

Rückstände von Styrol-Monomer in Polystyrol und in Milchprodukten

Autor(en): **Rösli, M. / Marek, B. / Gysin, Robert**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **68 (1977)**

Heft 3

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982235>

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.

Rückstände von Styrol-Monomer in Polystyrol und in Milchprodukten

*M. Rösli und B. Marek**

Eidgenössisches Gesundheitsamt, Bern

Technische Assistenz: *Robert Gysin*

Einleitung

Der überwiegende Teil von Joghurt und auch anderer Milchprodukte wird heute in Polystyrolbecher abgefüllt. In Anbetracht des zunehmenden Konsums dieser Lebensmittel durch breite Bevölkerungskreise schien es uns wichtig, das Ausmaß der Kontamination der Milchprodukte mit monomerem Styrol zu kennen. Vom lebensmittelhygienischen Standpunkt aus soll die Kontamination der Lebensmittel mit Stoffen aus Kunststoffverpackungen so tief wie möglich sein. Dies gilt in besonderem Maße für Rückstände von Monomeren.

Für die Bestimmung von monomerem Styrol, sowohl in der Polystyrolverpackung als auch im Verpackungsgut selbst, stehen verschiedene Methoden zur Verfügung.

Die ISO-Methode (1) haben wir für die Bestimmung von monomerem Styrol in Polystyrolbechern benutzt.

Die Bestimmung von monomerem Styrol in Joghurt kann im Prinzip in der gleichen Weise durchgeführt werden wie bei monomerem Vinylchlorid, nämlich nach der «head-space»-Technik. Wir haben in Anlehnung an die in (2) beschriebene Methode ein Verfahren ausgearbeitet, das jedoch nicht in allen Fällen befriedigte. Auch die Methode von *Jensen* (3) führte nicht zum gewünschten Erfolg. Wir fanden schließlich in der von Rhône-Poulenc Industries, Vitry-sur-Seine (4), ein geeignetes Verfahren, um monomeres Styrol in Milchprodukten mit guter Reproduzierbarkeit, genügender Empfindlichkeit und in verhältnismäßig einfacher Weise zu bestimmen. In dieser Arbeit haben wir bewußt auf eine ausgedehnte Vergleichsstudie von verschiedenen Methoden verzichtet und haben mit einer von uns als zuverlässig erachteten Methode versucht, möglichst rasch ein Bild über die Kontaminationsverhältnisse zu erhalten. Für die folgenden Untersuchungen wurde durchwegs diese Methode mit geringfügigen Abänderungen verwendet: Anstelle des von Rhône-Poulenc Industries vorgeschlagenen Abscheiders

* Chef der Sektion Pestizidrückstände und Kontaminationen

haben wir den im Schweiz. Lebensmittelbuch (5) erwähnten Perforator verwendet. Die Reagenzmenge mit innerem Standard (Hexanschicht) wurde von 10 ml auf 5 ml reduziert und die Probenmenge von 100 g auf 150 g erhöht.

Diskussion

In der Praxis werden Joghurtbecher nach dem Spritz- oder nach dem Tiefziehverfahren hergestellt. Je nach dem Verfahren ist die thermische Beanspruchung d. h. der Abbau des Polystyrols verschieden. Grundsätzlich sollte man infolge erhöhter thermischer Beanspruchung des Polystyrols beim Spritzverfahren erwarten, daß solche Becher höhere Monomergehalte aufweisen als tiefgezogene und demzufolge auch eine höhere Migration ergeben.

Tabelle 1. Rückstände von Styrol-Monomer (SM) in Joghurt
Erhebungsperiode: Januar — März 1977

Ursprung	Alter des Joghurts (Tage)	Gehalt an SM in Joghurt (ppm) \bar{x} *	Gehalt an SM in Becher (ppm) \bar{x} *	Fabrikationstyp ***
Großmolkerei A	8	0,055	410	G
	13	0,035	580	G
	13	0,015	460	G
	14	0,040	600	G
	14	0,050	500	G
	14	0,060	760	G
	19	0,075	410	G
	20	0,030	680	G
	21	0,020	750	G
	24	0,020	590	G
	29	0,034	570	G
Großmolkerei B	26	< 0,005	340	T
	28	< 0,005	340	T
	29	0,055	1280	G
Großmolkerei C	21	0,185	1435	G
	30	0,165	1620	G
Großmolkerei D	23	0,025	510	G
	27	0,040	570	G
Div. Molkereien	8	0,025	630	G
	8	0,053	1180	G
	13	0,005	370	G
	17	0,005	580**	T

* \bar{x} von je 4 erhobenen Joghurts bzw. Bechern

** 500-g-Packung

*** G = gespritzt

T = tiefgezogen

Wie die Werte der Tabelle 1 zeigen, scheint dies bei einigen Marktproben der Fall zu sein (vgl. Großmolkerei C mit Großmolkerei B). Andererseits finden wir bei der Mehrzahl der Marktproben (Großmolkerei A), daß die Migration nicht in direktem Verhältnis zum Monomergehalt der Becher steht.

