

# Vorschläge zur Beurteilung von Kunststoffen für die Lebensmittelindustrie

Autor(en): **Staub, M.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **49 (1958)**

Heft 1

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982520>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

## LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

Offizielles Organ der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

## TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE À BERNE

Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

---

### ABONNEMENT:

Schweiz Fr. 17.— per Jahrgang (Ausland Fr. 22.—)    Preis einzelner Hefte Fr. 3.— (Ausland Fr. 4.—)  
Suisse fr. 17.— par année (étranger fr. 22.—)    Prix des fascicules fr. 3.— (étranger fr. 4.—)

---

BAND - VOL. 49

1958

HEFT - FASC. 1

---

## Vorschläge zur Beurteilung von Kunststoffen für die Lebensmittelindustrie

Von *M. Staub*

(Aus dem kantonalen Laboratorium Zürich)

Die vielseitige Verwendung von Kunststoffen als Umhüllungsmaterial und für Geräte in der Lebensmittelindustrie erfordert eine sorgfältige hygienische Beurteilung dieser noch recht wenig genau erforschten Materialien. Einerseits ist zu prüfen, ob die verwendeten Weichmacher und Stabilisatoren durch Wasser, Alkohol, Fette usw. herausgelöst und deshalb in Lebensmittel gelangen können; andererseits ist abzuklären, ob allfällig herausgelöste Weichmacher auch in kleinen Mengen toxisch wirken können. Gerade über die Weichmacher besitzt man nur wenige toxikologische Unterlagen. Wenn auch das hochgiftige *o*-Tri-kresylphosphat für Lebensmittelfolien und Gefässe, sowie für Kleidungsgewebe heute verboten ist, gehen schon beim chemisch ähnlichen Triphenylphosphat die Ansichten über dessen Toxizität sehr weit auseinander. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich deshalb vor allem auf die Identifizierung der verschiedenen Weichmacher und eine vorläufige Beurteilung der hygienischen Eignung eines Kunststoffes.

Für die Untersuchung von Kunststoffen haben wir folgendes Schema aufgestellt:

- I. Identifizierung des Kunststoffes
- II. Abgabe oxydierbarer Stoffe an Leitungswasser oder Speiseöl
- III. Geschmacksbeeinflussung von Wasser oder Speiseöl
- IV. Identifizierung der Weichmacher
- V. Prüfung der Stabilisatoren
- VI. Beurteilung.

## *Experimenteller Teil*

### I. Identifizierung des Kunststoffes

*W. Saechtling* hat im Verlag *Carl Hauser* in München (1952) eine Kunststoff-Bestimmungstafel veröffentlicht, die einfache Reaktionen zur Erkennung der Art eines Kunststoffes enthält. Es sei hier schon erwähnt, dass bei Identifizierung eines Kunststoffes als Polyäthylen eine Prüfung auf Weichmacher sich erübrigt, da nach Angaben der Industrie Polyäthylen in der Regel keine Weichmacher benötigt, besonders nicht für Lebensmittelzwecke. Versuche mit Gegenständen aus Polyäthylen haben uns dies bestätigt.

### II. Abgabe oxydierbarer Stoffe an Leitungswasser oder an Oele

*a) Wasser:* Nach Angaben der Industrie können Weichmacher aus einem Kunststoff schon von Wasser teilweise herausgelöst werden. Daneben gehen möglicherweise auch Begleitstoffe von der Fabrikation her in Wasser.

Ein ausgemessenes Stück Kunststoff wird nach sorgfältigem Abspülen mit saurem, permanganathaltigem Wasser in 1 Liter Leitungswasser eingelegt und während 24 bis 48 Stunden bei Zimmertemperatur darin aufbewahrt. Dann wird in diesem Wasser der Permanganatverbrauch bestimmt und mit dem Blindwert des reinen Wassers korrigiert.

