



Meerjungfrauentränen

Elementanalytik von Kunststoffen in der Nahrungskette

Albert van Oyen^{}), Dr. Jan Andries van Franeker^{**}), Nils Garnebode^{***})*

Alle reden von Plastikrecycling: Aus Flaschen wird Kleidung, aus Plastiktüten Müllsäcke, und Windeln werden zu Parkbänken. Doch ist dies die ganze Wahrheit? Aktuelle Studien weisen auf die stetig steigende Verschmutzung der Meere mit vom Menschen hergestellten Materialien hin [1].

Derzeit beträgt die Produktion von Kunststoffen mehr als 280 Mio. Tonnen pro Jahr, Tendenz weiter steigend [2]. Der größte Teil entfällt auf die Thermoplaste. Im Gegensatz zu Duroplasten können diese erneut aufgeschmolzen werden. Speziell diese Eigenschaft ist verantwortlich für den Siegeszug der Polymere in der modernen Welt (Bild 1).

dem gelben Sack enden. Das Recycling dieser Abfälle ist nicht leicht, da viele nicht-mischbare Kunststoffe (z.B. LD-PE, HD-PE, PP, PA, EVOH und PET) gemeinsam gesammelt werden.

Erschwerend kommt hinzu, dass viele Verpackungsmaterialien speziell in der Lebensmittelindustrie spezifische Eigenschaften aufweisen, die mit einem einzigen Po-

Methoden in der Polymeranalytik

FTIR-ATR, EDX-RF und ICP-OES sind hilfreiche Techniken in der Kunststoff-Analyse - von der Brötchenverpackung aus dem Supermarkt, dem wiederverwendeten Recyclat in einer Parkbank bis zu Proben aus der Umwelt. Sie eignen sich für die quantitative und qualitative Element-Analytik. FTIR-ATR untersucht mit Infrarotspektroskopie die Oberflächen von undurchsichtigen Stoffen, EDX charakterisiert über Röntgenstrahlung die Elementzusammensetzung auch kompakter Proben, und ICP-OES analysiert nach dem Aufschluss den Schwermetallgehalt fester, flüssiger und gasförmiger Proben.

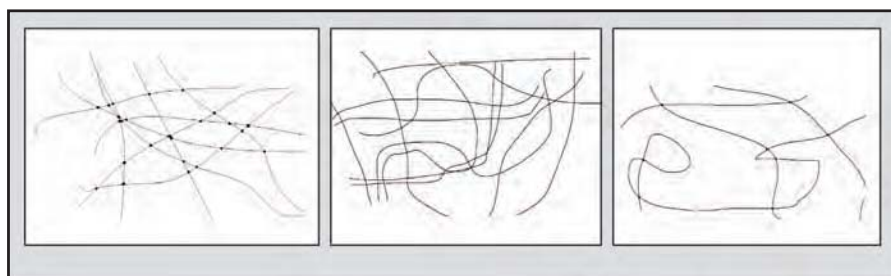


Bild 1: Struktur von Duroplasten, Thermoplasten und Kautschuk.

Durch das Wiederaufschmelzen ist es nicht nur möglich, dem Kunststoff eine neue Form zu geben, sondern dem Polymer die von der weiterverarbeitenden Industrie gewünschten Eigenschaften mitzugeben – etwa Härte bzw. Plastizität oder die Farbe. Für Anwendungen im Freien werden UV-Stabilisatoren hinzugefügt, die eine Degradierung des Polymers verhindern sollen. Bei der Verwendung der Kunststoffe in elektronischen Bauteilen werden Flammschutzmittel zugefügt, um das Entflammen des Kohlenstoffgerüsts zu erschweren. Daneben gibt es noch Spezialfälle, wie zum Beispiel die Gleitfähigkeit von Metallen auf diesen Polymeren; sie kommen in Gleitlagern von Elektromotoren in modernen PKWs vor.

