

Sicher, sauber, schadstofffrei?

Spezifische Analysemethoden für Kunststoffverpackungen von Lebensmitteln

Uwe Oppermann, Marion Egelkraut-Holtus, Jan Knoop, Albert van Oyen, Dr. Markus Ortlieb, Aurelia Silvia Bertini

Shimadzu Deutschland GmbH

Becher, Plastikflaschen, Folienverpackungen – allein in Deutschland wurden 2013 knapp 4,3 Mio. Tonnen Verpackungsmaterialien aus Kunststoff für Lebensmittel und Getränke produziert. Die Regale der Supermärkte sind voll von Produkten in zum Teil sehr aufwändig zusammengesetzten Kunststoffen. Die Verpackungen sind leicht und dabei sehr stabil und schützen teure sowie leicht verderbliche Produkte gegen Umwelteinflüsse. Gleichzeitig sind die Verpackungen auch Werbeträger, bunt bedruckt mit Botschaften sowie Produktinformationen.

Doch immer wieder geraten Verpackungsmaterialien in die Kritik, weil aus ihnen unerwünschte und möglicherweise gesundheitsschädliche Bestandteile in die Lebensmittel übergehen können (Migration), wenn sie in direktem Kontakt stehen. Außerdem bedeutet mehr Kunststoff auch mehr Müll. Er landet längst nicht nur in Gelben Säcken und auf Deponien, sondern auch in Flüssen und Meeren - und in den Mägen von Fischen und Seevögeln. 2013 fielen in Deutschland ca. 17,1 Mio. Tonnen Verpackungsabfälle an. Der Anstieg auf diesen bisher höchsten Wert ist vor allem auf veränderte Verzehr- und Konsumgewohnheiten zurückzuführen. Knapp 72 Prozent der Verpackungsabfälle gingen in das Recycling, also gute 12 Mio. Tonnen. [1]

EU-Verordnung über

Verpackungsvermeidung und -verwertung

Die Europäische Union hat bereits 1998 die Verordnung über die Vermeidung und Verwertung von Verpackungsabfällen (VerpackV) verabschiedet und in der letzten Fassung von 2014 ergänzt. [2]

Die VerpackV hat das Ziel, die Umweltauswirkungen von Verpackungsabfall zu vermeiden oder zu verringern. Darüber hinaus soll der Anteil der Mehrweggetränkeverpackungen sowie ökologisch vorteilhafter Einweggetränkeverpackungen auf einen Anteil von mindestens 80 % gesteigert werden.

Einem Bericht der Europäischen Umweltagentur (European Environment Agency, EEA) im Jahre 2013 zu Folge, haben die Europäer von 2001 bis 2010 mehr Müll wiederverwertet: Von 23 Prozent stieg der Recycling-Anteil auf 35 Prozent – das sind in absoluten Zahlen 63 Mio. Tonnen Hausmüll, die eine neue Bestimmung finden [3].

VerpackV und Schadstoffe

Die VerpackV regelt auch die Konzentration von Schadstoffen, wie beispielsweise Schwermetalle, die in Verpackungen enthalten sein können. Verpackungen oder Verpackungsbestandteile dürfen dementsprechend nur in Verkehr gebracht werden, wenn die Konzentration von Blei, Cadmium, Quecksilber und Chrom VI kumulativ 100 Milligramm je Kilogramm nicht überschreitet.

Darüber hinaus gilt auch nach der REACH-Verordnung Anhang XVII ein Verbot für das Inverkehrbringen bestimmter cadmiumhaltiger Produkte, wenn bei ihnen der Cadmium-Gehalt größer als 100 mg/kg (0,01 Massen-%) ist. Am wichtigsten sind diese Beschränkungen in Kunststoffprodukten, weil diese in großen Stückzahlen produziert und in Verkehr gebracht werden. Hierbei unterscheidet man, ob Cadmium zur Einfärbung bestimmter Stoffe und Gemische (zum Beispiel als Cadmiumsulfid oder -selenid) verwendet wird oder ob Cadmium als Stabilisierungsmittel (zum Beispiel Cadmiumstearat) für bestimmte Gemische oder Erzeugnisse aus Vinylchloridpolymeren oder -copolymeren verwendet wird. Der Zusatz als Farbstoff ist in fast allen Arten von Kunststoffen beschränkt, während die Zumischung als Stabilisator 13 Warengruppen aus Vinylchlorid(co)-polymeren (zum Beispiel PVC) betrifft, wie beispielsweise Verpackungsmaterial.

