

Kontaminierte Kunststoffe bei Küchenutensilien?

Nachweis WEEE-relevanter Substanzen in Kunststoffen

Jan Knoop¹, Marion Egelkraut-Holtus¹, Markus Ortlieb¹, Franky Puype², Jiri Samsonek²

¹Shimadzu Europa GmbH, ²ITC, Tschechische Republik

Das Aufkommen an Kunststoffabfällen weltweit nimmt stetig zu, auch weil sich die Lebensdauer vieler technischer Verbraucherprodukte verkürzt. Deswegen wird das Recycling von Polymer- und Plastikmüll immer wichtiger. Abhängig von der späteren Verwendung der Kunststoffe muss dieser Prozess reglementiert und sicher sein, damit gefährliche Stoffe oder Materialien weder Umwelt noch Menschen schädigen können. Deshalb unterliegen Polymere bzw. Kunststoffe, die mit Lebensmitteln in Kontakt kommen (Food Contact Articles = FCAs) besonderen Regularien.

Kunststoffhaltige FCAs sind innerhalb der Europäischen Union durch die EU-Verordnung 10/2011 [1] (Europäische Kommission) reglementiert. Diese beschreibt einen Gesamtmigrationstest mit Hilfe definierter Lebensmittel-Simulanzien, wobei der Anteil nichtflüchtiger, freigesetzter Substanzen von einem Material oder von FCAs gemessen wird. Bei Verwendung von Olivenöl bewertet ein Gesamtmigrationstest die FCA-Inertheit, wobei als maximal erlaubte Grenze nicht mehr als 10 mg der Bestandteile pro 1 dm² freigesetzt werden dürfen.

Bei diesen migrierenden, nichtflüchtigen Verbindungen kann es sich um Monomere, Ausgangsmaterialien, Oligomere, Farbstoffe, Additive oder Oberflächenadditive handeln, die Grundbestandteile von Polymeren sind. Sobald sie in die Nahrung gelangen, bewirken sie eine nicht akzeptable Veränderung. Das Regelwerk umfasst auch die sogenannte „Positivliste“ von zulässigen Monomeren, von anderen Ausgangsverbindungen, Makromolekülen, Additiven und Polymer-Zusätzen [2, 3] (Europäische Kommission). Die Positivliste wird laufend erweitert sobald neue toxikologische Daten von Chemikalien erhalten werden.

Alle dort aufgelisteten Chemikalien wurden durch die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (European Food Safety Authority = EFSA) individuell auf ihre Toxizität und das Migrationsverhalten geprüft. Die

Behörde definierte eine spezifische Grenze für eine kontrollierte Migration und Bewertung von FCA.

Untersuchte Proben

Insgesamt wurden zehn Polymer-FCAs analysiert – ausschließlich schwarz gefärbte Artikel, da von ihnen anzunehmen ist, dass sie mit größerer Wahrscheinlichkeit mit recycelten Polymeren kontaminiert sind. Eine Schmelze von recyceltem Polymer-Material gemischt mit neuen Rohstoffen sieht nicht attraktiv aus; aber durch Verwendung schwarzer Pigmente wird die Farbe vereinheitlicht und sorgt schlussendlich für ein ansprechendes Erscheinungsbild.

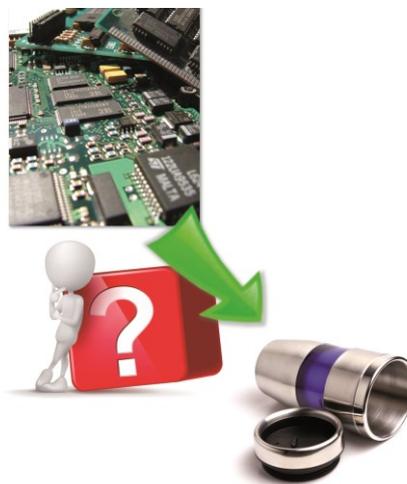


Abb. 1: Elektronikabfall in Lebensmittelkontaktmaterialien wie Thermobechern?

Alle zehn schwarzen Polymer-FCAs wurden zwischen 2012 und 2013 per Zufall von verschiedenen Lieferanten in ganz Europa erworben. Bei drei Proben aus dieser recht kleinen Probengruppe handelte es sich um typische Küchenutensilien, während sieben Proben als Deckelverschlüsse für Heißgetränke (Abbildung 1) Verwendung fanden. Sie wurden aus zwei Gründen ausgewählt:

- sie kommen in direkten Kontakt mit dem Mund

- ihre Verwendung für Heißgetränke lässt eine höhere Rate der Migration von Kontaminanten in das Getränk erwarten.

