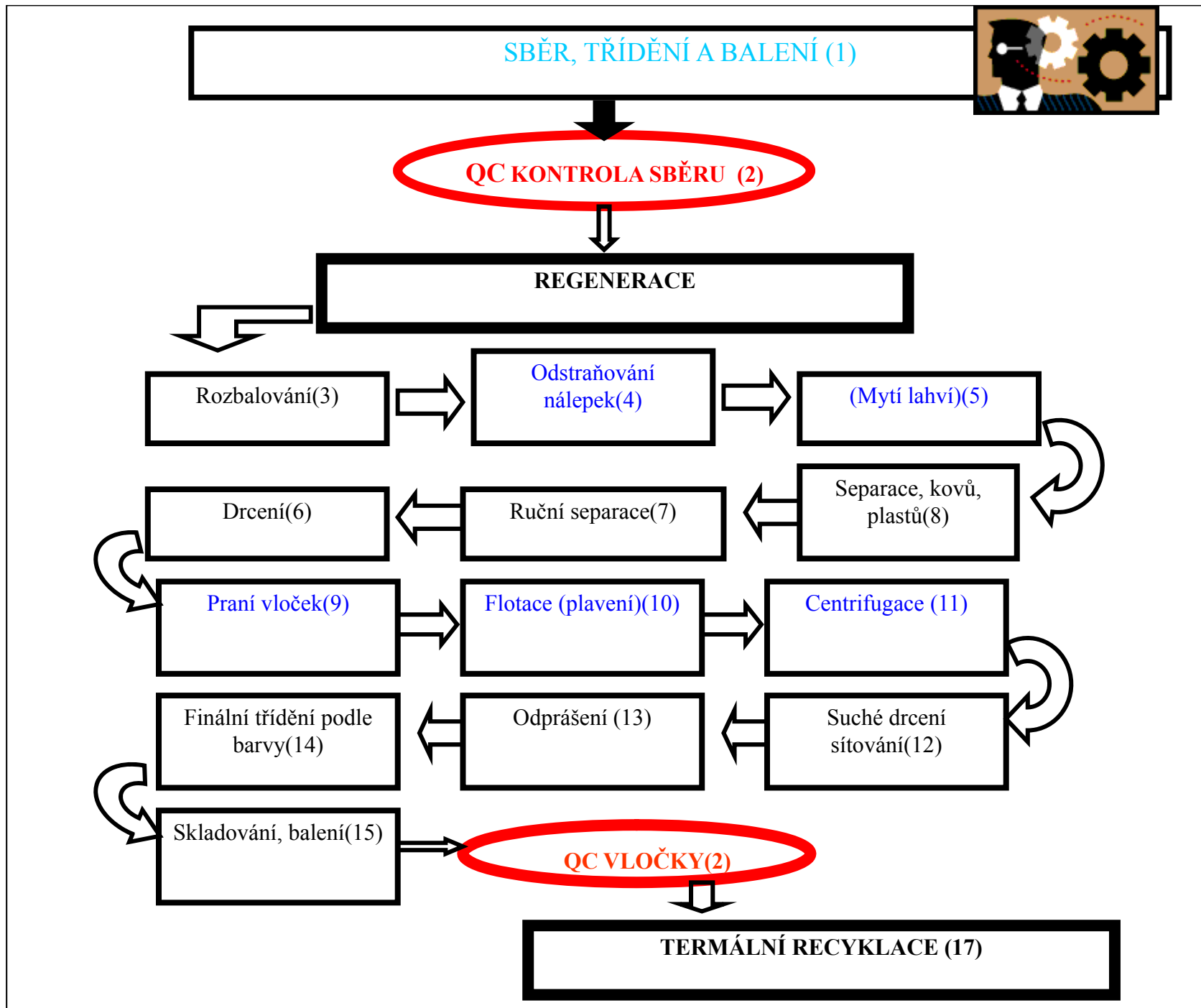
- Součástí dokumentace, vypracované ve shodě s předpisy EU a národní legislativy a v souladu se správnou výrobní praxí se identifikují **kritické body** , které jsou součástí analýzy a řízení zdravotních.
- Tyto **kritické body** jsou také kontrolními body.
- Jejich správné stanovení, včetně specifických kontrolních a řídicích opatření snižuje riziko selhání systému recyklace a tak snižuje riziko expozice a zdravotního rizika pro spotřebitele.

