

Untersuchung von Mikroplastik in Lebensmitteln und Kosmetika

Darena Schymanski

Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Münsterland-Emscher-Lippe

Das Thema Mikroplastik hat inzwischen großes öffentliches Interesse erlangt. Neben Forschungseinrichtungen aus dem marinen Umfeld befassen sich nicht nur zahlreiche Organisationen, Forschungseinrichtungen und Umweltverbände mit der Problematik der mikroskopisch kleinen Kunststoffteilchen, sondern inzwischen auch der Verbraucherschutz und die Politik.

Auch am Chemischen und Veterinäruntersuchungsamt Münsterland-Emscher-Lippe (CVUA-MEL) wird seit Ende 2015 in einer Kooperation mit der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster Mikroplastik untersucht. Im Fokus: Lebensmittel und Kosmetika. Die erste Studie zu Mikroplastik in Mineralwasser zeigt, dass uns das Thema direkter betrifft, als bisher angenommen.

Woher kommt Mikroplastik?

Ohne Kunststoff geht es nicht mehr. Diese Aussage ist unumstritten. Schaut man allein auf die alltäglichen Gebrauchsgegenstände die uns umgeben, ist ein Auskommen ohne Plastik nicht mehr denkbar und auch nicht wünschenswert. Es entfällt jedoch insbesondere auf die Einwegprodukte der Verpackungsindustrie ein hoher Anteil der Gesamtplastikproduktion. Entsprechend groß und stetig wachsend ist der Anteil an Plastikmüll, der dieser Produktkategorie entstammt. Leider wird der Müll nicht immer einer geordneten Entsorgung zugeführt, sondern landet auch in der Umwelt und in den Weltmeeren. Im Jahr 2010 fanden schätzungsweise zwischen 4,8 und 12,7 Millionen Tonnen Plastikmüll ihren Weg in unsere Ozeane, ohne geeignete Gegenmaßnahmen könnte sich die Plastikmenge bis 2025 sogar verzehnfachen [1]. Unter natürlichen Bedingungen werden Kunststoffe kaum oder nur sehr langsam abgebaut. Einmal ins Meer gelangt, akkumulieren sie in der marinen Umwelt und sind so mittlerweile zu einem globalen Umweltproblem geworden.

Zerfallen diese Kunststoffprodukte durch chemisch-physikalische oder biologische Prozesse zu winzigen Polymerpartikeln (zwischen 5 mm und 1 µm), ist die Rede von sekundärem Mikroplastik. Im Meer und in

Fließ- und Küstengewässern fragmentiert so z.B. eine Plastiktüte durch den Einfluss von Wellenbewegung und UV-Strahlung zu vielen Millionen Mikroplastikpartikeln. Aber auch Reifenabrieb und Fasern aus Kunststoffkleidung können zu sekundärem Mikroplastik gezählt werden. Zu diesen synthetischen Chemiefasern zählen z.B. Kleidung und Heimtextilien aus Polyester, Polyethylen und Elastan.

Daneben werden Kosmetikprodukten wie Zahnpasta, Duschgel oder Peelingprodukten gezielt Kunststoffpartikel in spezifischer Größe wegen ihres mechanischen Reinigungseffektes zugesetzt. Auch werden sie beispielsweise in Reinigungsmitteln, als Additive in Lacken und Farben, als Beschichtungsmittel für Textilien oder Zitrusfrüchte und als Abrasiva in Reinigungsstrahlern eingesetzt. Hier ist die Rede von primärem Mikroplastik, also definiert großen Kunststoffpartikeln die für verschiedenste Anwendungen hergestellt werden [2].

Wie gelangt Mikroplastik in die Umwelt und unsere Meere?