### *Beispiele*

Kunststoff	Gesamtoberfläche cm <sup>2</sup>	KMnO <sub>4</sub> -Verbrauch mg/l	Stunden
PVC	100	0,14	24
PVC	100	0,6	24
PVC	100	0,1	24
Polyäthylen	170	0	24
Polyäthylen	600	0	24
Trinkhalm	100	0,74	48
Flexodur	100	0,9	24
Grilonbecher	—	3,6	48
Celluloseacetat	100	0,23	24
Celluloseacetat	100	1,0	72
Papier mit Diofan	100	3,3	48

b) *Oel*: Ein mit Diofan imprägniertes Butter-Einwickelpapier wurde während einiger Tage in Arachisöl eingelegt. Die Absorptionskurven im UV des behandelten und unbehandelten Oeles zeigten, dass vom Oel keine nachweisbaren Mengen organischer Stoffe aufgenommen worden sind. Da Weichmacher im UV charakteristisch absorbieren, sollte es mit dieser Methode möglich sein, die Oelbeständigkeit von Kunststoffen nachzuweisen.

Um festzustellen, ob wirklich vor allem der Weichmacher aus einem Kunststoff von Wasser herausgelöst wird, wurden einige ml Weichmacher Santicizer 141  $[(C_8H_{17}O)(C_6H_5O)_2] PO$ , ein Alkyl-aryl-phosphat, in 200 ml destilliertem Wasser während 24 Stunden stehen gelassen. In der klaren wässrigen Phase wurde der Permanganatverbrauch für die 200 ml Wasser zu 2,5 mg ermittelt. Da dieser Wert in der üblichen Größenordnung liegt, darf daraus geschlossen werden, dass tatsächlich jeweils der Weichmacher die oxydierbaren Stoffe aus der Kunststoffmasse an Wasser abgibt. Polyäthylen ohne Weichmacher gibt keine oxydierbaren Stoffe an Wasser ab.

Die Beziehung Weichmachermenge zu Permanganatverbrauch wurde auf folgende Weise ermittelt. 5 g Santicizer 141 wurden in 300 ml destilliertem Wasser während 24 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. 300 ml Wasser verbrauchten 4,3 mg. Der Verdampfungsrückstand der 300 ml betrug 4,2 mg. Da nach der Oxydationsgleichung dieser Weichmacher für 1 g 8,7 g  $KMnO_4$  für die vollständige Oxydation benötigt, wird somit nur rund  $\frac{1}{9}$  des Santicizers unter den gegebenen Oxydationsbedingungen oxydiert. Bei diesem Weichmacher entspricht die Anzahl mg  $KMnO_4$  der Menge des gelösten Weichmachers.

### III. Geschmacksbeeinflussung

Das zur Bestimmung des Permanganatverbrauchs verwendete Wasser dient auch zur Sinnenprüfung im Vergleich mit dem ursprünglichen, während gleicher Zeit und bei gleicher Temperatur gestandenen Wasser. Auf gleiche Art geht man bei Speiseöl vor. Es ist zweckmässig, auch andere Lebensmittel längere Zeit in der zu prüfenden Kunststoffolie aufzubewahren und den Geschmack des Lebensmittels zu beurteilen (Butter, Biscuits, Fleisch, Früchte).

Oft zeigt sich im Wasser ein unangenehmer, an Papier, Karton oder Chemikalien erinnernder Geschmack, der vom Geschmack des Lebensmittels überdeckt werden kann.

### IV. Identifizierung der Weichmacher

Die für Kunststoffe verwendeten Weichmacher können in folgende chemischen Klassen eingereiht werden:

1. Phosphorsäureester
2. Phtalsäureester
3. Ester einbasischer aliphatischer Säuren



4. Ester mehrbasischer aliphatischer Säuren
5. Ester von Fett- und Oelsäuren
6. Harnstoffderivate und Anilide
7. Sulfamide und Sulfanilide
8. Chlorierte Weichmacher
9. Verschiedene Weichmacher unbekannter Zusammensetzung
10. Polymere Weichmacher.