Problem: sortenreines Recyclen

Das Hauptanwendungsgebiet von Thermoplasten sind Verpackungen (39,4 % [3]), etwa für die Lebensmittelindustrie – zu meist in Einweg-Anwendungen, die nach ihrer Benutzung in der Mülltonne oder

lymer allein nicht darzustellen sind. Dazu zählt etwa das Fernhalten von Gasen, die die Frischedauer der Lebensmittel verkürzen. Für diese Zwecke werden Verbundfolien eingesetzt, die aus verschiedenen Schichten (Dicke z.B. 50 µm) unterschiedlicher Polymere mit wiederum unterschiedlichen Stabilisatoren aufgebaut sind. Diese Schichten werden mit speziellen Techniken miteinander verbunden/verklebt, so dass sie später nicht oder kaum noch voneinander zu separieren sind. Damit wird klar,

warum selbst im kleinen Maßstab ein „sortenreines“ und damit lukratives und ökologisch sinnvolles Recycling des Rohstoffs „Polymer“ fast unmöglich wird (Bild 2).

Analysentechniken für Polymere

Mit Hilfe von FTIR-ATR und Mikroskopie ist es nach Probenvorbereitung möglich, die unterschiedlichen Kunststoffe in den Schichten zu erkennen.

Wiederverwertete Kunststoffrecyclate (post-consumer) sind oft verschmutzt mit

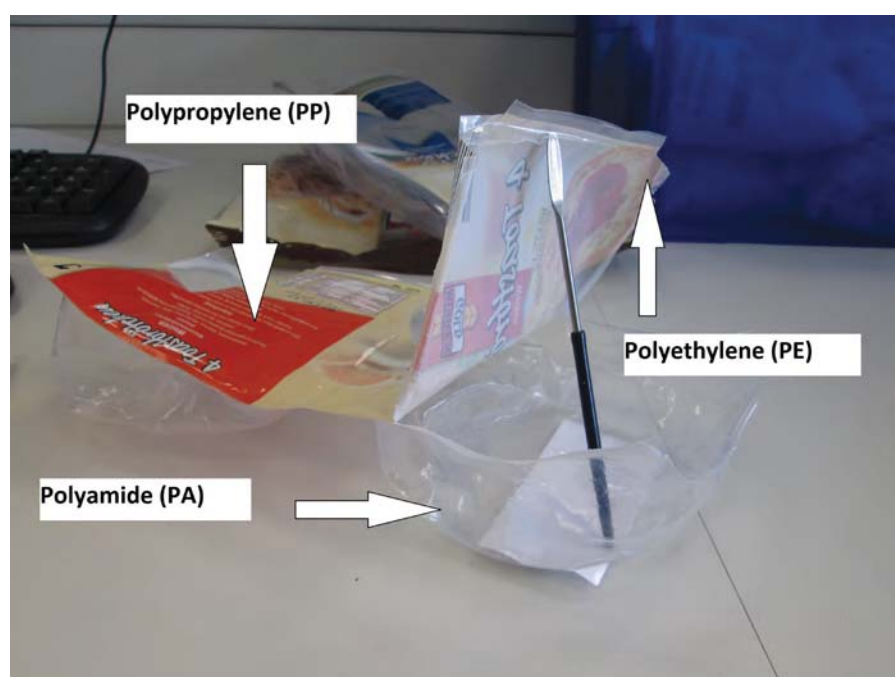


Bild 2: Lebensmittelverpackung, aufgebaut aus mindestens drei Schichten.

*) Carat GmbH, Harderhook 20, 46395 Bocholt, info@carat-lab.com

**) Forschungsinstitut IMARES, Universität Wageningen/NL, jan.vanfraneker@wur.nl

***) Shimadzu Deutschland GmbH, Albert-Hahn-Str. 6-10, 47269 Duisburg, info@shimadzu.de

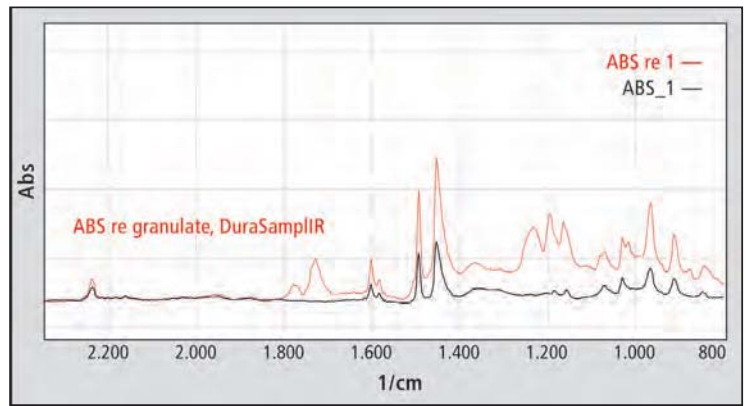
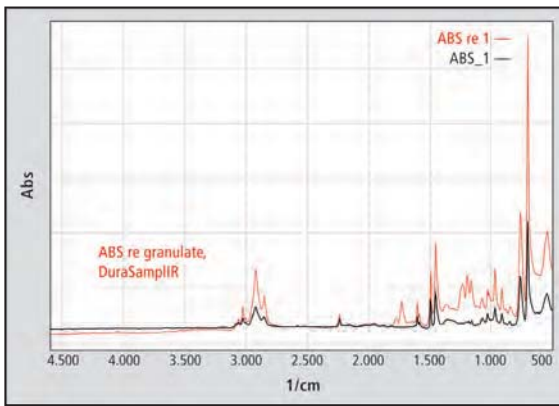