Bei der Fülle der vorhandenen Polystyroltypen (Standard, schlagfest usw.) und Fabrikationsanlagen überrascht diese Feststellung nicht. Die Sorgfalt bei der thermischen Behandlung von Polystyrol in der Verarbeitung, die Wahl der geeigneten Polystyroltypen sowie andere technische Faktoren und morphologische Eigenschaften des Verpackungsartikels spielen für die Migration der Styrolmonomere aus dem Verpackungsmaterial in das Füllgut eine große Rolle. Ähnliche Verhältnisse finden wir beim Rahm und Quark (Tabellen 2 und 3), doch ist hier die Probenzahl zu klein, um konklusive Schlüsse zu ziehen. Gemäß der vorliegenden Resultate läßt sich sagen, daß die Migration von monomerem Styrol in Milchprodukte selten den Wert von 0,050 ppm überschreitet, wenn der Monomergehalt des Bechers unterhalb 1000 ppm (= 0,1%) liegt.

Um den Anforderungen der Lebensmittelhygiene zu genügen, müssen somit für Milchprodukte Polystyrolverpackungen mit möglichst tiefem Monomergehalt verwendet werden. Die Ergebnisse der toxikologischen Prüfungen, die zur Zeit in verschiedenen Ländern noch laufen, werden für die Festlegung der Migrationslimite maßgebend sein.

Tabelle 2. Rückstände von Styrol-Monomer (SM) in Rahm und Quark
Erhebung: März 1977

Ursprung	Alter des Rahmes (Tage)	Gehalt an SM in Rahm (ppm)	Gehalt an SM in Becher (ppm)	Fabrikationstyp
Großmolkerei A	3	< 0,005	360	G
	9	< 0,005	380	G
	21	0,010	380	G

Ursprung	Alter des Rahmquarks (Tage)	Gehalt an SM in Quark (ppm)	Gehalt an SM in Becher (ppm)	Fabrikationstyp
Großmolkerei A	5	0,009	640	T
	20	0,016	660	T
	60	0,018	660	T

G = gespritzt T = tiefgezogen

Experimentelles

Bestimmung von Styrol-Monomer in Polystyrol (1)

Prinzip

Polystyrol wird in Dichlormethan gelöst. Die Lösung wird mit Methanol versetzt. Nach Absetzen des Polystyrols wird ein aliquoter Teil in den GC dosiert.

Bestimmung von Styrol-Monomer in Joghurt bzw. Milchprodukten (4)

Prinzip

Die Joghurt-, Rahm- oder Quarkprobe wird mit Wasser verdünnt und mittels Destillation werden die flüchtigen Anteile in Hexan aufgefangen.

Reagenzien

n-Hexan (Merck Nr. 9688) mit Natrium destilliert und GC geprüft.

n-Butylbenzol (Fluka Nr. 19600) puriss. 99,5% (GC).

Dichlormethan (Fluka Nr. 66740) puriss. p. a. 99% (GC), destilliert und GC geprüft.

Rhodorsil 426 R (Rhône-Poulenc) oder Silikon-Entschäumer (Merck Nr. 7743).

Natriumsulfat siccum p. a.

Styrol (Fluka Nr. 85960) purum monomer 99% (GC), stabilisiert mit 40—50 ppm p-tert.-Butylbrenzkatechin.

Reoplex 400 (Merck Nr. 9746).

OV 101 (Applied Science Laboratories Inc.).

Chromosorb W NAW, 60—80 mesh (Perkin-Elmer).

Gas-Chrom Q, 80—100 mesh (Applied Science Lab. Inc.).

Reagenz mit innerem Standard (I), zur Empfindlichkeitskontrolle des Systems: Eine Hexanlösung mit einer Endkonzentration von 1 ng monomerem Styrol sowie 2 ng n-Butylbenzol pro μl .

Reagenz mit innerem Standard (II): Eine Hexanlösung mit einer Endkonzentration von ca. 2 ng n-Butylbenzol pro μl .

Stammlösung: 200 mg monomeres Styrol werden in 20 ml Dichlormethan gelöst. Die Stammlösung wird 1 : 10 verdünnt (Lösung I). Für Verstärkungen um 5 ppb wird Lösung I 1 : 10 verdünnt (Lösung II). Mit diesen Lösungen werden Joghurtproben mit z. B. 5 ppb, 25 ppb usw. Styrol-Monomer-Gehalt hergestellt (vgl. Tabelle 3).