Rezyklierter Kunststoff für Lebensmittelverpackungen?

Besondere Aufmerksamkeit erregt immer wieder rezyklierter Kunststoff als Material für

Lebensmittelverpackungen, wie etwa PET-Flaschen. Dazu hat die Kunststoffexperten-Gruppe des Bundesinstituts für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin erklärt:

Die gesetzlichen Regelungen für Bedarfsgegenstände sind auch für werkstofflich rezyklierten PET-Kunststoff anzuwenden. Aufgrund der möglichen missbräuchlichen Nutzung und des in der Regel inhomogenen Eingangsmaterials sind jedoch zusätzliche Qualitätssicherungsmaßnahmen erforderlich. Das Eingangsmaterial für den werkstofflichen Recyclingprozess sollte sich zu mindestens 99 % aus ursprünglichem 'Food-grade'-PET zusammensetzen. Der angewandte Recyclingprozess muss in der Lage sein, migrationsrelevante Stoffe aus der Polymermatrix zu entfernen, die durch die Vorbenutzung vorhanden sein können. Die notwendige Reinigungseffizienz ist einmalig im Sinne eines „worst-case“-Szenarios unter Einsatz von Modellkontaminanten ('Surrogates') und unter Heranziehung einer Migrationsprüfung beziehungsweise -bewertung zu belegen. Zur Überwachung des Produktionsprozesses ist eine adäquate Qualitätssicherungsanalytik unerlässlich. [4]

Mit Spektroskopie, Chromatographie, Massenspektrometrie und Materialprüftechnik bietet Shimadzu als einer der weltweit führenden Hersteller von Analysensystemen die gesamte Hardware und Software zur sicheren Bestimmung gefährlicher Substanzen und Identifizierung der eingesetzten Materialien.

Schwermetalle qualitativ und quantitativ bestimmen

Für die schnelle Bestimmung von Schwermetallen in Kunststoffen aus Lebensmittelverpackungen ist die energie-dispersive Röntgenfluoreszenz-Analyse eine Methode der Wahl, Schwermetalle wie Cadmium im gewünschten Konzentrationsbereich qualitativ und quantitativ zu bestimmen. Die EDX-Serie von Shimadzu (EDX-7000/8000P) ermöglicht

dabei die Untersuchung von Lebensmittelverpackungen wie Kunststoff-Folien, PET-Flaschen, Joghurtbechern aus Polystyrol und vieles mehr bis hinunter in den ppm-Bereich (Abbildung 1). Die Probe kann direkt im Probenraum positioniert werden; die teilweise aufwändige Probenvorbereitung entfällt komplett.



Abb. 1: EDX-7000/8000P

Die zu untersuchende Probe wird von unten mit energiereicher Röntgenstrahlung bestrahlt. Trifft sie dabei auf ein Atom, wird ein Elektron aus den untersten Energieniveaus der K- und L-Schale energetisch so weit angehoben, dass es seine Position verlässt. Das dadurch entstehende „Loch“ füllt sofort ein Elektron aus einer höheren Schale auf. Dieser Vorgang setzt Energie frei. Sie wird Sekundärenergie oder auch Röntgenfluoreszenz-Energie genannt.

Diese elementsspezifische Fluoreszenzstrahlung entspricht im vorliegenden Beispiel der Energiedifferenz zwischen der K- oder L-Schale und der Schale der höheren Energieniveaus, aus denen das nachrückende Elektron stammt. Durch Kenntnis der Energieverhältnisse der einzelnen Elemente kann somit zuverlässig eine unbekannte Probe qualitativ analysiert werden: Die detektierte Röntgenfluoreszenz ist elementsspezifisch.