# Odborný dozor I

- Má organizace zavedenou správnou výrobní praxi? Zahrnuje tento princip i vstupní suroviny PCR PET
- Má organizace řídicí dokumentaci procesu? Je zachován princip zpětného vysledování?
- Lze z dokumentů posoudit QA/QC?
- Byl proveden a vyhodnocen zátěžový test linky?
- Odpovídá QA zdravotním rizikům?

# Vybraná kritéria kontrolu kvality pro recyklát PET lahví

- ***Kvalita vstupního odpadu***
  - ***V dokumentaci a v provozu prověřit shodu***
    - Sběrnou oblast – dodavatel
    - Složení
      - domácí odpad
      - z drobných podniků
      - z průmyslové oblasti
    - Rizika
      - Zemědělství
      - ?
    - Jsou vytipovány nečistoty
      - které se nachází standardně,
      - nestandardně – výjimečně
    - Doprava a možnosti kontaminace (záměny) při dopravě
    - Značení, označení šarží, váhy a jiné identifikační údaje..



# Organizace sběru odpadů z obalů

- The European Union directive concerning Packaging and Packaging waste (2004/12/EC) stipulates that Member States must set into place a collection system for recovering used packages. However, it is up to each single Member State to decide on the collection method that is most suited.
- Basically, post-consumer waste collection schemes in place in the various Member States (and the EU candidate countries) are the following: kerbside collection, drop-off locations, return vending machines, refill/deposit.



# SBĚR



# Rizika „TRACE“ PRINCIPE



# Povolené znečištění odpad I (příklady)

- Méně nebo rovno 2 % (hm)
  - Plastických nádob jiných než „klasické PET lahve“
  - Jiné formy odpadů z plastů tašky, filmy, pytle,
  - Dalšího odpadu z domácnosti ocel, hliník, papír, lepenka
  - Noviny, magazíny, revue

# Povolené znečištění odpad II (příklady)

- **Méně nebo rovno 0,2 % (hm)**
  - Lahve a plastické nádoby s jedlým nebo ztuženým jedlým tukem
  - Skleněné lahve nebo kousky skla
- **Méně nebo rovno 0,02% (hm)**
  - Lahve nebo nádoby obsahující nebezpečné substance tak jak jsou *definovány příslušnou legislativou* Minerální nebo syntetické oleje, barvy, rozpouštědla, politury, laky, inkousty, lepidla, tmely, pesticidy

