

HVG-Mitteilung Nr. 2150

Migration in Verpackungsmaterialien

Hayo Müller-Simon, Hüttentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie

1. Einleitung

Die Migration von Verpackungs-Bestandteilen in das Füllgut ist insbesondere im Zusammenhang mit Blei in Behältergläsern ein regelmäßig wiederkehrendes Diskussionsthema. In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit [1] sollte geprüft werden, ob es möglich ist, Grundwasserproben aus unterschiedlichen Quellen in Europa für eine wissenschaftliche Untersuchung aus gekauften Flaschen zu entnehmen. Dazu wurden Quellwässer in Hart-PET, Weich-PET und Glasflaschen gekauft und auf ihre Inhaltsstoffe untersucht. Die Ergebnisse zeigen signifikante Unterschiede der im Wasser enthaltenen Minerale in Abhängigkeit vom Verpackungsmaterial. Dadurch entstand der Eindruck, dass eine Vielzahl von Elementen so auch Uran, Thorium und Hafnium aus gewöhnlichen Behältergläsern in das Lebensmittel migrieren können nicht jedoch aus Kunststoffflaschen. Insbesondere die gewählte direkte Auftragung der Ergebnisse in PET gegen Glas spricht auf den ersten Blick für eine Herauslösung aus dem Glas.

In Bild 1 sind die Ergebnisse als Auftragung der gefundenen Konzentrationen gegen die Ordnungszahl der Elemente zusammengestellt. Auf den ersten Blick fällt auf, dass Lithium, Bor und Natrium in gleichen Konzentrationen vorliegen. Die Annahme, diese Elemente könnten in der gleichen Größenordnung aus Behältergläsern gelöst werden, ist auch bei Berücksichtigung der molaren Gewichte nicht nachvollziehbar. Aus diesem Grund wurden die Befunde aus [1] einer weiteren Plausibilitätsbetrachtung unterzogen [2].

2. Diffusionsgesteuerte Massenströme

Ein Massenstrom in einem Festkörper gehorcht dem Fick'schen Gesetz

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

d. h. er hängt von der Diffusion des jeweiligen Elementes in seiner strukturellen Umgebung und dem Konzentrationsgradienten ab. Die Beweglichkeit durch Diffusion kann nach der Gleichung von Einstein-Smoluchowski abgeschätzt werden:

$$\bar{x} \approx \sqrt{D \cdot t} \quad (2)$$

Darin ist \bar{x} die mittlere Entfernung, die ein diffundierendes Teilchen in der Zeit t zurücklegen kann. Unterhalb der Transformationstemperatur ist Diffusion in Gläsern sehr langsam. Dadurch werden Diffusionsexperimente extrem lang, in den meisten Fällen ist Diffusion nicht einmal feststellbar. Deshalb stehen Diffusionsdaten nur für den Transformationsbereich und darüber liegende Temperaturen zur Verfügung. Diffusionsdaten zeigen zwar eine typische Arrheniusabhängigkeit von der Temperatur, sie lassen sich jedoch nicht ohne größeren Fehler auf Raumtemperatur extrapolieren, da in der Regel im Transformationsbereich eine zusätzliche Abnahme der Diffusionsgeschwindigkeit beobachtet wird. Für eine Abschätzung des Migrationsverhaltens ist das unproblematisch, da die wahre Migrationsgeschwindigkeit

immer unterhalb der geschätzten liegen wird. Bild 1 zeigt Diffusionskoeffizienten für Blei und Antimon [3 - 6]. Bei einer Extrapolation auf Raumtemperatur erhält man einen Diffusionskoeffizienten von 10^{-30} cm²/sec für Pb. Die kleinste sinnvolle Wegstrecke für einen Diffusionsvorgang ist in Kalk-Natron-Silicatgläsern der Si-Si Abstand, der bei ca. 0,3 nm liegt. Nach einer Abschätzung mit der Einstein- Smolochowski Gleichung würde ein Bleiatom mindestens 28 Millionen Jahre benötigen, um diese Entfernung zurückzulegen, d. h. bei Raumtemperatur ist Blei in Glas absolut unbeweglich!