Diese 10 Gruppen enthalten etwa 60 verschiedene Weichmacher, die technische Verwendung finden. Da für die Lebensmittelzwecke vor allem Polyäthylen, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat und Acetylcellulose in Frage kommen, beschränken wir uns auf den Nachweis einiger der für diese Kunststoffe hauptsächlich verwendeten Weichmacher, wobei Polyäthylen in der Regel keine Weichmacher enthält.

### *Methodisches*

#### a) Gruppennachweise

##### 1. Phosphorsäureester

In der Asche des zu untersuchenden Kunststoffes wird auf Phosphate geprüft. Fehlen diese oder sind nur Spuren vorhanden, erübrigt sich eine weitere Prüfung auf phosphathaltige Weichmacher. Da Weichmacher in der Grössenordnung von 20 % zugesetzt werden, rühren Phosphatspuren sicher nicht von phosphathaltigen Weichmachern her.

Bei Verdacht auf Trikresyl- oder Triphenylphosphat wird das Material erschöpfend mit Aether ausgezogen. Allfällig auskristallisierende Nadeln dienen zur Schmelzpunktbestimmung, wodurch die Identifizierung der beiden Phosphate sehr einfach wird. Andernfalls wird das Phosphat in einem Teil des Extraktes quantitativ bestimmt. Ein weiterer Extraktanteil wird mit äthylen-glykolmonoäthylätherhaltiger Kalilauge verseift (*Wurzschmitt*<sup>1)</sup>). Nach dem Abdestillieren des Aethylglykols wird angesäuert. Kresol bzw. Phenol werden mittels Wasserdampf abgetrennt und im Destillat ausgeäthert. Der Aetherrückstand wird gewogen. Für die Identifizierung der Phenole benutzt man folgende Reaktionen:

- a) Ferrichloridreaktion
- b) Formaldehyd
- c) Nitrierungsprodukt des Phenols
- d) Herstellen von Phenolphthalein aus Phenol
- e) Herstellen von Tribromphenol aus Phenol.

Kresol wird nach der Kalischmelze als Salicylsäure nachgewiesen.

Mit der Phosphatbestimmung und dem Gewicht des Wasserdampfdestillat-ätherrückstandes kann die Richtigkeit des Befundes erhärtet werden.

## 2. Phtalsäureester

Nach dem Verseifen des Aetherextraktes kann Phtalsäure als Fluorescein mittels Resorcinschmelze nachgewiesen werden. Die Firma *Hoechst* machte uns darauf aufmerksam, dass u.a. auch Ricinusöl und Triacetin eine positive Fluoresceinprobe geben können und schlägt deshalb die Modifikation von *Ruff* und *Krynicky*<sup>2)</sup> und *Kraus*<sup>3)</sup> vor.

Die Prüfung auf Phtalsäureester kann folgendermassen durchgeführt werden:

a) *Herstellung des Aetherextraktes*. Die über Nacht in Aether eingelegte Kunststoffmasse wird anschliessend noch einige Stunden mit frischem Aether behandelt, worauf die vereinigten Aetherauszüge zur Trockne verdampft werden.

Anmerkung: Bei halbflüssigen Käsedeckmitteln werden etwa 50 g auf Filtrierpapier gestrichen. Nach dem Trocknen schneidet man in Stücke und extrahiert mit Aether.

b) *Verseifung des Aetherextraktes in absolutem Alkohol*. Nach dem Lösen des Aetherextraktes (meistens einige Gramm) in 50 ml absoluten Alkohols setzt man 25 ml 10%ige absol. alkoholische Kalilauge zu und kocht 1 Stunde am Rückfluss. Entsteht kein unlösliches Verseifungsprodukt, so ist Phtalsäure nicht vorhanden. Ein allfälliger Niederschlag wird abzentrifugiert und mit absolutem Alkohol gewaschen. Im Mikroskop erscheint das Kaliumsalz der Phtalsäure als opalfarbige, flache Nadelchen. Da auch andere Stoffe ein in absolutem Alkohol unlösliches Verseifungsprodukt bilden können, wird der Niederschlag wie folgt geprüft.