Schwermetalle simultan bestimmen

Die simultane Bestimmung von Schwermetallen erfolgt mit ICP-OES Spektrometern, wie dem ICPE-9820 (Abbildung 2), die sich durch hohe Empfindlichkeit, einen weiten dynamischen Messbereich sowie hohen Probenumsatz auszeichnen. Das ICPE-9820 mit CCD-Detektor (charge coupled device) ist mit einer Vakuum-Optik ausgestattet, die hinsichtlich Leistung, Geschwindigkeit und Verbrauchskosten neue Maßstäbe setzt.



Abb. 2: ICP-OES Spektrometer ICPE-9820

Im ICPE-9820 werden die Kunststoffproben nach einem geeigneten Aufschlussverfahren in einem Argon-Plasma bei Temperaturen um 10.000 K verdampft und die freigesetzten Atome und Ionen werden durch den hohen Energieeintrag angeregt. Anschließend wird der angeregte Zustand wieder verlassen, wobei elementcharakteristische Energien (hier: Emission) freigesetzt werden.

Die emittierte Strahlung wird im optischen System verarbeitet und mit dem CCD-Detektor gemessen, wobei das Emissionsspektrum (detektiert im Bereich von 167 bis 800 nm) Informationen von über 70 Elementen enthält, welche zur Quantifizierung herangezogen werden können. Diese quantitative Bestimmung der Elemente erfolgt gegen Kalibrationskurven aus Multielementstandards.

Abbildung 3 zeigt das optische System des ICPE-9820 in der „dual view“ Systemkonfiguration für die axiale und radiale Plasmabeobachtung.

Verschiedene Verfahren der Probenvorbereitung

Für die Probenvorbereitung stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung. Eine weit verbreitete Variante ist der Mikrowellen-Aufschluss, der in mikrowellendurchlässigen Druckbehältern im Mikrowellenofen durchgeführt wird. Ein Beispiel ist die Behandlung der Proben mit einer Mischung aus konzentrierter Salpetersäure unter Zugabe von ein wenig Wasserstoffperoxid bei erhöhten Druck-Temperaturbedingungen. Daneben ist aber auch eine Nassveraschung beziehungsweise trockene Veraschung möglich, bei der die organischen Bestandteile einer festen Probe durch Abbrennen in einem Tiegel zerstört werden.

Die hier beschriebene Systemkonfiguration mit ICP-OES gibt einen aktuellen Überblick zum Stand der Technik bei der Bestimmung von Schwermetallen in Kunststoff-Verpackungen nach der Europäischen Verpackungsverordnung. Die aktuellen Konzentrationen der Einzelsubstanzen im homogenen Probenmaterial können stark variieren und sind nach Probenvorbereitung und Verdünnung einfach und schnell mit dem ICPE-9820 zu analysieren.

Kunststoffe identifizieren, inklusive Hauptkomponenten und Beimischungen

Für die Identifikation von Kunststoffen bietet die FTIR-Spektroskopie mit IRAffinity-1S in Kombination mit der ATR-Technik (abgeschwächte Totalreflexion) eine ideale Systemkonfiguration. Die Bestimmung von Polymeren erfolgt mittels Diamant-ATR und er-