Für die Erstellung der Eichkurve und die Wiedergewinnungsversuche eignen sich Joghurtproben aus Glasbehältern. Die Zugabe der Lösungen I oder II erfolgt mittels Injektionsspritze zur eingewogenen Joghurtmenge im Glasmischgefäß.

Geräte

Mixer (z. B. Turmix), Mischgefäß aus Glas

Magnetrührer mit Heizung

500-ml-Erlenmeyer, NS 29 PNV

Perforator, NS 29 PNV, siehe Abb. 1 (5)
 Dimrothkühler mit Tropfspitze, NS 29 PNV, Mantellänge 30 cm
 Uebliche Laborgeräte.

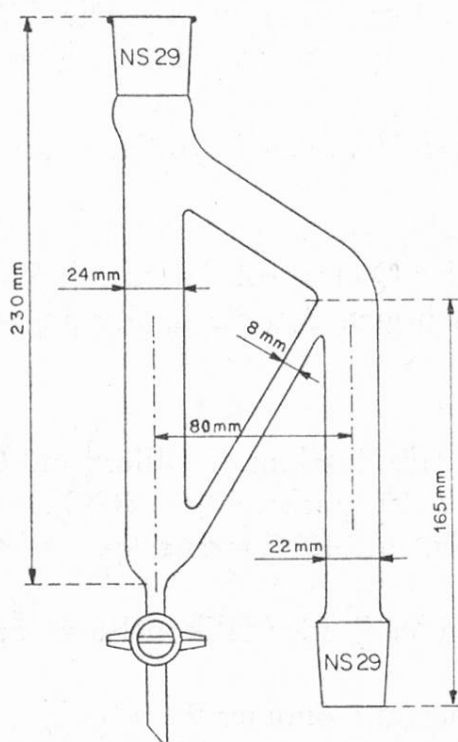


Abb. 1. Perforator

Ausführung der Bestimmung

Der Inhalt eines Polystyrolbeckers mit Joghurt wird mit Hilfe eines Gummischers in das Mischgefäß gegeben. Mit höchster Tourenzahl wird eine Minute lang durchgemischt. Das Joghurt erwärmt sich dabei von 3°C auf ca. 10–15°C. Nun werden 150,0 g davon in einen 500 ml Erlenmeyer eingewogen. Dazu gibt man 200 ml demineralisiertes Wasser und 5–10 Tropfen Silikonentschäumer. Ein ca. 3–4 cm langer Teflonrührstab genügt zur guten Durchmischung. Der Erlenmeyer wird auf die Heizplatte gestellt, der Perforator mit 40 ml demineralisiertem Wasser gefüllt, die wässrige Schicht mit 5 ml Reagenz mit innerem Standard II überschichtet und der Kühler aufgesetzt. Heizung und Kühlwasser werden eingeschaltet und das aufsteigende Dampfrohr mit Alufolie oder Asbestschnur umhüllt. Die Destillationsdauer beträgt eine Stunde und die Tropfgeschwindigkeit in das Hexan ca. 5 ml pro Minute. Nach einer Stunde wird die Heizung ausgeschaltet und der Kühler mit etwa 40–50 ml dem. Wasser sorgfältig gespült. Das Wasser wird von den 5 ml Hexan abgetrennt und verworfen. Das verbleibende Hexan wird mit ca. 1 g Na₂SO₄ getrocknet und durch ein kleines Wattefilter in ein kalibriertes Reagenzglas oder in einen 5-ml-Meßkolben filtriert. Hexanverluste werden durch Zugabe von Hexan ergänzt. Praktisch pipettiert man das Hexan auf das Na₂SO₄. Endvolumen: genau 5 ml.

Nach Durchmischen des Extraktes werden 2 µl in den GC eingespritzt.

Apparative Bedingungen

Trennsäule A	3 m lang, 3 mm innerer Durchmesser aus Glas
Säulenfüllung	15% Reoplex auf Chromosorb W NAW, 60—80 mesh
Detektor	Wasserstoff-Flammenionisations-Detektor
Gasströmung	Trägergas am Düsenausgang gemessen, ca. 30 ml N ₂ /min
Temperatur	Injektor 220°C
	Detektorofen 220°C
	Säulenofen 110°C
Einspritzmenge	2 µl
Empfindlichkeit	1 mV / 2 × 10 ⁻¹² A

Unter den beschriebenen Meßbedingungen ergeben 600 pg Styrol-Monomer ein Signalmaximum von 680 µV.