c) *Reaktionen des Verseifungsproduktes*. i) Resorcinkondensation mit Zinkchlorid: 0,1 g Verseifungsprodukt, 0,3 g Resorcin und einige Körnchen  $ZnCl_2$  werden im Reagenzglas im Glycerinbad auf  $160^\circ$  erhitzt und während 3 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Die dunkelrote Schmelze wird mit etwas Wasser aufgeköcht und in viel Wasser gegossen. Die Lösung wird mit KOH alkalisch gemacht. Eine gelbgrüne, fluoreszierende Lösung mit leuchtend gelbem Ring der Flüssigkeitsoberfläche zeigt Phtalsäure an. Man kann auch bei Abwesenheit von Phtalsäure eine gelbgrüne Lösung erhalten, die nach  $\frac{1}{2}$  Stunde aber rein grasgrün wird, während die von Phtalsäure herrührende Farbe während Wochen bestehen bleibt.

ii) *Eosinprobe*. Man kondensiert wie unter i) beschrieben. Zu der in 5 ml 96%igen Alkohols gelösten Schmelze setzt man 1 ml Brom und giesst nach 1 Stunde in Wasser. Bei Anwesenheit von Phtalsäure entsteht eine milchige, rötliche Lösung, die auf Zusatz von NaOH klar und blassrosa wird.

m) *Phenolphtaleinreaktion*. Man vermischt im Reagenzglas 0,1 g Verseifungsprodukt mit 0,1 g Phenol und einigen Tropfen Schwefelsäure konz. und erhitzt während 3 Minuten im Glycerinbad auf  $160^\circ$ . Die Schmelze wird in ziemlich viel Wasser gelöst und mit KOH alkalisch gemacht. Bei Anwesenheit

von Phtalsäure entsteht die violett-rötliche Phenolphtaleinfarbe. Diese Reaktion ist weniger empfindlich als die Fluoresceinprobe.

Beurteilung: Wenn aus dem Aetherextrakt ein unlösliches Verseifungsprodukt entsteht, mit dem mindestens zwei der drei beschriebenen Reaktionen positiv sind, darf auf Phtalsäure geschlossen werden.

### 3. Ester einbasischer Säuren

Hier interessiert vor allem Triacetin, dessen Acetatrest zu identifizieren ist.

### 4. Ester mehrbasischer aliphatischer Säuren

z.B. Nachweis von Bernstein- und Sebacinsäure.

Die Gruppen 5 bis 10 interessieren uns vorläufig weniger, mit Ausnahme des neuen Weichmachers «Mesamoll Bayer», dessen Zusammensetzung noch nicht genau bekannt ist.

#### b) Der Nachweis im Quarzspektrophotometer

Versuche mit dem Weichmacher allein haben keine charakteristischen Absorptionsmaxima gezeigt, auch nicht in der 0,1 mm-Quarzküvette. Hingegen lieferten die in organischen Lösungsmitteln verteilten Weichmacher recht interessante Kurven.