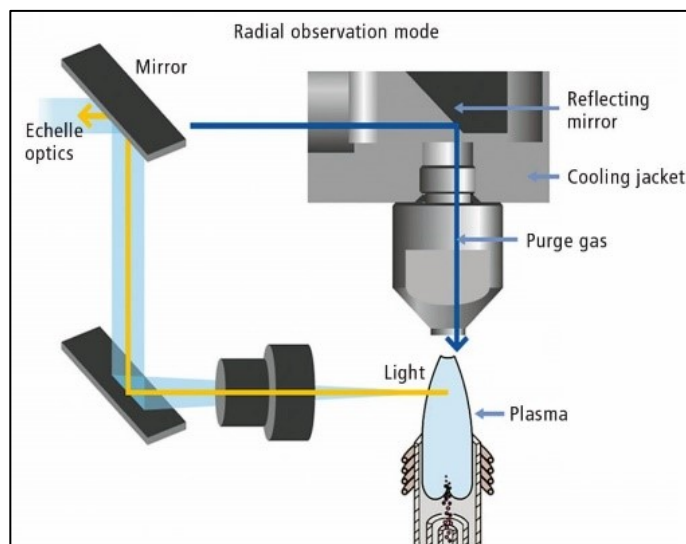
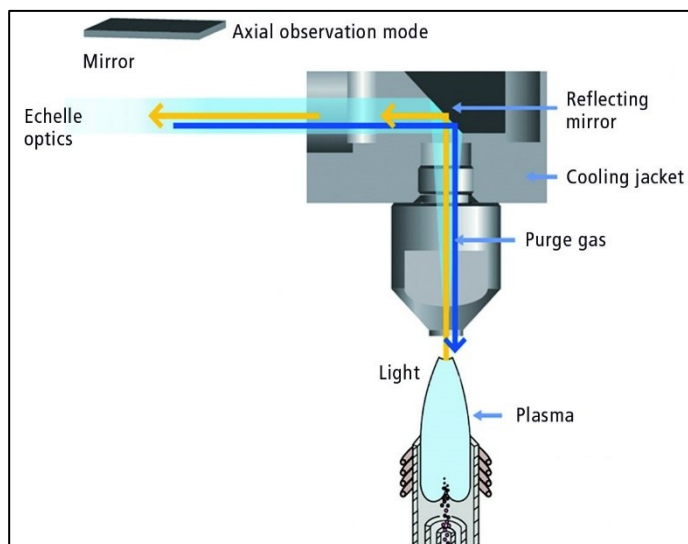


Abb. 3: Die „Dual View“ Optik des ICP-OES Spektrometer ICPE-9820

laubt die eindeutige Bestimmung der Hauptkomponenten beziehungsweise auch die Identifikation von Beimischungen zum Beispiel Weichmachern, wobei dies abhängig von der Konzentration ist.

Betrachtet man PVC, ein in seiner Ausgangsform sehr harter und spröder Kunststoff, so braucht er Weichmacher, um geschmeidig zu werden. Weich-PVC dient zum Beispiel der Herstellung von Verpackungsfolien, die als Umverpackung von PET-Getränkeflaschen eingesetzt werden. Im Handel findet man noch PVC-Folien an Frischetheken.

Der Einsatz des besonders kritischen, hormonwirksamen Weichmachers DEHP (gehört zu den Phthalaten) ist in Verpackungen für fetthaltige Lebensmittel allerdings verboten. In Lebensmittelverpackungen stellen Weichmacher ein Risiko für den Übergang von unerwünschten Stoffen in das Lebensmittel dar. Daher werden in der Lebensmittelindustrie weitere Kunststoffe wie zum Beispiel Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polycarbonat (PC), Polyethylenterephthalat (PET) verwendet.

Infrarotspektroskopie im Einsatz

Von ca. 30 untersuchten Lebensmittelverpackungen (Tabelle 1) aus Supermärkten aus den Niederlanden und Deutschland wurden PE, PP, PC und PET infrarotspektroskopisch untersucht. Die Verpackungen (transparent, farblos) wurden von der Außen- und Innenseite betrachtet. Bestanden die Verpackungen aus mehreren Bauteilen, wie Deckel, Flaschendeckel, oder Folieneinlagen zum Beispiel als Tamponage für Flüssigkeiten, wurden die Messungen um diese Bauteile erweitert. Es wurde außer dem erfasst, in welcher Form die Polymere von außen für den Verbraucher deklariert wurden.

Erstaunlich ist immer wieder, dass außen ein Polymer wie PP oder PET deklariert - und bei den Messungen gefunden wird - dagegen innen ein PE vorliegt. Wird dies nicht eine echte Herausforderung für die Recyclingindustrie werden?