In Gläsern hängt der Diffusionskoeffizient hauptsächlich von der Ladung und dem Radius des jeweiligen Ions ab [7]. Nur kleine einfach geladene Elemente wie die Alkalienelemente Lithium und Natrium zeigen bei niedrigen Temperaturen messbare Beweglichkeiten. Große und mehrfach geladene Ionen sind bei Raumtemperatur in Gläsern unbeweglich. Es darf angenommen werden, dass sich alle mehrfach geladenen Elemente in Gläsern ähnlich wie Pb verhalten.

Bild 1 zeigt auch die Diffusionskoeffizienten von Antimon in Glas und PET. Vergleicht man die Beweglichkeit von Antimon im Glas und PET mit Hilfe der Einstein-Smoluchowski-Gleichung, so erhält man für einen Zeitraum von 150 Tagen, dem Untersuchungszeitraum der Auslaugungstests, eine zurückgelegte Wegstrecke von 10^{-16} m bzw. 10^{-8} m. Danach ist die zurückgelegte Wegstrecke für Glas kleiner als die atomaren Abstände, für PET liegen sie dagegen in der Größenordnung mehrerer Atomlagen. Das führt zu der signifikant höheren Antimon-Konzentration der im PET abgefüllten Wässer, da Antimon bei der PET-Herstellung als Katalysator eingesetzt wird.

3. Massenströme durch Korrosion

Neben Diffusion ist Korrosion der zweite mögliche Migrationspfad. Es ist bekannt, dass Glas einem chemischen Angriff durch wässrige Lösungen unterliegt, auch wenn dieser bei Raumtemperatur extrem gering ist. Das Ausmaß der Glasauflösung hängt hauptsächlich von der Zusammensetzung des Glases ab, d. h. seiner hydrolytischen Beständigkeit, und von der Zusammensetzung des korrodierenden Mediums. Gewöhnliche Kalk-Natron-Silicat-Gläser sind relativ anfällig für einen basischen Angriff aber außerordentlich widerstandsfähig gegen einen sauren Angriff. Dadurch eignet sich Glas sehr gut als Verpackungsmaterial für Lebensmittel. Eine wichtige Ausnahme ist Flusssäure, die direkt mit dem silicatischen Netzwerk reagiert. Üblicherweise erwartet man im Gegensatz zu den Befunden in [1] bei pH 6,5 eine etwas stärkere Korrosion als bei pH 3,5. Allerdings liegen beide Zustände so dicht beieinander, dass sie im Rahmen der bei solchen Experimenten üblichen Streubreite hingenommen werden können. Da sich bei Auslaugungsversuchen das Glas insgesamt auflöst, sollten die Konzentrationen der einzelnen Glaskomponenten bei solchen Versuchen für unterschiedliche Parameter proportional zueinander sein. Das ist nach Bild 3 auch der Fall, worin der Trend durch einen Potenzansatz mit $y = 2,38 \times 10^3$, d. h. durch eine proportionale Abhängigkeit beschrieben wird.

Es sollte auch ein sinnvoller Zusammenhang zwischen den in den Korrosionstests gefundenen Konzentrationen und der Glaszusammensetzung bestehen. Durch das Altglasrecycling variiert die Glaszusammensetzung von Behältergläsern heute nur in einem sehr schmalen Bereich. Die Zusammensetzung von Recyclingglas sollte sich deshalb für eine Überprüfung der in [1] in Lösungen gefundenen Konzentrationen eignen. In Bild 4 sind die Ergebnisse der Korrosionstests an Glasflaschen in [1] gegen die Elementkonzentrationen in Recyclingglas [7] aufgetragen. Darin kann das Fehlen der Silizium-Konzentration, die den größten Anteil in

Kalk-Natron-Silicat-Gläsern darstellt, und die merkliche Diffusion von Alkali-Elementen zu Ungenauigkeiten führen. Der Größenordnung nach entspricht das Ergebnis jedoch den Erwartungen. Für die nachfolgenden Betrachtungen ist es unerheblich, ob auch beim PET ein Massenstrom durch Korrosion besteht oder nicht.