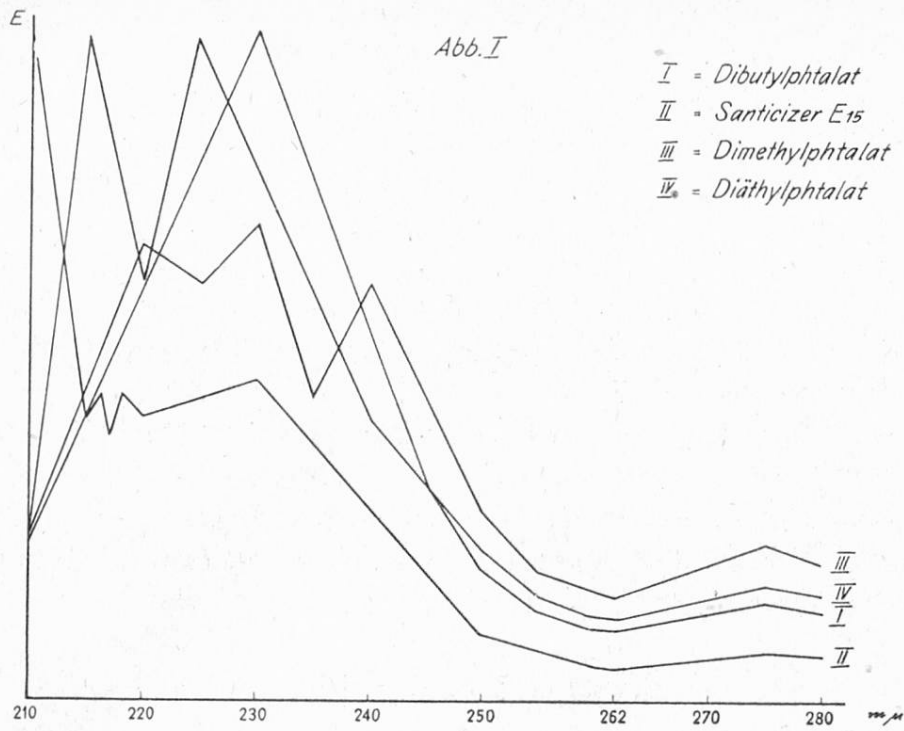
#### Zusammenstellung der untersuchten Weichmacher

0,1 ml Weichmacher werden in 1 Liter Isopropylalkohol gelöst und in der 1 cm-Quarzküvette photometriert. Die Art des Lösungsmittels ist auf die Lage der Absorptionsmaxima und -minima ohne Einfluss.

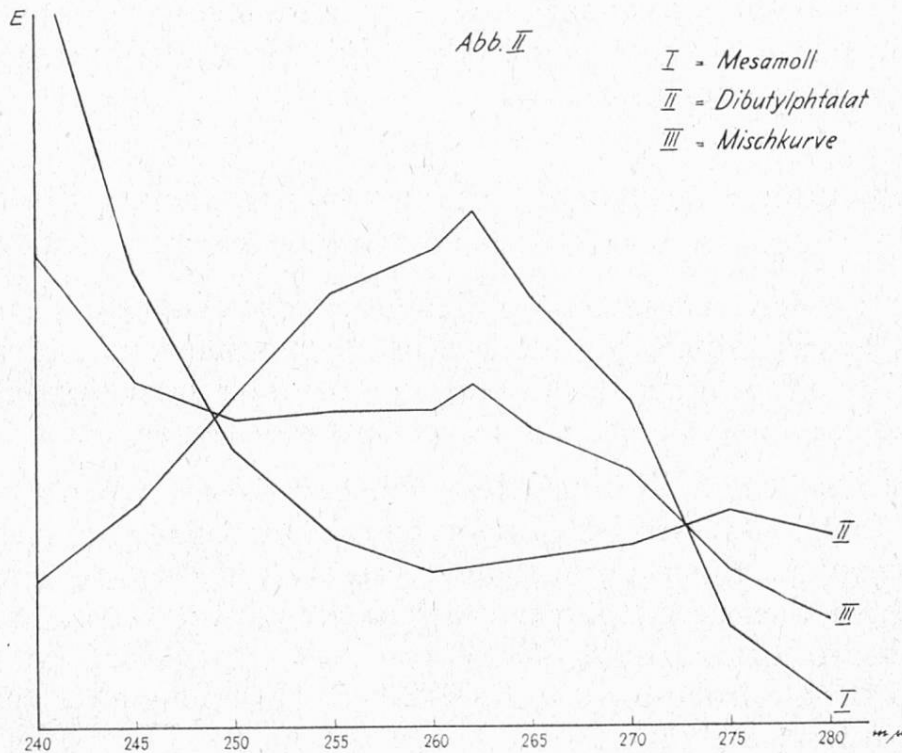
Weichmacher	Maximum $m\mu$	Minimum $m\mu$
Dibutylphtalat	275	262
Santicizer E 15 = Aethylphtalyl-Aethylglycolat	216, 218, 230, <b>275</b>	215, 217, <b>262</b>
Dimethylphtalat	220, 230, 240, <b>275</b>	225, 235, <b>262</b>
Diäthylphtalat	215, 225, <b>275</b>	220, <b>262</b>
Santicizer 141 Monsanto = 2-Aethyl-hexyl-diphenylphosphat	215, 262	230, 258
Trikresylphosphat	265	235
Triphenylphosphat	262	—
Glycerintriacetat	212 (schwaches Maximum)	—
Dibutylsebazat	205, 225, 275	216, 263
Mesamoll Bayer	257, 262	234, 259