# Dozor – poznámky I

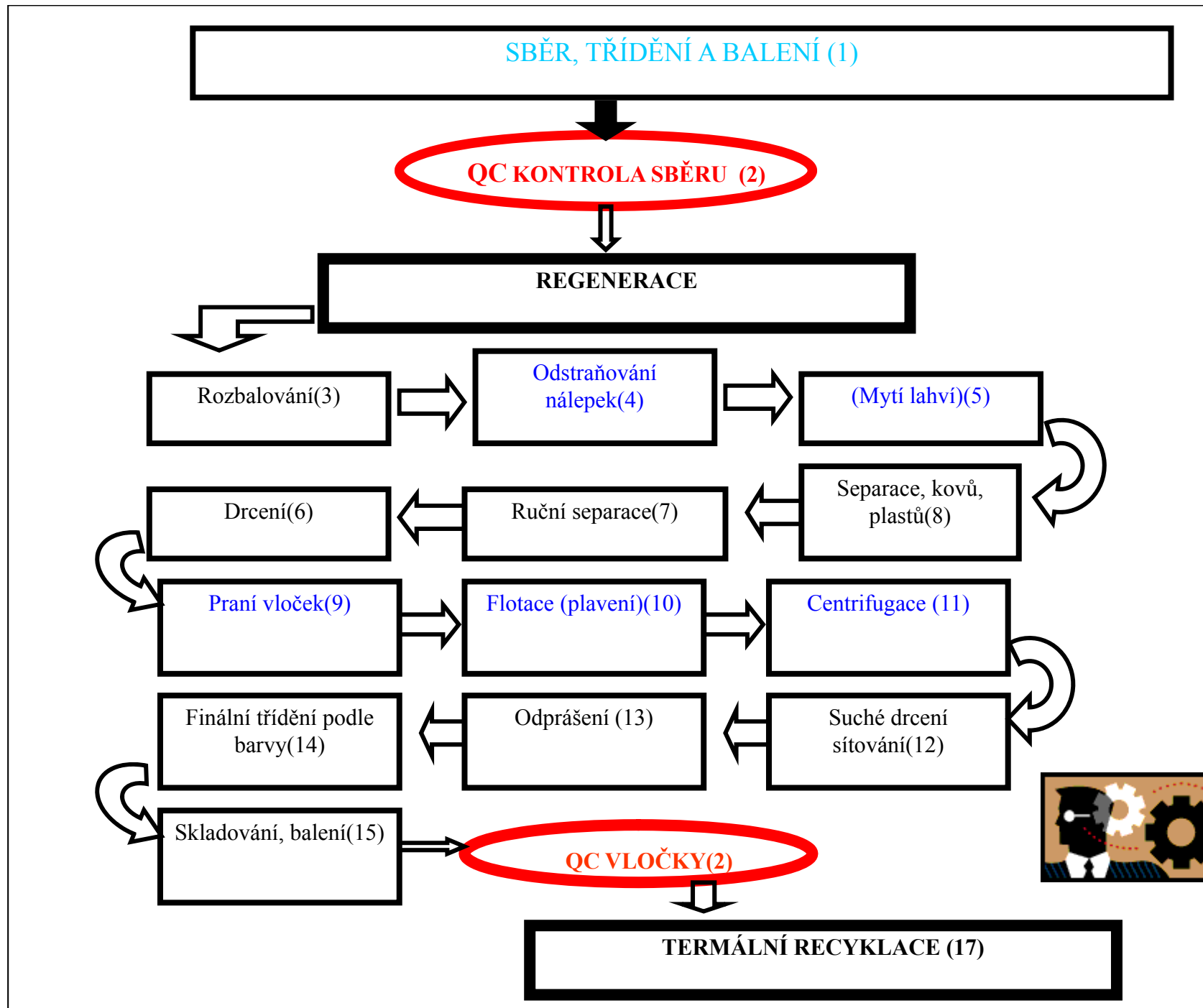
- ***Pro recyklaci BtB lze jako, vstupní surovinu používá pouze PET obaly od potravin získané separovaným sběrem***
  - ***Od zákazníků (vratné obaly u nás ne)***
  - ***Od speciálních sběrných společností***
- ***Jsou k dispozici kontrolní protokoly vstupního materiálu, kontrolní zápisy?***
- ***Je systém deklarovaný systém QA vstupní suroviny PET lahví dodržen?***

# Dozor meziprodukt -vločky

- **Ujistěte se, že dokumentace a kontrolní protokoly dokládají, že třídí proces kontrolované technologie eliminuje všechny ostatní plasty a materiály a je účinný alespoň z 99%.**
- Posudte pracovní podmínky, kategorizaci, včetně rozsahu vstupních a periodických prohlídek (visus a barvocit u ručního třídění)
- Porovnejte QA a protokoly s dokumentací
- Kontrolujete i dodržení fyzikálních vlastností vloček, celkový obsah acetaldehydu, ethylenglykolu?