Die Probenmessung mit dem FTIR Spektrometer erfolgt zerstörungsfrei und ohne Zeitaufwand. Insbesondere der Vergleich des IR-Spektrums der aktuell gemessenen Kunststoffprobe mit umfangreichen Spektrenbibliotheken erlaubt, das Material zu identifizieren. Darüber hinaus ist eine klare Aussage möglich, ob es sich um eine Reinsubstanz, eine Produktmischung oder gar um ein Recyclat handelt. Bei dieser Untersuchung werden nur die Oberflächen berücksichtigt, die mit der Eindringtiefe der Infrarotstrahlung von bis zu 2 µm wechselwirken konnten.

Betrachtet man in Tabelle 2 die identifizierten Polymere, die Deklaration der Polymere und die verpackten Lebensmittel, so ist zu erkennen, dass jedes Polymer überall eingesetzt wird. Es kann keine Tendenz gefunden werden. Bei dieser Art von Verpackung bestimmen die Optik, die Wertigkeit und letztendlich der Preis die sogenannte „Machart.“ In diesem Querschnitt an gefundenen Polymeren war keine PVC-Folie identifiziert worden.



Abb. 5: FTIR-Spektrometer IRAffinity-1S

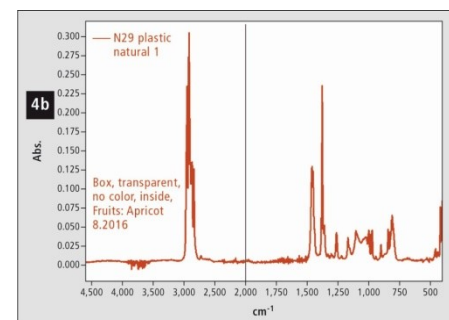
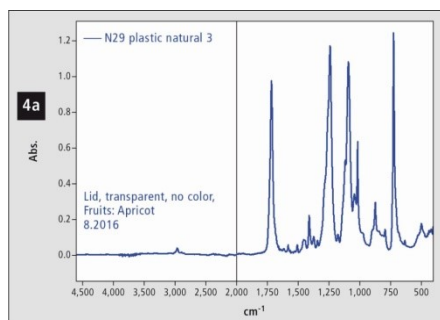


Abb. 4: Gezeigt wird die Verpackung für Aprikosen - eine Schachtel mit Deckel und am Boden der Schachtel außen mit der Kennzeichnung Recycling 5 für Polypropylen. Der Boden der Schachtel ist aus Polypropylen gefertigt (IR-Spektrum Abbildung 4b). Der Deckel dagegen ist aus PET hergestellt (IR-Spektrum Abbildung 4a).

Zusammenfassung

Die Bestimmung von Lebensmittelverpackungen aus Kunststoff erfordert eine sorgfältige Qualitätssicherungsanalytik mit EDX-, ICP-OES- und FTIR-Spektrometrie. Bei der Untersuchung von transparentem Verpackungsmaterial mit FTIR-ATR-Technik zeigt sich allerdings, dass die Deklaration der Kunststoffe mit dem entsprechenden Recyclingsymbol nicht immer eindeutig ist. So wurden in einigen PET- und PP-Proben weitere Kunststoffe identifiziert. Solche Mischungen stellen hohe Anforderungen an die Recycling-Industrie. Weitere Untersuchungen mit ergänzenden Analysemethoden zu diesem Thema sollen Aufschluss darüber geben und zu einer Komplettlösung führen - unter Einbeziehung von farblosem und gefärbtem Material bis hin zu schwarzen Kunststoffen.