Neben dem direkten Eintragspfad von Mikroplastik durch Littering (siehe Infobox), der die Hauptlast am Kunststoffmüll ausmacht, ist v.a. von primärem Mikroplastik aus kosmetischen Mitteln und sekundärem Mikroplastik aus Textilien, ein Eintrag über den Abwasserpfad in die Umwelt möglich. Die mikroskopisch kleinen synthetischen Abrasiva und Textilfasern werden über die Abwasserentsorgung in die Kanalisation geleitet und von den herkömmlichen Kläranlagen nur teilweise zurückgehalten. Ein Großteil gelangt über die Klärschlämme auf die landwirtschaftlichen Nutzflächen, wo sie kaum bzw. nur sehr langsam abgebaut werden. Weitere Eintragswege von Mikroplastik aus dem Abwassersystem können Mischwasser-Entlastungen und unbehandeltes Wasser aus der Trennkanalisation sein [2]. Neben der Verteilung von Mikroplastik über den Wasserweg ist auch eine Verteilung über die Luft möglich [3].

Im Meer angekommen, kann Mikroplastik aufgrund seiner geringen Größe bereits von marinen Kleinstlebewesen wie Zooplankton

aufgenommen werden und in die Nahrungskette gelangen [4]. Doch auch Fische und größere Meereslebewesen verwechseln die winzigen Partikel mit Nahrung [5].

Littering:

Littering bedeutet Vermüllung oder Verschmutzung durch achtloses Wegwerfen oder Liegenlassen von Müll auf öffentlichem Grund oder in Gewässer.

Was ist die Gefahr für Organismen?

Aufgrund seiner Größe birgt Mikroplastik die Gefahr für viele marine Lebewesen mit Nahrung verwechselt zu werden. In Labor- und Feldstudien konnte gezeigt werden, dass Mikroplastik von Vögeln, Fischen, Schildkröten, Säugetieren und Wirbellosen aufgenommen wurde. Aber auch Plankton absorbiert die winzigen Polymerpartikel, wodurch eine Anreicherung in der Nahrungskette möglich wird. Es konnten einige subletale Effekte auf einzelne niedertrophische Organismen beobachtet werden, wie ein schlechterer Ernährungszustand, eine schlechtere Gesundheit oder ein reduziertes Wachstum und Überleben [6].

Neben dem physikalischen Effekt, den Mikroplastik auf marine Organismen haben kann, stellt es zudem ein langlebiges Transportvehikel für pathogene Mikroorganismen oder invasive Arten [7] (z.B. Algen), aber auch für Schadstoffe [8] dar: Aufgrund der unpolaren Eigenschaft können sich POPs (persistent organic pollutants, Schadstoffe wie PCBs oder Dioxine) an Mikroplastik anreichern und somit nach dessen Aufnahme zu einer Anreicherung im Organismus führen [9]. Selbst wenn die Plastikteilchen wieder ausgeschieden werden, könnten die Schadstoffe im Organismus verbleiben [10].

Mikroplastik in der menschlichen Ernährung?

Bezüglich Fisch und Meeresfrüchten geht die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) von einer geringen zusätzlichen Gesamtbelastung gegenüber Zusatzstoffen

und Kontaminanten durch das aufgenommene Mikroplastik aus [11]. Da toxikologische oder toxikokinetische Daten nicht ausreichend vorliegen, wird empfohlen, analytische Methoden weiter zu entwickeln und zu standardisieren. Vorkommen, Identität und Quantität in Lebensmitteln, als auch die Effekte der Lebensmittelverarbeitung, sollten insbesondere für den Mikroplastikanteil im unteren Mikrometerbereich ($< 150 \mu\text{m}$) untersucht werden. Weiterhin empfiehlt die EFSA Daten über toxikologische Auswirkungen von Mikro- und Nanoplastik auf den menschlichen Verdauungstrakt zu generieren.

Neben dem marinen Eintragspfad von Mikroplastik und eventuell anhaftender oder austretender Schadstoffe und Zusatzstoffe über Fisch und Meerestiere, muss auch die direkte Aufnahme von Mikroplastik durch den Menschen über die sonstige tägliche Ernährung in Betracht gezogen werden.

Bislang existieren nur sehr wenige gesicherte Daten über das Vorkommen von Mikroplastik in Lebensmitteln. Die Anzahl an Veröffentlichungen (Fisch ausgenommen) ist noch gering und beschränkt sich hauptsächlich auf Muscheln und Salz [12]. Eine wissenschaftlich umfassende Risikoanalyse im Sinne des vorbeugenden gesundheitlichen Verbraucherschutzes gibt es bisher nicht [13].