4. Diskussion

Bei einer Betrachtung von Verunreinigungen aus Verpackungsmaterial wird in der Regel davon ausgegangen, dass die Konzentration des migrierenden Elementes im Verpackungsmaterial sehr viel größer ist als im Füllgut, d. h. dass der Konzentrationsgradient immer in Richtung des Füllgutes weist. Der direkte Vergleich der Zusammensetzung von Wässern in PET und Glasflaschen in [1] setzt deshalb implizit voraus, dass die beobachteten Massenströme in beiden Materialien die gleiche Richtung haben. Das ist jedoch nicht zwangsläufig richtig.

Die Abschätzung der Beweglichkeit von Blei-Ionen in Gläsern bei Raumtemperatur zeigt, dass Migration durch Diffusion unmöglich ist. Dieser Befund kann auf alle großen und mehrfach geladenen Elemente übertragen werden, d. h. auf nahezu alle in [1] untersuchten Elemente. Die Ergebnisse der Korrosionstests können deshalb nur durch die Auflösung des Glases erklärt werden. In diesem Fall sollte jedes Element entsprechend seines Anteils im Glas freigesetzt werden. Insbesondere das Na/Ca-Verhältnis sollte näherungsweise 2/3 betragen, was nicht der Fall ist. Im Gegenteil wird sowohl im Glas als auch im PET dasselbe Na/Ca-Verhältnis beobachtet. Eine Blei-Konzentration von 0,139 µm/l würde einer Natrium-Konzentration von 208 µm/l entsprechen, wenn eine Blei-Konzentration von 100 ppm angenommen wird, und nicht 18 – 37 µg/l wie sie gefunden werden. Das lässt den Schluss zu, dass mit großer Wahrscheinlichkeit alle gefundenen Elemente bereits in den Wässern enthalten waren. Hinzu kommt, dass die Schwankungsbreite der Konzentrationen für die meisten Elemente in den Wässern deutlich höher ist als in den Korrosionslösungen (Bild 3).

Wegen des verglichen mit Glas deutlich höheren Diffusionskoeffizienten in PET ist die Annahme sinnvoller, dass Teile der Minerale in das PET diffundieren. Wenn das der Fall ist, so zeigen die in Glasflaschen untersuchten Proben eine Zusammensetzung die näher an der Zusammensetzung der Originalwässer liegt, während in PET abgefüllte Proben insbesondere bei Elementen mit geringer Konzentration, zu niedrige Konzentrationen zeigen. Diese Sichtweise wird durch die Tatsache unterstützt, dass nahezu alle diese Elemente auch in Spuren bei Auslaugungsuntersuchungen an PET gefunden werden [1].

Insgesamt lässt sich der Schluss ziehen, dass die beobachteten analytischen Unterschiede zwischen Wässern im Glas und PET nicht nur durch Auslaugung aus dem Glas verursacht werden, sondern auch durch Diffusion in das PET. Daran ändert auch die Tatsache nichts, dass in Einzelfällen beispielsweise deutlich höhere Bleikonzentrationen gefunden werden [9]. Diese können durch starke Verunreinigungen der Altglasscherben mit Blei aber auch durch eine schlechte chemische Beständigkeit verursacht werden. Beides dürfte in einer guten Produktion nicht vorkommen und muss deshalb ein Einzelfall bleiben. Eine genauere Plausibilitätskontrolle wäre möglich, wenn auch die genaue Zusammensetzung der Behälter bekannt wäre sowie die Silizium-Konzentration in den Wässern. Insbesondere sollten alle Oberflächen der Flaschen mit einem oberflächenempfindlichen Verfahren untersucht werden. Abschließend muss festgestellt werden, dass die in Auslaugungstests gefundenen Konzentrationen immer wenigstens um einen Faktor 10 unter den Grenzwerten der betreffenden EU-Richtlinien liegen [9].