Bild 3 + 4: FTIR-ATR-Spektrum Virgin (schwarz) und postconsumer-recycled ABS (rot).

unbekannten Kunststoffen oder Additiven. Mit Hilfe der FTIR-ATR-Spektroskopie ist es möglich, diese ungewünschten Beimischungen zu detektieren.

In obenstehenden FTIR-ATR-Spektren von neu hergestelltem Virgin ABS (Acrylonitril/Butadien/Styrol, schwarzes Spektrum) und wiederverwertetem ABS-Recyclat (rotes Spektrum) sind viele Unterschiede zu sehen, etwa im Wellenlängenbereich von 2000...1000 cm^{-1} (Bilder 3 u. 4). Diese Unterschiede können verursacht werden durch Polykarbonate wie auch polybromierte Bisphenyle (PBBs). Ein Element-Screening mit dem ED-XRF ist hilfreich, um das Spektrum zu interpretieren. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse dargestellt.

Umweltgefährliche und gesundheitsschädliche Substanzen

Die Analysenergebnisse zeigen, dass neben Brom auch Antimon vorhanden ist. Antimon-Verbindungen werden oft als synergistisches Hilfsmittel für halogenhaltige Flammschutzmittel eingesetzt. So kann ein Teil des FTIR-ATR-Spektrums hiermit erklärt werden. GC/MS-Analysen können weitere Informationen geben.

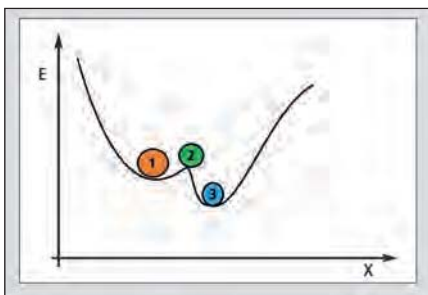


Bild 5:
 1) Grundzustand des Polymeres,
 2) Labiler Zustand, Teile der Polymerketten nehmen Extra-Energie auf und besitzen einen erhöhten Energiezustand,
 3) Nach der Reaktion erreicht das neue chemische Endprodukt einen neuen Grundzustand.

Tab. 1: Ergebnisse der EDX-RF-Analyse von ABS, neu und wiederverwertet (Virgin und postconsumer).

Element	Virgin ABS (ppm)	Recycled ABS (ppm)	Mögliche Funktion
Cl	—	357	Flammschutz
Br	—	1.985	Flammschutz
Sb	—	1.356	Synergist Flammschutz
Ba	—	209	Füllstoff
S	120	660	Produktion, Komponent Füllstoff
Cd	—	257	Stabilisator und Farbstoff

Besorgniserregend ist die Anwesenheit von Cadmium, das wie seine Verbindungen sehr giftig und in der Anwendung von mehr als 100 ppm verboten ist (Elektronika RoHS 2011/65 [4]). Cadmium wurde früher als Farbstoff und Stabilisator (z.B. ZnCdS) eingesetzt. So werden in alten Bierkisten Konzentrationen von 200 bis 700 ppm gefunden.

Die ermittelte Konzentration von 267 ppm in den Pellets übersteigt die meisten Verordnungen, und das Material ist nicht wiederverwendbar. Das Thermische Recycling (Verbrennung) ist die Lösung, um Altlasten aus der Umwelt zu beseitigen.