Untersuchung von Mikroplastik am CVUA-MEL

Aufgrund dieser schlechten Datenlage wurde das Projekt „Mikroplastik in Lebensmitteln, Futtermitteln und Kosmetika“ am Chemischen und Veterinäruntersuchungsamt Münsterland-Emscher-Lippe (CVUA-MEL) in Kooperation mit der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster ins Leben gerufen.

Für die Untersuchungen wurde ein Single Particle Explorer der Fa. rap.ID (Berlin) angeschafft. Das Gerät macht sich die Eigenschaft zu Nutze, dass Gold ein schlechter Raman-Emitter ist. Um die Partikel bestmöglich sichtbar zu machen, werden die goldbeschichteten Polycarbonat-Filter im Dunkelfeld mit 20-facher Vergrößerung zuerst gescannt. Danach ermittelt der Rechner Anzahl, Größe und Morphologie der Partikel, die dann von einem Raman-Laser (532 nm) mit voreingestellter Intensität und Dauer beschossen werden. Nach der automatisierten Messung ist es möglich, alle gezählten Partikel mit dem Laser erneut mit beliebiger Intensität und Dauer zu beschließen, um aussagekräftigere Spektren zu erhalten. Der Abgleich der erhaltenen Raman-Spektren mit einer Datenbank lässt Aussagen über die Identität der analysierten Partikel zu.

Mikroplastik in Mineralwasser – ein generelles Problem?

Als erstes wurde eine Methode zur Bestimmung von Mikroplastik in Mineralwasser erstellt. Diese Bestimmungsmethode ist trotz anfänglicher erheblicher Blindwertprobleme fertig gestellt. In der Studie wurden 38 Mineralwässer in Einweg- und Mehrweg-PET-Flaschen, in Glasflaschen und in Getränkepackungen untersucht.

- ⇒ **Analysis of microplastics in water by micro-Raman spectroscopy: Release of plastic particles from different packaging into mineral water**; Water Research, Volume 129, 1. Februar 2018, pages 154-162
- ⇒ **Kunststoffpartikel sind überall – auch in Lebensmitteln?**; Nachrichten aus der Chemie, Volume 64, Issue 9, pages 842–846, September 2016

Ergebnisse der Studie – Mehrweg-PET-Flaschen geben PET-Partikel ab

Es wurden Mineralwässer aus 22 verschiedenen Mehrwegflaschen und Einwegflaschen aus PET untersucht, 3 Getränkekartons und 9 verschiedenen Glasflaschen. Dabei wurde in allen Verpackungsarten Mikroplastik im kleinen ($50\text{--}500 \mu\text{m}$) und sehr kleinen ($1\text{--}50 \mu\text{m}$) Größenbereich gefunden. Ca. 80 % aller identifizierten Partikel gehörten dem kleinsten untersuchten Größenbereich von $5\text{--}20 \mu\text{m}$ an (siehe Abbildung 1 oben). Dieser Größenbereich kann bisher nur mit der hier verwendeten Raman-Mikrospektroskopie abgedeckt werden.

In Abbildung 2 sind die durchschnittlichen Mikroplastikgehalte in allen 4 untersuchten Mineralwasserverpackungen dargestellt. In

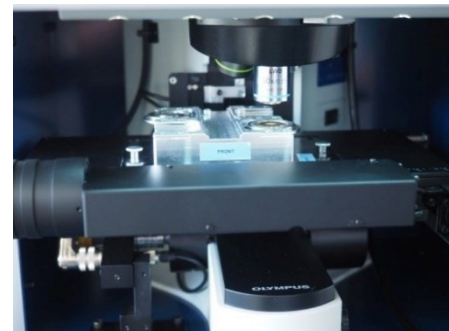
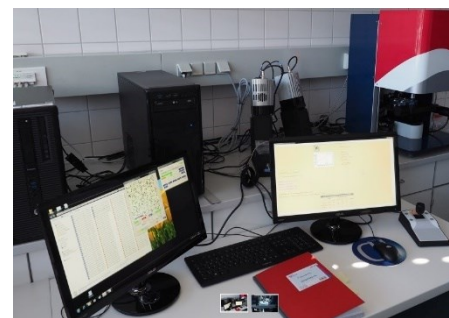