Bromierte Flammschutzmittel in FCAs?

Da bromierte Flammschutzmittel (brominated flame retardants = BFRs) bisher in der Positivliste fehlen, sind sie in Europa als Ausgangsmaterialien zur Herstellung von FCAs nicht erlaubt. Andererseits sind BFRs oft in technischen Produkten enthalten, um die Entflammbarkeit zu mindern. Will man herausfinden, ob Abfall von elektrischen oder elektronischen Geräten (WEEE) als Rohmaterial für polymere FCAs zum Einsatz kommt, sind BFRs in Endprodukten ein erster Hinweis.

Röntgenfluoreszenzspektroskopie (EDX-7000, Shimadzu) wurde eingesetzt, um die Polymer-Proben auf Brom (Br) zu überprüfen. Dieses Spektralverfahren erweist sich als sehr effektiv und erlaubt es, schnell viele Prüfpunkte an einer Probe zerstörungsfrei ohne zeitaufwendige Vorbehandlung zu untersuchen. Proben mit einer gesamtelementaren Br-Konzentration von mehr als 40 mg/kg wurden als Br-positiv eingestuft und könnten daher BFRs enthalten.

Ergänzend zur XRF-Analyse wurden BFRs durch Thermodesorptions-GC-MS (PY-2020iD, Frontier Laboratories, angekoppelt an ein GCMS-QP2010 von Shimadzu) nachgewiesen, um mehr über die spezifische BFR-Art zu erfahren und sicherzustellen, dass das durch XRF identifizierte Br mit BFRs in Beziehung steht. Thermodesorption ist eine Probenzufuhrtechnik, die Hitze einsetzt, um Zusätze aus einer Polymermatrix oder aus einem Probenextrakt zu verdampfen. In diesem Falle wurden Extrakte von ausgewählten Polymer-Proben (24-h statische Migration in Toluol) als Probe verwendet. Toluol ist ein bevorzugtes Extraktionsbeziehungsweise Lösungsmittel, in dem die meisten der kommerziell verfügbaren BFRs gut löslich sind.

Die Ergebnisse der Br-Analyse sind in Tab. 1 zusammengefasst (Ausschnitt). Von den zehn ausgewählten Proben enthielten sieben Proben BFRs. Der höchste Br-Gehalt wurde in einer PBT-Probe (Polybutylen-Terephthalat-Probe) mit 5.975 mg/kg Br aus TBBPA (Tetrabrombisphenol A) und DBDPE (Decabromdiphenylethan) gefunden, wohingegen das niedrigste nachweisbare Br-Niveau in einer PP/PE-Probe (Polypropylen/Polyethylen-Probe) gefunden wurde, die 57 mg/kg Br aus TBBPA und decaBDE (Decabromdiphenylether) enthielt. Bei den sieben Br-positiven Proben mit einem Br-Gehalt über 40 mg/kg wurde TBBPA in allen Proben als das häufigste BFR nachgewiesen. Interessant war die Tatsache, dass keine RoHS-regulierten BFRs [4] nachgewiesen wurden.

Bei den in diesem Fall gefundenen BFRs handelte es sich definitiv nur um Verunreinigungen. Das benötigte Level, um Schwerentflammbarkeit zu erreichen, beginnt bei etwa 0,8 Gewichts-% und geht hinauf bis schätzungsweise 8 Gewichts-%. Daher sind die gefundenen Br-Niveaus ziemlich überraschend, denn alle sind zu niedrig, um eine ausreichende Schwerentflammbarkeit herbeizuführen (< 0,6 Gewichts-%).

Welche Arten von Polymeren sind gebräuchlich?

Zur Identifikation der Polymermatrix wurde eine ATR-FTIR-Analyse mit einem IRTracer-100 (Shimadzu) durchgeführt. Das Gerät ist mit einem Einzelreflexionsdiamant-ATR-Kristall ausgestattet.

Alle Spektren wurden mit Standardspektren aus Datenbanken verglichen, die kommerziell zur Verfügung stehen, zum Beispiel RoHS, ATR-Polymer2, IRs Polymer2 und T-Polymer2. Sie alle laufen unter der LabSolutions IRSoftware in Kombination mit hausinternen Bibliotheken. Zum Nachweis des Hauptpolymers betrug die Übereinstimmung mit den Bibliotheken 90 % oder mehr.