5. Literatur

- [1] Reimann, C.; Birke, M.; Filzmoser, P.: Bottled drinking water: Water contamination from bottle materials (glass, hard PET, soft PET), the influence of colour and acidification. *Applied Geochemistry* 25 (2010) 1030-1046
- [2] Müller-Simon, H.: Comment on: Bottled drinking water: "Water contamination from bottle materials (glass, hard PET, soft PET), the influence of colour and acidification" by C. Reimann, M. Birke, P. Filzmoser. *Applied Geo-Chemistry* 25 (2010) 1461 - 1463
- [3] Matousek, J.: Transport of Pb ions at the interface between silicate glass and molten lead. *J. Am. Ceram. Soc* 58 (1975) 521-524
- [4] Chengyu, W.; Xuelu, Z.: Diffusion of zinc, cadmium, strontium, lead, barium divalent cations in silicate glasses. *Glastech. Ber.* 60 (1987) 324-327
- [5] Rüssel, C.: Self diffusion of polyvalent ions in a soda-lime-silica glass melt. *J. Non-Cryst. Solids* 134 (1991) 169-175
- [6] Alt, A.; Haldimann, M.; Dudler, V.: Diffusion coefficient of antimony catalysts in polyethylene terephthalate (PET) materials. www.akts.ch/dwlds/SML-Software-Diffusion-of-antimony-catalysts-in-PET.pdf (2010)
- [7] Hermans, J. M.: Diffusion coefficients in multicomponent silicate melts – a literature review. *Fundamentals of Glass Science and Technology 1997*, Glass Research Institute, Växjö, Schweden
- [8] Smolders, S.; Krystek, P.: Chemical characterization of recycled glass – from sampling to analysis by x-ray fluorescence analysis (XRF). *Glass Technol: Eur. J. Glass Sci. Technol A* 51 (2010) 1-5
- [9] Reimann, C.; Birke, M.; Filzmoser, P.: Reply to the comment „Bottled drinking water: Water contamination from bottle materials (glass, hard PET, soft PET), the influence of colour and acidification" by Hayo Müller-Simon. *Applied Geochemistry* (2010)