Kunststoffe in den Weltmeeren und der Nahrungskette

Dennoch gelangen laut Schätzung von United Nations Environment Program (UNEP) jährlich rund 6,5 Mio. Tonnen Plastik in die Umwelt [5]. Doch wo findet man diese Polymere? Menschen, die an Flüssen wohnen, kennen einen Teil der Antwort: Die Polymere schwimmen mit dem Strom ins Meer. Da die Kunststoffe in der Regel eine niedrigere Dichte als Wasser besitzen, gelangen weggeworfene Tüten und anderes Verpackungsmaterial schnell in die Weltmeere. Die dortigen Strömungen konzentrieren den Müll z.B. im Nordpazi-



Bild 6: Angespülter Eissturmvogel.

fikwirbel – auf einer Fläche etwa so groß wie Mitteleuropa.

Kunststoffe im Freien sind vielseitigen Belastungen ausgesetzt, etwa den unterschiedlichen Temperaturen zwischen Äquator- und Polarregion oder auch physischen Kräften. Dabei muss man bedenken, dass Kunststoffe trotz ihrer großen Molekülmasse nicht inert sind. Durch ihr Kohlenstoffgerüst sind sie empfindlich für Degradierung. Thermodynamisch gesehen, sind die Kunststoffe meta-stabil und durch die UV-Belastung entstehen z.B. Radikale [6]. Sauerstoff kann auf diese Weise in das Kohlenstoffgerüst aufgenommen werden (Bild 5).

Von der UV-Strahlung der Sonne brüchig geworden und mit Sauerstoff angereichert, werden die Kunststoffe von Wind und Wellen immer weiter zerlegt, und zwar bis hin zu Mikroplastikteilchen mit Partikelgrößen kleiner als 5 mm.

Damit lassen sie sich kaum noch von anderen Schwimmern wie z.B. Krill unterscheiden. Viele Meerestiere verwechseln dann Plastik mit Nahrung. In fast jedem Mageninhalt von Eissturmvögeln der Nordsee findet man heute künstliche Polymere [7, 8] (Bilder 6 u. 7).

Meerjungfrauentränen in der Elementanalytik

Neben den Resten der heutigen Konsum-Gesellschaft werden in der Umwelt auch viele Kunststoffgranulate gefunden. Diese Rohstoffe aus der Industrie haben noch nie einen Konsumenten gesehen. Biologen nennen diese auch Meerjungfrauentränen.

Tab. 2: Ergebnisse ED-XRF-Analyse des gelben Granulats.

Muster	Auffallende Elemente					
Angespülte Strandgranulate	S	Cd	Zn	Fe	Cu	Pb

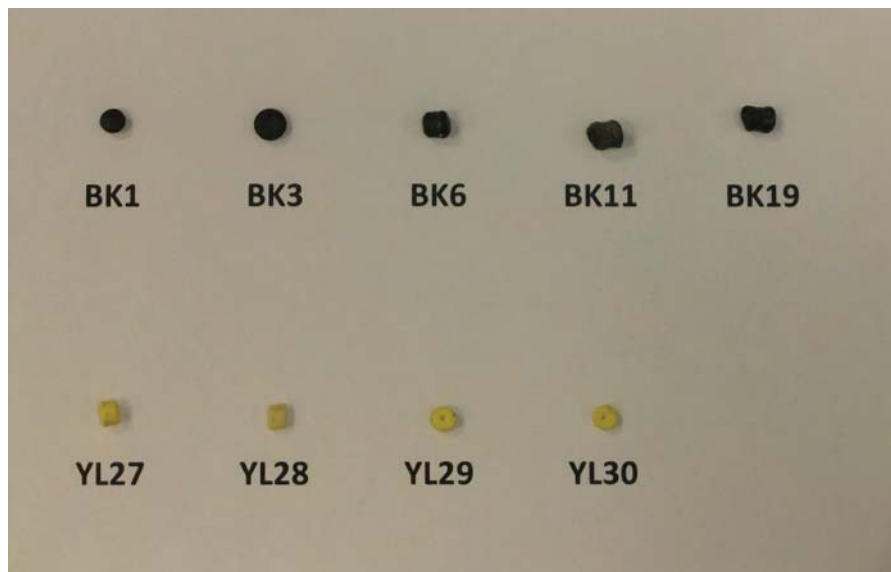


Bild 8: Teil der angespülten Granulate.

30 von ihnen (26 schwarze und 4 gelbe) wurden näher analysiert, und zwar mittels Mikroskopie, FTIR-ATR, EDX-RF und ICP-OES (Bild 8).