Vergleichbar der XRF-Analyse ist auch die



Abb. 2: Kombinierte Analysetechniken für die Analyse von verschiedenen Schadstoffarten in Kunststoffen: XRF, GC-MS, ICP-OES, FTIR

ATR-FTIR-Technik zerstörungsfrei, und Proben lassen sich anschließend einlagern oder für weitere Analysen nutzen. Um die FTIR-Ergebnisse zusätzlich zu untermauern, welche die Hauptpolymere betreffen, erlaubt die Pyrolysetechnik einen Einblick in die makromolekularen Kontaminanten als ein zusätzlicher Hinweis für Reinheit und Verunreinigung der Materialien, aus denen die polymeren FCAs bestehen. Die Analyse mittels ATR-FTIR zusammen mit der Pyrolyse-GCMS ist ein leistungsfähiges Werkzeug für den Überblick über die Zusammensetzung der Polymermatrix.

Der Einsatz von recycelten Polymeren wurde wieder bestätigt, da eine makromolekulare Verunreinigung in allen Proben vorhanden war, was darauf hindeutet, dass keine von ihnen aus reinem Material bestand (Tab. 1, Ausschnitt). Deswegen wurden weitere Analysetechniken herangezogen. Ziel war es, neben der Tatsache, dass BFRs vorhanden waren, einen weiteren Beweis zu finden, ob im Verlauf des Recyclingprozesses Abfall aus elektrischen und elektronischen Geräten (WEEE) verwendet wurde.

Kontamination durch Elemente

Antimon (Sb) gilt eindeutig als Schlüsselement in elektronischen Gegenständen, wobei es im Allgemeinen den Polymeren als Sb_2O_3 zugesetzt wird, was zusammen mit Halogenenthaltenden FRs (Flame Retardents, Flammschutzmitteln) ein hochwirksames FR-System (Flammhemmung) ergibt. Darüber hinaus wurden interessierende Elemente nicht-seltener Erden (non-REEs) betrachtet:

As, Be, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb und Zn. All diese Elemente finden sich in elektrischen oder elektronischen Geräten.

Messungen von ausgewählten Elementen seltener Erden (REEs) wie Ce, Dy, Er, La, Nd, Pr und Y wurden ebenfalls durchgeführt. Die Kriterien für die Auswahl dieser REEs richten sich nach ihrer Menge in WEEE und der industriellen Nachfrage, basierend auf verfügbarer Literatur.

Alle Messungen wurden mit simultaner ICP-OES (ICPE-9820) durchgeführt, nachdem alle Proben in der Mikrowelle aufgeschlossen wurden. Der Einsatz der simultanen ICPE-9820 bietet zwei Vorteile:

- das Analyseplasma lässt sich axial und radial beobachten
- alle Elemente werden zur gleichen Zeit gemessen.

Beide Plasmabeobachtungen lassen sich in einer einzigen Methode kombinieren, was bedeutet, dass Spuren mit Hilfe einer realen axialen Perspektive gemessen werden können. Für die gleiche Probe können Hauptelemente mit Hilfe einer realen radialen Perspektive gemessen werden, was eine starke Erweiterung des dynamischen Bereichs zur Folge hat.

Um die Empfindlichkeit speziell für die toxischen Elemente Hg und As zu steigern, wurde auch die Hydridtechnik eingesetzt.

Tab. 1: Probenliste (Ausschnitt) mit Probenbeschreibung und Ergebnissen, die makromolekulare Schadstoffe, Br-Gehalt und BFR-Nachweis zeigen.

^a Das Hauptpolymer und mögliche Polymer-Verunreinigungen wurden auf Basis von FTIR-Spektren in Kombination mit Pyrolyse-GC-MS Daten identifiziert

^b Gemessen mit XRF

n.d. = nicht detektiert, wobei eine Nachweisgrenze von 40 mg kg⁻¹ zu berücksichtigen ist

^c Gemessen durch Thermodesorptions-GC-MS.

Proben-Nr.	Probe	Farbe	Haupt-Polymer	Detektierte Monomere (Pyrolyse GC-MS)	Makromolekulare Kontamination ^a	Br Gehalt ^b (mg kg ⁻¹)	Detektierte BFRs ^c
1	Eier-Schneider	Schwarz	PP/PE	4-ethenyl-cyclohexene; styrene; α -methylstyrene; Benzoic acid	HIPS/PBT or PET	57	TBBPA, decaBDE
2	Elektrische Pfanne	Schwarz	PBT	1,4-butadiene; 4-ethenyl-cyclohexene; styrene; α -methylstyrene	HIPS or ABS or SAN	5975	TBBPA, DBDPE
5	Abnehmbarer Deckel (Thermobecher)	Schwarz	ABS	Methylmethacrylate; Benzoic acid	PMMA/PBT or PET	504	TBBPA, decaBDE
10	Schraubverschluss (Thermobecher)	Schwarz	PP/PE	Methylmethacrylate; styrene; α -methylstyrene	PMMA/ PS or PBT or PET	n.d.	n.d.