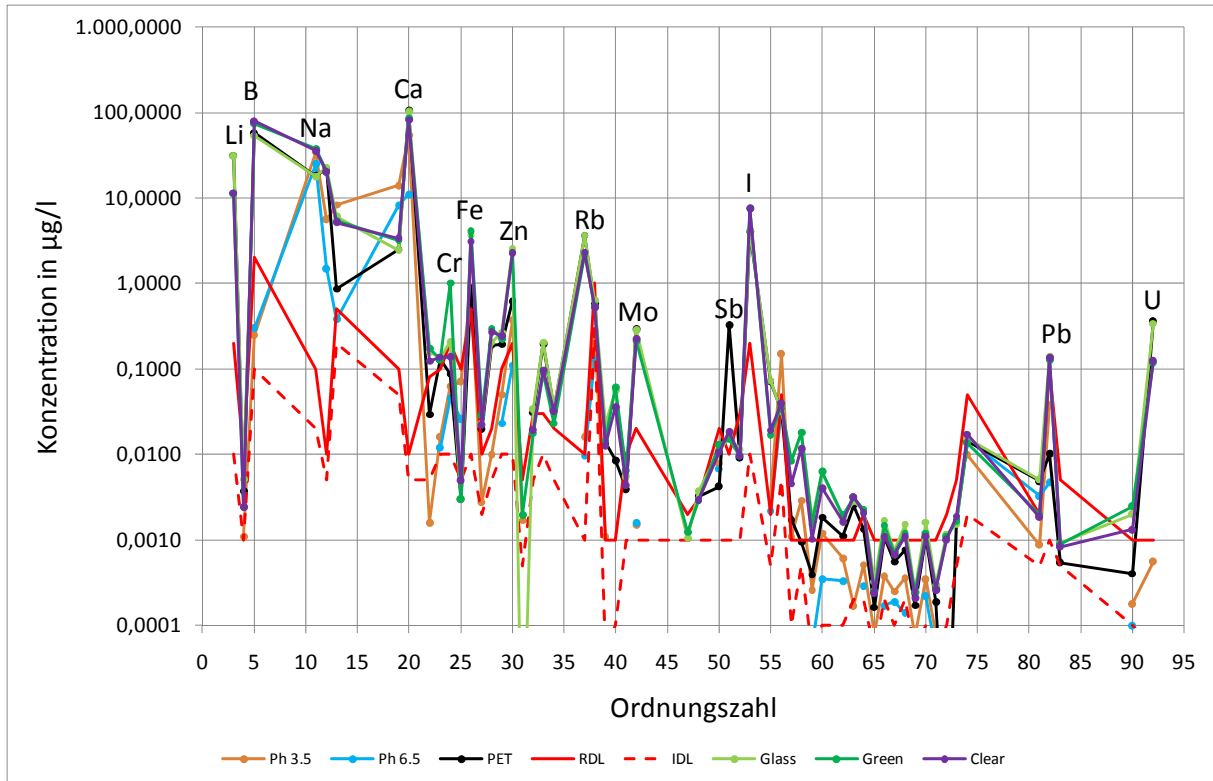


Bild 1: Ergebnisse der Veröffentlichung von Reimann et al. [1]. pH 3,5/pH 6,5 Korrosionstests bei pH3,5 bzw. pH 6,5, IDL gerätetechnische Nachweisgrenze, RDL dokumentierte Nachweisgrenze.