Eine einfache mikroskopische Aufnahme kann schon viele Geheimnisse des jeweiligen Granulats enthüllen. Die angespülten Granulate unterscheiden sich nämlich an der Oberfläche stark von neuen oder wiederverwerteten Recyclaten aus der Industrie (Bild 9). Eindeutig ist erkennbar, wie sich die Oberfläche umgebildet hat. ATR-FTIR ist hierfür eine ausgezeichnete Tech-

nik, um chemische Strukturänderungen auch an der Oberfläche der Pellets zu untersuchen. Bei dieser Technik dringt der IR-Strahl 2 bis 3 µm in die Probe ein und nimmt die Umwandlungen der Polymere wahr – dort, wo die Umweltbedingungen angreifen. Dabei muss man bedenken, dass die heutigen Standard-Bibliotheken für den Polymer-Bereich auf den neuen Materialien der Kunststoffindustrie beruhen. Daher sind es gerade die Unterschiede zwischen den Spektren, die von besonderem Interesse sind.



Bild 7: Mageninhalt eines angespülten Eissturmvogels.

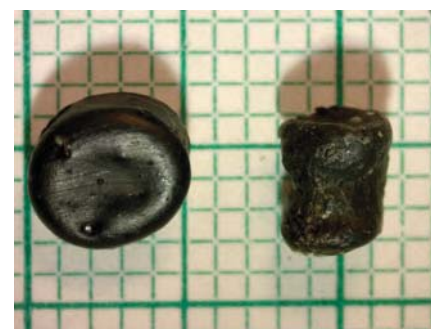


Bild 9: Bilder von postconsumer Recyclat (links) und angespültem Granulat (rechts).

www.cem.de
Mikrowellentrockner statt Trockenschrank spart Zeit und Geld.
 Tel. 02842/9644-0
CEM

In den untersuchten Strandgranulaten werden die Standardpeaks von Virgin Polyethylen (PE, rotes Spektrum) erkannt, doch weitere Signale kommen hinzu. So wird in den Strandgranulaten (blaues und grünes Spektrum) ein breites Signal um 3300 cm⁻¹ detektiert, das für Hydroxyl-Gruppen charakteristisch ist. Auch im so genannten Fingerprint-Bereich, zwischen 1000 und

Polymeren so hoch, dass es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um einen so genannten „Master-Batch“ handelt. Dies sind Thermoplaste mit hohen Konzentrationen von Additiven, aus denen nach dem Verdünnen mit dem „Virgin-Material“ (reines Polymer) das gewünschte Endprodukt mit seinen spezifischen Eigenschaften hergestellt wird.

mere inzwischen nachweislich auch in der menschlichen Nahrungskette gefunden werden – sogar in Tieren, die am Ende der langen Nahrungskette stehen (Beispiel: Flammschutzmittel von Kunststoffen in Eisbären).

Ziel der heutigen Generationen muss es also sein, die Kontamination der Umwelt so weit wie irgend möglich zu reduzieren, so dass deren Kinder ein funktionierendes Ökosystem erben können.

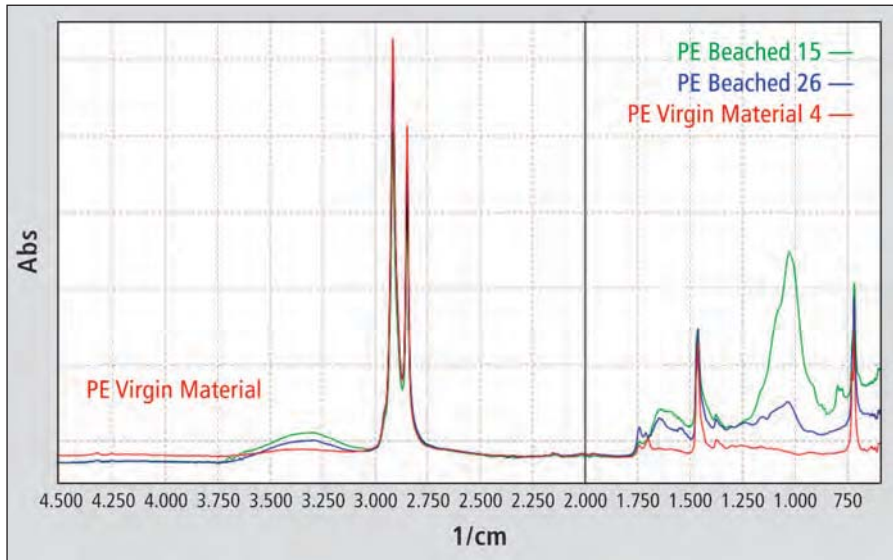


Bild 10: FTIR-ATR-Spektren von Virgin PE (rot) und angespülten PE-Granulaten (blau und grün).