Literatur

- [1] Umweltbundesamt, Abfall- und Kreislaufwirtschaft - Verpackungsabfälle 2/2016
- [2] Verordnung über die Vermeidung und Verwertung von Verpackungsabfällen (Verpackungsverordnung - VerpackV), 2014
- [3] EEA Report, Managing municipal solid waste, ISSN 1725-9177, 2/2013
- [4] Gesundheitliche Beurteilung von Kunststoffen im Lebensmittelverkehr: Stellungnahme der Kunststoffkommission des Bundesinstituts für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin zur Verwendung von Kunststoffherzeugnissen für Mehrweganwendungen und von Kunststoff-Recyclaten für die Herstellung von Lebensmittelbedarfsgegenständen, Bundesgesundheitsblatt, 1995, 38, 73

Tab. 1: Verteilung der Elemente Pb, Cd, Hg und Cr in Polyethylen (Referenzmaterial BCR 681),

*Nachweisgrenze bei Probenvorbereitung mit Verdünnung von 0,2 g/20 ml

Probe	BCR680				BCR681				*Nachweisgrenze [mg/l]
	Trockene Veraschung [mg/l]	Nassveraschung [mg/l]	Mikrowellen-Aufschluss [mg/l]	Referenzwert [mg/l]	Trockene Veraschung [mg/l]	Nassveraschung [mg/l]	Mikrowellen-Aufschluss [mg/l]	Referenzwert [mg/l]	
Cd	141	140	140	140,8	21,0	21,4	21,7	21,7	0,02
Pb	105	< 0,2	108	107,6	13,1	< 0,2	13,5	13,8	0,2
Cr	105	112	112	114,6	16,2	17,2	17,5	17,7	0,03
Hg	< 0,2	24,0	25,6	25,3	< 0,2	4,3	4,6	4,5	0,2
As	28	31	30	30,9	4	4	5	3,93	0,5

Tab. 2: Verpackungsmaterial transparent, farblos und die infrarottechnisch identifizierten Hauptpolymere, die in den Verpackungen gefunden wurden

Probe	Ort der Markierung	Recycling-Symbol	Identifikation mit FTIR I		
Nr: Lebensmittel			Behälter, Becher, Schale	Deckel	Folie, Kleber, Tamponage
02: Fleisch	Behälter außen	1 PET	PE, PET	kein	PP, PE
03: Fleisch	Behälter außen	1 PET	PE, PET	kein	PP, PE
04: Hühnerfleisch	Behälter außen	1 PET	PE, PET	kein	PP, PE
05: Eierpappe	Behälter	1 PET	PET	kein	kein
06: Hühnerfleisch	—	—	PS	kein	PET plus
07: Erdbeeren	Behälter außen	1 PET	PET	PET	PE, PE+ Resine
08: Lachs/Eier-Salat	Behälter außen	1 A-PET	PET	PET	PET plus
09: Weintrauben	Behälter außen	1 PET	PET	PET	kein
10: Würstchen	—	—	PE, PET	kein	PE, PET, Stärke
11: Nüsse	Behälter außen	1 PET	PET	PET	PET
12: Becher für Wein, Einweg	—	—	PS	kein	PP
13: Käsescheiben	—	—	PET	kein	PET
14: kleine Kuchen	—	—	PS	PET	PP
15: mini Waffeln	Behälter außen	1 PET	PET	kein	PP
16: Wasser mit Geschmack	—	—	PET	PE, PE plus	kein
17: Plätzchen	Behälter außen	05 PP	PP	kein	kein
18: Becher, Einweg	Becher außen	05 PP	PP	kein	kein
19: Becher, Einweg	Becher außen	06 PS	PS	kein	Kein
21: Wurstinlet	—	—	kein	kein	Zellulose
22: Biofolie	—	—	kein	kein	PE, PET
23: Süßigkeit, Weingummi	Folie	Symbol	kein	kein	PP plus
24: Äpfel	Behälter schwarz	Symbol	PS	kein	PVC
25: Süßigkeit, Weingummi, sauer	Folie	5 PP	PP	PP, PP plus Wasser?	
26: Bio-Brot	—	—	kein	kein	PP
27: Brot	—	—	kein	kein	PP
28: Tomaten	—	—	PET	PET	
29: Aprikosen	Behälter außen	5 PP	PP	PET	
30: Süßigkeit, Lakritz	Folie	05 PP	kein	kein	PP
31: Früchte, Selbstbedienung	—	—	kein	kein	PE
32: Johannisbeeren	Behälter außen	PET	PET	PET	kein