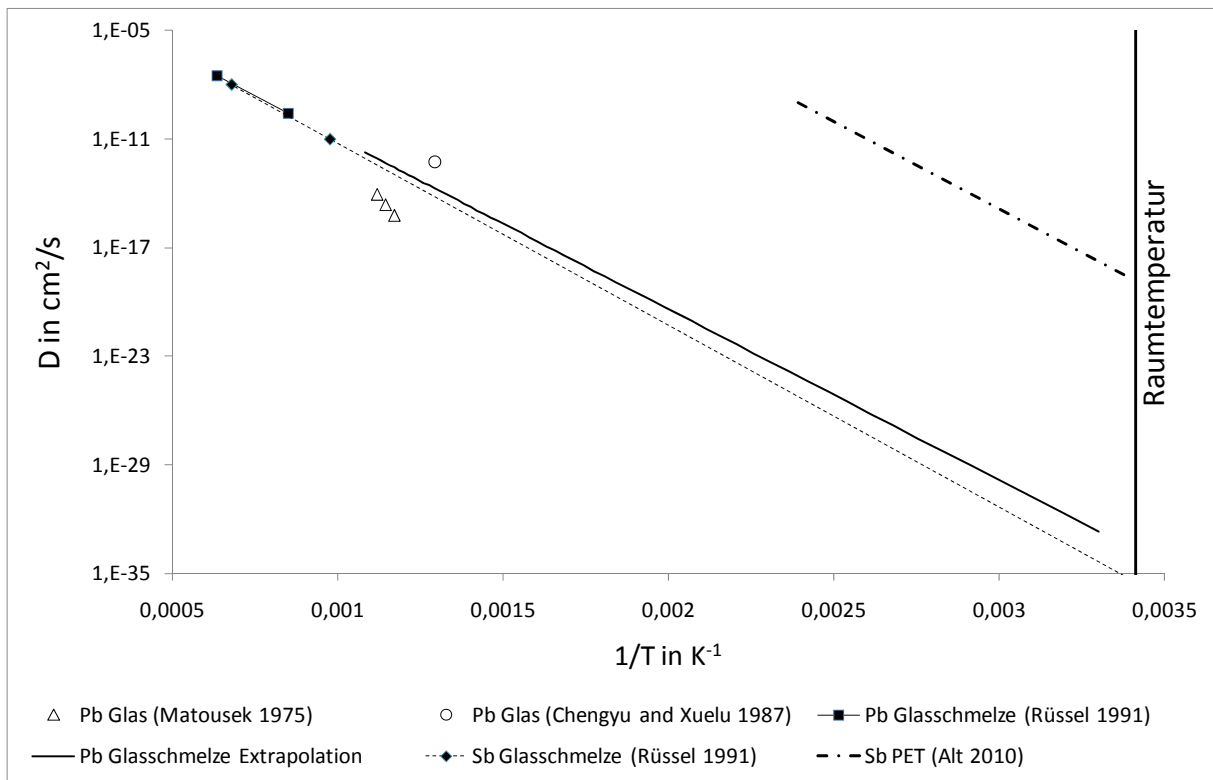


Bild 2: Diffusionskoeffizienten von Blei und Antimon in Behältergläsern und PET bei verschiedenen Temperaturen.

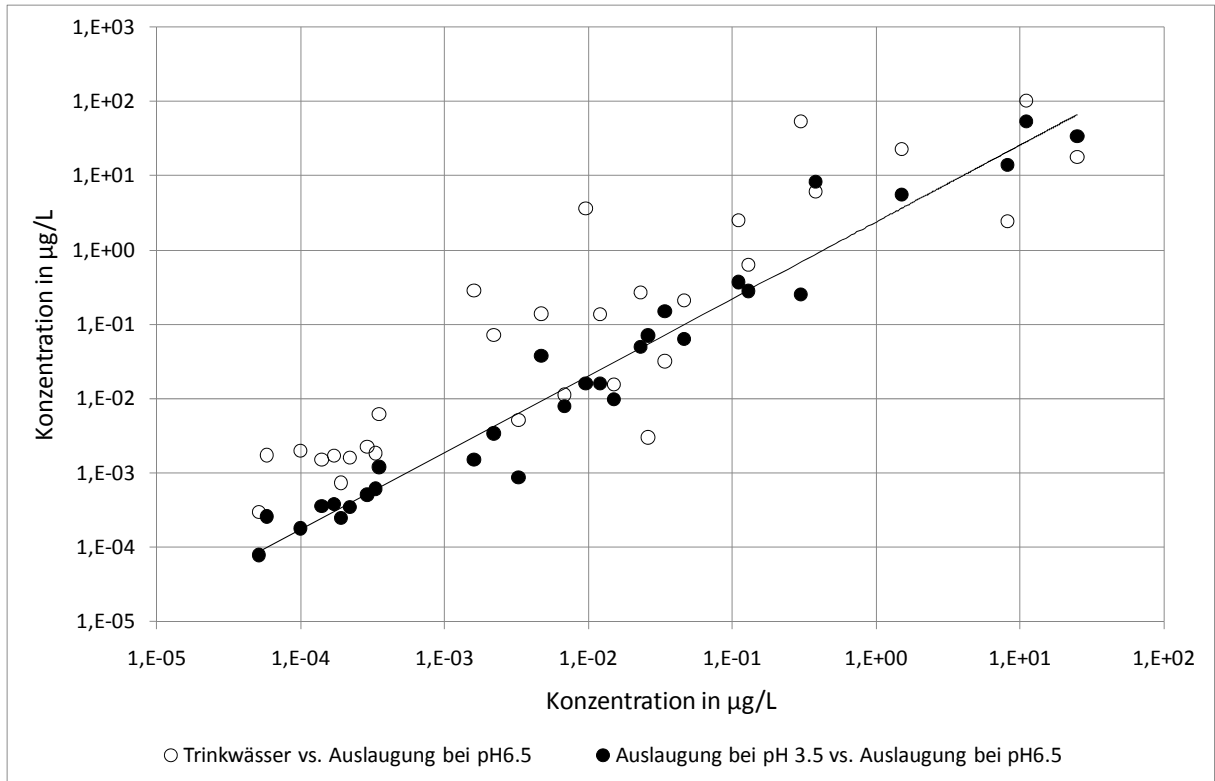


Bild 3: Vergleich der Konzentrationen der untersuchten Elemente in Trinkwässern und bei Auslaugung bei pH 6,5 bzw. Auslaugung bei pH 3,5 und Auslaugung bei pH 6,5.