Ergebnisse

In vier von sieben Fällen war die Sb-Konzentration in BFR-positiven FCAs höher, was für den Einsatz von Sb₂O₃ als Beistoff mit halogenierten FRs spricht.

In allen Fällen eines Br-Nachweises mit erhöhten Konzentrationen (> 200 mg/kg Br), wurde auch Sb detektiert (Tab. 2). Beispielsweise enthielt Probe 2, eine PBTProbe, 5.975 mg/kg Br in Verbindung mit einer Sb-Konzentration von 504 mg/kg.

Das Vorhandensein von Sb in PBT oder PET lässt sich rechtfertigen, da Sb₂O₃ gewöhnlich als Katalysator in derartigen Matrices eingesetzt wird. Allerdings ist das gemeinsame Vorkommen von Sb und Br in PBT- oder PET-Anwendungen nicht üblich, es sei denn, für den Flammenschutz.

In den meisten BFR-positiven Proben waren typische, in elektronischen Geräten verwendete Elemente wie Eisen und die ausgewählten Schwermetalle (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb und Zn) vorhanden, entweder in Spuren oder in erhöhten Konzentrationen. Diese Elemente sind in lebensmittelechten Kunststoffen eigentlich nicht zu erwarten, werden aber bei elektrischen und elektronischen Geräten in verschiedenster Weise eingesetzt.

Typische, heute in vielen elektronischen und elektrischen Einsatzgebieten gefundene REEs (Ce, Dy, La, Nd, Pr und Y), waren in vier der sieben Br-positiven Proben vorhanden, wohingegen in Br-negativen Proben keine REE-Spuren nachweisbar waren.

Schlussfolgerung

Abschließend lässt sich feststellen, dass BFRs in polymeren FCAs vorhanden waren, und diese FCAs enthielten zusätzlich verschiedene makromolekulare Verunreinigungen, was auf Recycling-Material mit WEEE als eine vermutliche Quelle für das Rohmaterial hinweist.

Die Ergebnisse der Elementanalyse bestätigen diese Annahme. Sogar teure Bestandteile wie REEs, die keinen funktionellen Nutzen in den verwendeten Polymeren besitzen, waren in den Proben vorhanden, z.B. in dem Verschlussdeckel von Thermobechern.

Durch Kombination analytischer Geräte der GCMS-QP2010-Serie, IRTracer-100, EDX-7000 und der ICPE-9800-Baureihe lassen sich zahlreiche Informationen aus einer einzigen Probe gewinnen. Die Ergebnisse machen klar, dass Materialien strenger reguliert werden müssen, um Gefahrstoffe zu verhindern sowie Umwelt und Menschen zu schützen.

Tab. 2: Elementare Probenzusammensetzung (Ausschnitt). Alle Daten in mg/kg. „–“ = „nicht detektiert“ mit einem Wert unterhalb der Nachweisgrenze für das betreffende Element

Element	Probe 1	Probe 2	Probe 5	Probe 10
As	4,0	7,2	4,0	–
Cd	2,0	– ^a	5,5	–
Ce	8,9	7,3	–	–
Cr	19	2,4	6,5	–
Cu	37	–	20	–
Dy	0,42	–	–	–
Fe	1.200	59	75	4,8
Hg	0,14	0,019	0,81	–
La	2,4	–	–	–
Nd	2,5	–	–	–
Ni	3,0	1,9	2,4	0,54
Pb	99	–	26	–
Pr	4,5	–	–	–
Sb	–	500	110	–
Y	2,0	–	–	–
Zn	100	30	38	25

Literatur

[1] Regulation (EC) No. 10/2011 of 14 January 2011

[2] Directive (EC) No. 1183/2012/EU of 30 November 2012 amending and correcting Regulation (EU) No 10/2011

[3] Regulation (EC) No. 202/2014 of 3 March 2014 amending European Commission Regulation (EU) No. 10/2011

[4] European Commission. 2002. Directive (EC) No. 2002/95/EC on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. *Off J Eur Union L*. 37:19.

Weitere Informationen:

Franky Puype, Jiri Samsonek, Jan Knoop, Marion Egelkraut-Holtus & Markus Ortlieb (2015) *“Evidence of waste electrical and electronic equipment (WEEE) relevant substances in polymeric food-contact articles sold in the European market”*, *Food Additives & Contaminants: Part A*, 32:3, 410 – 426.