Besprechung: Alle 4 Phtalsäureester haben bei 262  $m\mu$  ein Minimum und bei 275  $m\mu$  ein Maximum. Dies lässt vermuten, dass dafür der Phtalsäurerest verantwortlich ist. Bei den kleineren Wellenlängen sind Unterschiede zu beobachten, die wahrscheinlich auf die Alkoholkomponenten der Ester zurückzuführen sind.





Liegen Mischungen verschiedener Weichmacher vor, wird die Deutung der Absorptionskurven schwierig. Man behilft sich dann so, dass die Gruppenreaktionen durchgeführt werden. Abbildung 2 zeigt die Absorptionskurven für Mesamoll und Dibutylphthalat. Die Mischung gleicher Teile der beiden Weichmacher gibt eine Kurve, die ziemlich genau das arithmetische Mittel der Einzelkurven darstellt. Je nach Mischungsverhältnis können Maxima und Minima aber verschwinden.





Folgende Versuche zeigen, dass Weichmacher auch aus Kunststoffen mittels Isopropylalkohol herausgelöst werden können.

1. 100 g PVC-Pulver werden mit 80 g Dibutylphthalat in einer Reibschale innig vermengt. Der homogene Brei wird mit dem Ausziehapparat auf einer Glasplatte zu einem 1 mm dicken Film ausgezogen. Nach 20minütigem Trocknen bei 160° erhält man eine plastische Folie. Davon werden 100 cm<sup>2</sup> in kleine Stücke geschnitten und über Nacht in 50 ml Isopropylalkohol eingelegt. Im Filtrat bestimmt man die Absorptionskurve im UV und findet tatsächlich ein Maximum bei 275 m $\mu$ .
2. Ein analoger Versuch mit PVC und Santicizer 141 gibt bei 262 m $\mu$  ein Absorptionsmaximum.
3. der Aetherextrakt einer Celluloseacetatfolie wird in Isopropylalkohol gelöst. Maximum bei 275 m $\mu$ . Phtalsäurenachweis positiv. Vermutlich Dibutylphthalat als Weichmacher.

## V. Prüfung auf Stabilisatoren

Als Stabilisatoren werden vor allem Bleisalze und organische Zinnverbindungen verwendet. Beim Blei genügt der qualitative Nachweis in der Asche. Kunststoffe mit Bleistabilisatoren sollten in der Lebensmittelindustrie nicht zugelassen werden, da möglicherweise wasserlösliche Bleisalze verwendet werden oder Bleiverbindungen, die von sauren Lebensmitteln herausgelöst werden könnten.

Organische Zinnstabilisatoren geben z.B. an heisses Wasser etwas Zinn ab. Sofern ein Kunststoff Zinn enthält, ist es zweckmässig, nach dem Einlegen in Wasser oder in Alkohol eine quantitative Zinnbestimmung durchzuführen, um festzustellen, ob sich der Zinngehalt in derselben Grössenordnung bewegt wie etwa im Gut von Konservendosen.