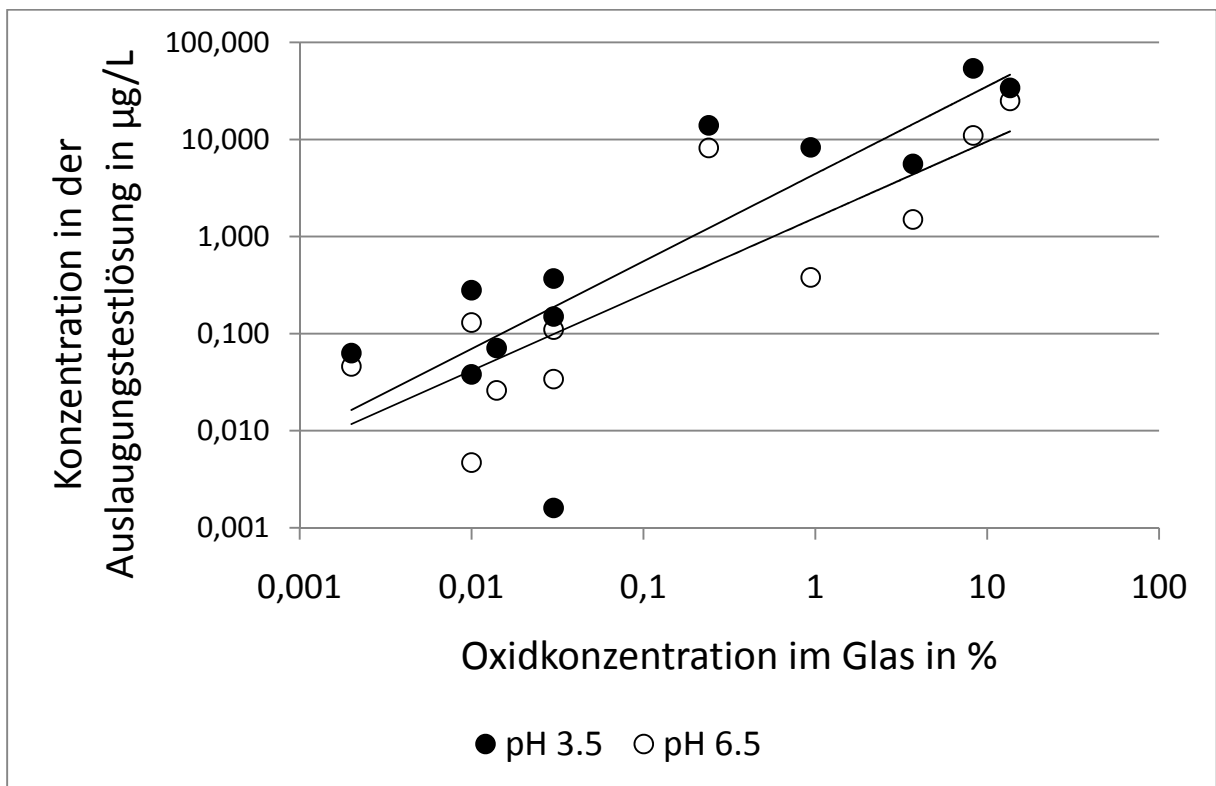


Bild 4: Vergleich der Elementkonzentrationen in den Auslauglösungen mit den Oxidkonzentrationen in üblichen Behälterglaszusammensetzungen.