Abb. 1: oben: Arbeitsplatz mit Single Particle explorer (SPE)
unten: Blick auf den Probenteller mit Goldfilter im SPE

Mehrwegflaschen beträgt er 118 ± 88 Mikroplastikpartikel/L (MPP/L). In Einwegflaschen wurden lediglich 14 ± 14 MPP/L und in Getränkekartons sogar nur 11 ± 8 MPP/L gefunden. Im Gegensatz zu den Mehrwegflaschen unterscheiden sich diese Gehalte damit statistisch nicht signifikant von den Blindwerten (14 ± 13 MPP/L). Überraschend war der hohe Mikroplastikgehalt einiger Glasflaschen, wobei innerhalb der Bestimmungen z.T. erhebliche Schwankungen festgestellt wurden.

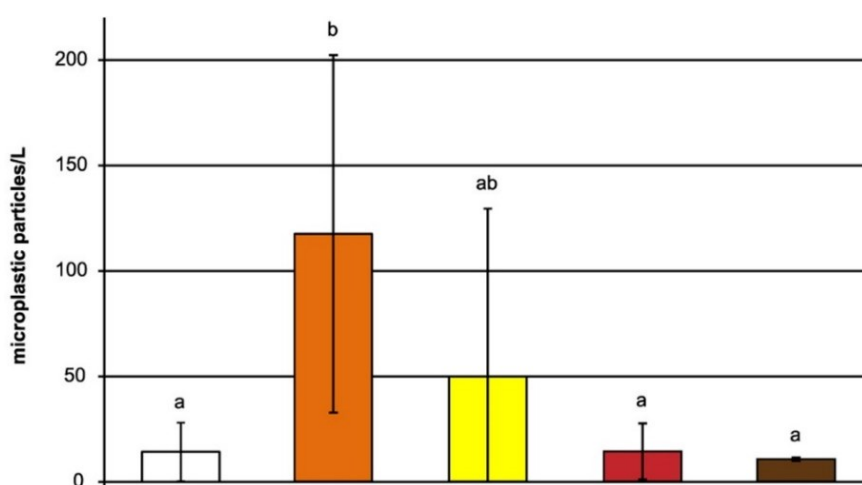


Abb. 2: Mikroplastikgehalte der untersuchten Verpackungen pro Liter v.l.n.r. Blindwert, Mehrweg-PET-, Glas-, Einweg-PET-Flaschen, Getränkekartons
(© Elsevier)

Die meisten der in den PET-Mehrwegflaschen gefundenen Partikel wurden als Polyethylenterephthalat (PET, 84 %) und Polypropylen (PP; 7 %) identifiziert (siehe Abbildung 3 links). Die Mehrwegflaschen sind aus PET hergestellt und die Deckel aus PP. Im Wasser der Einwegflaschen wurden nur sehr wenige PET Partikel gefunden. Im Wasser der Getränkekartons und Glasflaschen wurden weitere Polymere wie Polyethylene und Polyolefine gefunden. Getränkekartons sind mit Polyethylenfolien beschichtet und die Polypropylen-Deckel mit Lubrikanzien behandelt. Das deutet darauf hin, dass die Verpackungen selbst Polymerpartikel abgeben.

Fazit:

Neben den bisher bekannten Mikroplastik-Quellen (Sekundäres Mikroplastik aus Littering oder primäres Mikroplastik aus Kosmetika) zeigen die Ergebnisse, dass Kunststoffverpackungen ebenfalls Mikroplastikpartikel emittieren können, die direkt vom Verbraucher aufgenommen werden. Weitergehende Forschung und Analysen sollten insbesondere für in Plastik verpackte Nahrungsmittel in dem unteren Mikrometerbereich $<50 \mu\text{m}$ erfolgen.

In Zusammenarbeit mit Herstellern und der Industrie wären weitere Untersuchungen zum Abrieb und/oder Sprödigkeit bezüglich der Wiederverwendbarkeit von PET-Mehrwegflaschen sinnvoll. Auch könnte eine Ursachenforschung im Bereich der Glasflaschen entlang des Herstellungsprozesses Aufschluss darüber geben, warum innerhalb einer dreifachen Bestimmung der Mineralwässer je einer Sorte so große Schwankungen bei einigen Herstellern auftreten können und bei anderen wiederum nicht.