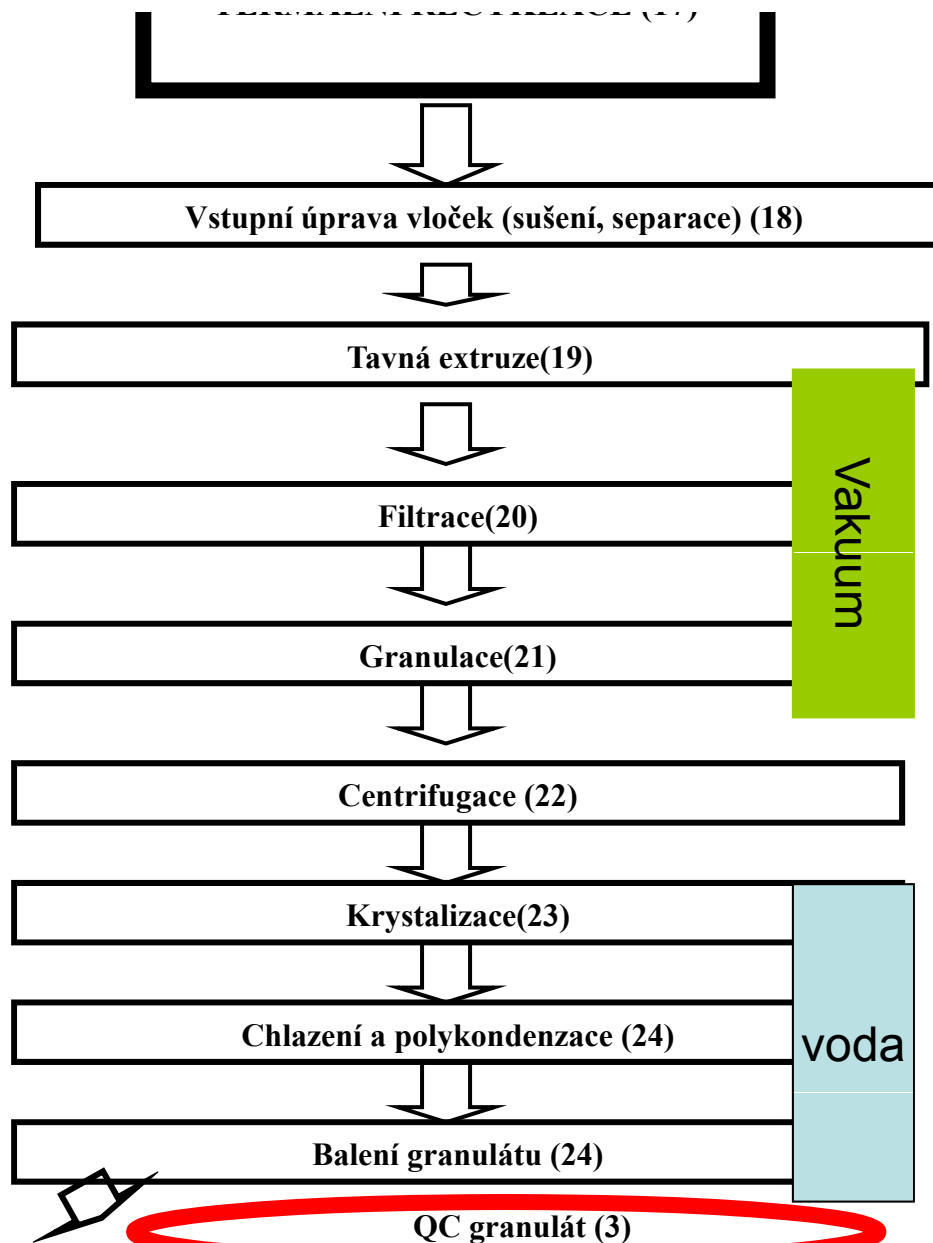
## Příklady parametrů kvality vloček po ukončení jejich vyčištění a sušení.

Parametr	Jednotky	Hodnota
Celkové znečištění	ppm	Méně než 0,05
Rozíly v pH mezi šaržemi	pH	Méně než 0,5
Sypká hmotnost	kg/m <sup>3</sup>	290 až 350
Velikost vloček	mm	6-12 pozn. Je důležitá stabilita – nastavení řezací hlavy.
Obsah prachu (částice menší než 1 mm)	%	≤1%
vlhkost	%	0,9 pozn. Není důležitá absolutní hodnota, je důležitá stabilita ukazatele.





**SSP**



**Modifikace**

# Dozor granulát








- Dokumentace extrudoru a filtrů – doklad o dodržení technologie QA technologie
  - Teplota ( výsledky měření – kontinuální a jejich archivace
  - Vakuum (dusík) – dodržení předepsaných hodnot a jejich kontrola, dokumentace
    - Viskozita
    - Barevný prostor
    - Hustota
    - Popř. jiné

# Dozor výrobek PET láhev

- Poměr recyklátu a panenského PET – dokumentace
- Protokoly v souladu s QA – stejné jako u lahví vyrobených z panenského PET

# Zátěžový test

- Účinnost čistících stupňů v recyklačním zařízení - procesu se testuje **zátěžovým testem** (challenge test).
- Při tomto testu se organické látky různých chemických a fyzikálních vlastností nechají vniknout (difundovat) do materiálu PET v daleko vyšších koncentracích než by odpovídalo reálné kontaminaci odpadu.
- Směs (koktail),
  - zastoupeny v dostatečném rozsahu molekulových hmotností a v dostatečné koncentraci tak, aby
  - výsledná koncentrace modelových kontaminant byla mezi 500 ppm až 1000 ppm (mg/kg) PET.
  - To odpovídá faktoru bezpečnosti 100 až 1000.
- Jde o průkaz bezpečnosti recyklačního procesu eliminovat náhodnou zátěž látkami, které se přirozeně nevyskytují v obalech od potravin, ale které se tam sporadicky mohou objevit.