2000 cm⁻¹. können neue Signale detektiert werden (Bild 10).

Auch die Untersuchungen mittels EDX-RF ergaben interessante Ergebnisse. Bei den ersten Analysen stellte sich nämlich heraus, dass speziell die gelben Granulate einen deutlich erhöhten Cadmiumgehalt aufwiesen (siehe Tabelle 2).

Wie erwähnt, ist Cadmium durch seine Giftigkeit in vielen unterschiedlichen Bereichen reglementiert. Aber auch erhöhte Gehalte von Zink und Schwefelverbindungen konnten durch Analysen gefunden werden. Für weitere Analysen wurden die Granulate mit Hilfe einer Mikrowelle aufgeschlossen und anschließend mittels ICP-OES näher untersucht (siehe Tabelle 3).

Vermutet wird, dass es sich um Zink-Cadmium-Sulfid (ZnCdS) handelt. Die gefundenen Cadmiumgehalte waren im Vergleich mit kommerziell erhältlichen

Fazit

Es zeigt sich, dass die geschilderten Analysenverfahren weiter optimiert werden müssen. Denn welche Veränderungen die Polymere genau erfahren und wie diese stattfinden, ist eine noch nicht geklärte Frage.

Inzwischen befassen sich immer mehr Institute, Universitäten und Labore mit diesem komplexen Thema. So versucht auch die CARAT GmbH in Zusammenarbeit mit Shimadzu und IMARES einen Beitrag zur Lösung dieses Rätsels zu leisten, etwa durch die Untersuchung von am Strand angespülten Granulaten.

Trotz Umweltauflagen, dem Bestreben zum Recycling und dem wachsenden Unmut über die Verschmutzung von Fauna und Flora stellt sich leider heraus, dass viele der Abfallprodukte dennoch in die Umwelt gelangen. Besonders besorgniserregend sollte dabei sein, dass die Poly-

Literatur

[1] UNEP-Jahrbuch; *Emerging issues in global environment (Globale Umweltfragen der Zukunft)*, Nairobi 2011; GESAMP (2010, IMO/FAO/UNESCO-IOC/UNIDO/WMO/IAEA/UN/UNEP Gemeinsame Sachverständigengruppe für wissenschaftliche Aspekte des Schutzes der Meeresumwelt); Bowmer, T.

[2] *Plastics Europe (Kunststoff in Europa)*, Press Release 2012. <http://www.plasticseurope.org/information-centre/press-room-1351/press-releases-2012/first-estimates-suggest-around-4-increase-in-plastics-global-production-from-2010.aspx>.

[3] *Plastics Europe, Plastic, the Facts 2012*, Seite 7.

[4] *Richtlinie 2011/65/EU Des Europäischen Parlaments und des Rates, vom 8. Juni 2011 zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten.*

[5] UNEP-Jahrbuch; *Emerging issues in global environment (Globale Umweltfragen der Zukunft)*, Nairobi 2011.

[6] *Zeus Technical White Paper, UV Properties of Plastic, Transmission and Resistance*, 2005 http://www.zeusinc.com/UserFiles/zeusinc/Documents/Zeus_UV_Properties.pdf.

[7] *Van Franeker, J.A. et al. Monitoring plastic ingestion by the northern fulmar Fulmarus glacialis in the North Sea.. Environmental Pollution 159: 2609-2615* <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2011.06.008>.

[8] *J.A. van Franeker & the SNS Fulmar Study Group, Fulmar Litter EcoQO monitoring along Dutch and North Seacoasts - Update 2010 and 2011, IMARES Report number C076/13, 2013.* <http://edepot.wur.nl/258764>.

Tab. 3: Ergebnisse ICP-OES-Analyse des gelben Granulats.

ICP-OES Ergebnisse (µg/g) Gelbes PE Granulat (1209-0004-001 YL27)											
Ag	Al	B	Ba	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ga
—	436	—	620	—	286	5080	—	—	—	—	—
In	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sr	Ti	Zn	
—	332	—	34	—	74	—	—	8	—	1019	