## VI. Beurteilung eines Kunststoffes hinsichtlich seiner Eignung in der Lebensmittelindustrie

Kunststoffe werden verwendet für Lebensmittelpackungen, Geschirre und Leitungen für Wasser, Milch, Bier und Obstsaft. Die Beurteilung der mechanischen Eignung steht hier nicht zur Diskussion. Für die Beurteilung im Sinne der Lebensmittelgesetzgebung stellen wir folgende Anforderungen zur Diskussion:

1. 100 cm<sup>2</sup> Oberfläche eines Kunststoffes sollen nach 48stündigem Aufbewahren in 1 Liter Leitungswasser bei Zimmertemperatur nicht mehr oxydierbare Stoffe abgeben, als einem Permanganatverbrauch von 0,5 mg entspricht. Es ist zu beachten, dass bei längerem Wässern die Abgabe oxydierbarer Stoffe abnehmen kann.  
NB. In den USA werden für ein «unlösliches» Hochpolymeres als maximale Löslichkeit 2 ppm, d.h. 2 mg/kg zugelassen.

2. Die zur Hauptsache von Weichmachern stammenden oxydierbaren Stoffe sind dann auf alle Fälle zu beanstanden, wenn es sich um verbotene Weichmacher, wie Trikresyl- und Triphenylphosphat, handelt. Ueber die allfällige Toxizität anderer Weichmacher orientiert das Werk von *Lefaux* (1952)<sup>4</sup>). Eine eingehende weitere toxikologische Prüfung der verschiedenen Weichmacher ist aber unbedingt erforderlich.
3. Unangenehme Geschmacksstoffe dürfen weder an Wasser noch an andere Lebensmittel abgegeben werden.
4. Mit Bleiverbindungen stabilisierte Kunststoffe sollten für Lebensmittelzwecke ausgeschlossen werden. Zinn sollte nur in der Grössenordnung von Dosenkonservengut vorhanden sein.
5. Folien und Geräte aus Kunststoffen für Lebensmittelzwecke sollten nur mit praktisch nicht herauslösbaren Weichmachern hergestellt werden.
6. In weiteren Versuchen ist die Löslichkeit der Kunststoffe selbst noch näher zu prüfen.

### *Zusammenfassung*

Bei den aus Kunststoffen schon mit Wasser herauslösbaren oxydierbaren Stoffen handelt es sich zur Hauptsache um Weichmacher. Es wird eine Methode zur Identifizierung der verschiedenen Weichmacher beschrieben. Als Vorschlag werden verschiedene Gesichtspunkte für die hygienische Beurteilung von Kunststoffen in der Lebensmittelindustrie zusammengestellt.

### *Résumé*

Les substances oxydables qui se dissolvent déjà dans l'eau, quand on traite des matières plastiques avec celle-ci, représentent principalement des plastifiants.

On décrit une méthode d'identification des divers plastifiants.

On propose une liste de divers points de vue à considérer pour l'appréciation — en ce qui concerne l'hygiène — des matières plastiques destinées à l'industrie des denrées alimentaires.

### *Summary*

Some soluble oxidisable substances, mainly plasticizers, may be given by plastics when the latter are in contact with water.

A method is described for the identification of various plasticizers.

Various viewpoints regarding the hygienic quality of plastics intended for use in the foodstuff industry are reviewed.

### *Literatur*

- 1) *Wurzschmitt*, Z. für anal. Chem. **129**, 233 (1949).
- 2) *Ruff und Krynicki*, Farbenztg. **41**, 111 (1936).
- 3) *Kraus*, Farbenztg. **41**, 111 (1936).
- 4) *Lefaux R.*, Toxicologie des matières plastiques et des composés macromoléculaires, Masson & Co., Paris 1952.