Plastic Identification Code	Type of plastic polymer	Properties	Common Packaging Applications
	<a href="#">Polyethylene Terephthalate</a> (PET, PETE)	Clarity, strength, toughness, barrier to gas and moisture.	Soft drink, water and salad dressing bottles; peanut butter and jam jars
	<a href="#">High Density Polyethylene</a> (HDPE)	Stiffness, strength, toughness, resistance to moisture, permeability to gas.	Water pipes, Hula-Hoop (children's game) rings, Milk, juice and water bottles; the occasional shampoo / toiletry bottle
	<a href="#">Polyvinyl Chloride</a> (PVC)	Versatility, clarity, ease of blending, strength, toughness.	Juice bottles; cling films; PVC piping
	<a href="#">Low Density Polyethylene</a> (LDPE)	Ease of processing, strength, toughness, flexibility, ease of sealing, barrier to moisture.	Frozen food bags; squeezable bottles, e.g. honey, mustard; cling films; flexible container lids.
	<a href="#">Polypropylene</a> (PP)	Strength, toughness, resistance to heat, chemicals, grease and oil, versatile, barrier to moisture.	Reusable microwaveable ware; kitchenware; yogurt containers; margarine tubs; microwaveable disposable take-away containers; disposable cups and plates.
	<a href="#">Polystyrene</a> (PS)	Versatility, clarity, easily formed	Egg cartons; packing peanuts; disposable cups, plates, trays and cutlery; disposable take-away containers;
	Other (often <a href="#">polycarbonate</a> or <a href="#">ABS</a> )	Dependent on polymers or combination of polymers	Beverage bottles; baby milk bottles; electronic casing.

# Recyklace jako proces SSP

- Solid systém proces
- Vstupní surovina PET vložky
  - Zachována základní struktura PET
  - Vyčistí se tavenina
    - roztavením
    - Mechanicky ve vakuu či pod ochranou atmosférou
    - Extruzí a filtrací ve vakuu - odplyněním
    - Krystalizací (granulací) ve vodě
  - pouze část posuzovaného systému recyklace
  - Výstup - granulát

# Příklad kokteilu

	CAS	navrzena konc v koktejlů v hm %
1.1.1-trichlorethan	71-55-6	
Toluen	108-88-3	
Acetylaceton	123-54-6	
Chlorbenzen	108-90-7	
Limonen	5689-27-5	
Kresol	95-48-7	
Fenylcyklohexan	827-52-1	
Benzofenon	119-61-9	
Methylstearat	112-61-8	
Dichlormethan	75-09-2	

# Pro analýzu - hodnocení zdravotního rizika platí několik postulátů

- PET může být kontaminován prakticky **jakoukoliv látkou či sloučeninou**, ale bylo prokázáno, že počet resp. množství takové kontaminace je nízké a pro danou sběrnou oblast více méně stabilní.
- Proces recyklace musí zaručit vznik výrobku – PET granulátu, ze kterého se dají vyrobit obaly (např. PET lahve), které vyhoví celkovým obsahem i migračními testy požadavkům Nařízení 10/2011. Dodržení těchto limitů **zaručuje přijatelnou míru zdravotního rizika pro spotřebitele** potravin nebo nápojů skladovaných v takto vyrobených obalech.
- Proces recyklace musí být **ověřen zátěžovým testem** (challenge test), který je uveden v článku 4 části
- Pro proces recyklace PET a výrobu obalů z recyklovaného materiálu musí být zavedena správná výrobní praxe včetně zabezpečení kvality a také zajištěna kontrola kvality. Za dodržování těchto dokumentů zodpovídá provozovatel.
- Musí být zajištěna **externí kontrola příslušnými orgány**.