Zur Zeit wird versucht, die Methode dahingehend zu ändern, dass Mikroplastik im Bereich $1\text{-}5 \mu\text{m}$ und damit im Bereich der darmgängigen Partikelgröße untersucht werden kann.

Ein Ausblick über den Styroporellerrand

Betrachtet man die wachsenden Müllberge und die Prognosen für die nächsten Jahrzehnte, so will sich ein Ohnmachtsgefühl ausbreiten. Dass das Thema Vermüllung und Klimaschutz inzwischen auch in der breiten Öffentlichkeit angekommen ist, darf jedoch Hoffnung erwecken. Da sich, wie eingangs erwähnt, nicht nur Forschungseinrichtungen, NGOs (Nicht-Regierungsorganisationen) und Umweltverbände mit der Problematik des großen und unsichtbaren „sehr kleinen“ Plastikmülls, sondern auch Verbraucherschutz und Politik und nicht zuletzt – aber vielleicht am ausschlaggebendsten – die breite Öffentlich-

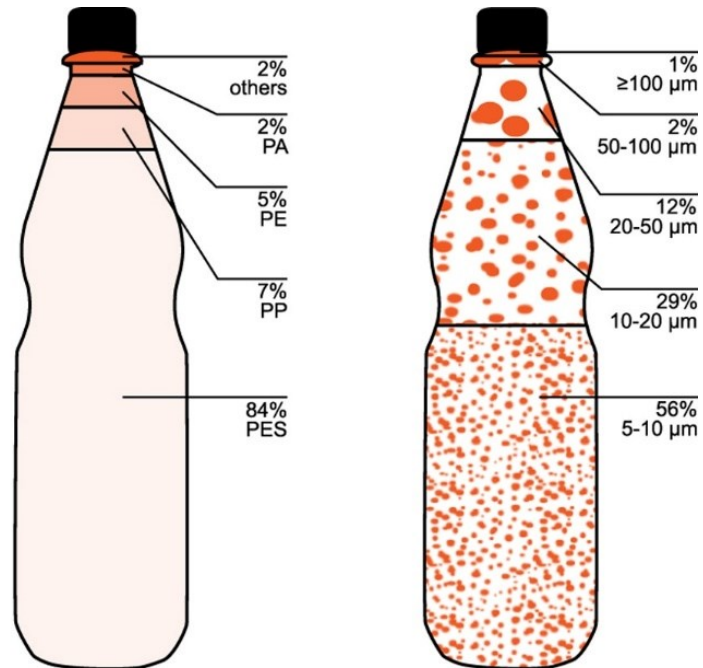


Abb.3: Prozentuale Polymertypen- und Größenverteilung von Mikroplastikpartikeln in Mehrwegflaschen. PA: Polyamid, PE: Polyethylen, PP: Polypropylen, PES: Polyester (v.a. Polyethylenterephthalat PET) (© Elsevier)

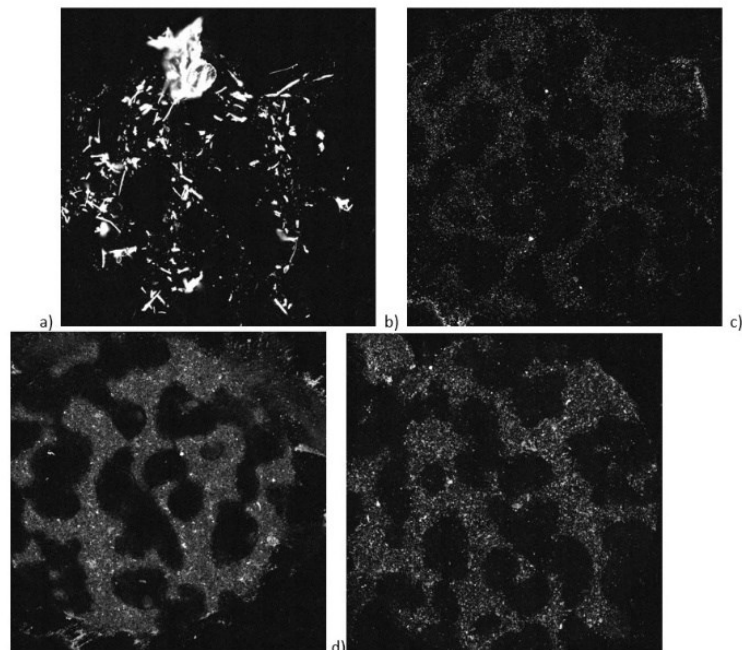


Abb. 4: Filter im Dunkelfeld nach Filtration von Wasser aus
a) 1L Getränkekarton
b) 1,5L Einweg-PET
c) 1L Mehrweg PET
d) 0,7L Glas

keit für das Thema interessiert, kann ein Umdenken und ein besseres Bewusstsein für den Umgang mit Plastik(müll) geschaffen werden. Die Stichworte „Reuse – Reduce – Recycle“ sind längst auch in der Industrie angekommen. Kunststoff als Wertstoff anzusehen und Wege des ökologischen und ökonomischen Recyclings anzustreben ist auch Ziel der „EU-Kunststoffstrategie“, die die Realisierung einer

verbesserten Kreislaufwirtschaft und somit eine Verbesserung der Ressourcen- und Energie-Effizienz als Ziel hat. Bis diese Visionen erfolgreich umgesetzt werden können und Müllreduzierung zum Selbstverständnis geworden ist, ist es wichtig, weiterhin Forschung und Aufklärung zu betreiben, bis eine Lösung des Plastikproblems in Sicht ist.

Referenzen:

- [1] J. R. Jambeck, R. Geyer, C. Wilcox, T. R. Siegler, M. Perryman, A. Andrady, R. Narayan, K. L. Law, *Science* 2015, 347, 768.
- [2] D. Miklos, N. Obermaier, M. Jekel, "Mikroplastik: Entwicklung eines Umweltbewertungskonzepts. Erste Überlegungen zur Relevanz von synthetischen Polymeren in der Umwelt", 2016.
- [3] R. Dris, J. Gasperi, M. Saad, C. Mirande, B. Tassin, *Marine Pollution Bulletin* 2016, 104, 290.
- [4] M. Cole, P. Lindeque, E. Fileman, C. Halsband, R. Goodhead, J. Moger, T. S. Galloway, *Environ. Sci. Technol.* 2013, 47, 6646.
- [5] P. Davison, R. G. Asch, *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 2011, 432, 173.
- [6] C. M. Rochman, A. Andrady, S. Dudas; Chapter 5 lead; J. Fabres, F. Galgani; Chapter 7 lead; D. Hardesty; Chapter 3 lead; V. Hidalgo-Ruz, S. Hong, P. Kershaw, L. Lebreton et al., SOURCES, FATE AND EFFECTS OF MICROPLASTICS IN THE MARINE ENVIRONMENT. PART 2 OF A GLOBAL ASSESSMENT, 2016.
- [7] S. L. Wright, R. C. Thompson, T. S. Galloway, *Environmental Pollution* 2013, 178, 483.
- [8] Y. Mato, T. Isobe, H. Takada, H. Kanehiro, C. Ohtake, T. Kaminuma, *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, 318.
- [9] A. Bakir, S. J. Rowland, R. C. Thompson, *Environmental Pollution* 2014, 185, 16.
- [10] R. E. Engler, *Environ. Sci. Technol.* 2012, 46, 12302.
- [11] EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (EFSA CONTAM Panel), *EFSA Journal* 2016, 14, e04501-n/a.
- [12] a) L. van Cauwenberghe, C. R. Janssen, *Environmental Pollution* 2014, 193, 65; b) L. van Cauwenberghe, M. Claessens, M. Vandegheuchte, C. Janssen, *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)* 2015, 199C; c) M. Bergmann, L. Gutow, M. Klages (Hrsg.) *Marine anthropogenic litter*, Springer, Cham [u.a.], 2015; d) J. Li, D. Yang, L. Li, K. Jabeen, H. Shi, *Environmental Pollution* 2015, 207, 190.
- [13] Bundesinstitut für Risikobewertung, *Mikroplastikpartikel in Lebensmitteln. Stellungnahme Nr. 013/2015* des BfR vom 30. April 2015.