Bruttoretentionszeiten	min
Benzol	1,8
Toluol	2,7
Aethylbenzol	3,8
m-Xylol	4,1
Styrol	6,6
p-Cymol	7,1
n-Butylbenzol	8,4

Trennsäule B	3 m lang, 3 mm innerer Durchmesser aus Glas
Säulenfüllung	20% OV 101 auf Gaschrom Q, 80—100 mesh
Detektor	Wasserstoff-Flammenionisations-Detektor
Gasströmung	Trägergas am Düsenausgang gemessen, ca. 35 ml N ₂ /min
Temperatur	Injektor 220°C
	Detektorofen 220°C
	Säulenofen 100°C
Einspritzmenge	2 µl
Empfindlichkeit	1 mV / 2 × 10 ⁻¹² A

Unter den beschriebenen Meßbedingungen ergeben 1300 pg Styrol-Monomer ein Signalmaximum von 640 µV.

Bruttoretentionszeiten	min
Benzol	2,2
Toluol	3,6
Aethylbenzol	5,9
m-Xylol	6,1
Styrol	6,8
p-Cymol	14,5
n-Butylbenzol	17,3

Tabelle 3. Wiedergewinnungsversuche (Styrol-Monomer in Joghurt)

Nr.	Zu Joghurt zugesetzte Styrolmenge ppb	Gefundene Styrolmenge ppb	Ausbeute %
1	5	4,9	98
	5	3,8	76
	5	3,8	76
2	25	22	88
	25	20	80
	25	22	88
3	50	46	92
	50	43	86
	50	44	88
4	74	64	87
	74	64	87
	74	59	80
5	102	82	80
	102	95	93
	102	86	84

Mittelwert $\bar{x} = 85,5 \%$ $n = 15$
 Standardabweichung $s = \pm 6,3$
 Variationskoeffizient $VK = \pm 7,3 \text{ Rel.}\%$

Die Methode erlaubt Styrol-Monomermengen von 0,005 ppm zu bestimmen.

Bemerkungen

Wir haben die Methode auch für Milch, Butter und Margarine erfolgreich angewendet. Die Wiedergewinnungen bewegen sich im selben Rahmen wie beim Joghurt. Bei Fruchtejoghurts sind hin und wieder Störpeaks zu beobachten, die eine Auswertung des Styrolpeaks verhindern können. Untersuchungen, die die Peakidentifikation auch in solchen Fällen ermöglichen, sind im Gange.

Dank

Für die freundliche Ueberlassung der genauen Arbeitsvorschrift sind wir Monsieur *M. Pallière* der Firma Rhône-Poulenc Industries zu großem Dank verpflichtet. Für die Hilfe bei der Materialbeschaffung und für die sonstige Unterstützung möchten wir der Verbandsmolkerei Bern unseren herzlichen Dank aussprechen.

Zusammenfassung

Eine Methode zur Bestimmung von monomerem Styrol in Milchprodukten wird beschrieben. Styrol-Monomer wurde in Joghurt-, Rahm- und Quarkmarktproben sowie in deren entsprechenden Verpackungen bestimmt. Die Resultate zeigen, daß die Migration aus der Polystyrolverpackung in die Milchprodukte selten 0,050 ppm übersteigt, wenn der Gehalt der Verpackung an monomerem Styrol < 1000 ppm beträgt.

Résumé

Une méthode de détermination de styrène monomère (vinylbenzène) dans des produits laitiers est décrite. Le monomère styrène a été déterminé dans des échantillons de yogourt, de crème et de séré du commerce, ainsi que dans les emballages correspondants. La migration de styrène de l'emballage de polystyrène dans les produits laitiers dépasse rarement 0,050 ppm lorsque la teneur de l'emballage en monomère styrène est inférieure à 1000 ppm.

Summary

A method for the determination of styrene monomer in dairy products is described. Styrene monomer was determined in market samples of yogurt, cream and «quarg» as well as in the corresponding polystyrene containers. The migration of styrene monomer in milk products analysed rarely exceeds the level of 0.050 ppm if the content of styrene monomer in polystyrene containers does not exceed 1000 ppm.

Literatur

1. ISO Richtlinien Ref. No. ISO 2561—1974 (E).
2. Rösli, M., Zimmerli, B. und Marek, B.: Rückstände von Vinylchlorid-Monomer in Speiseölen. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **66**, 507—511 (1975).
3. Jensen, F.: Determination of monomers from polystyrene in milk products. Annali dell'Istituto Superiore di sanità, Volume VIII, parte II, 443 (1972).
4. Rhône-Poulenc Industries: Réf. R.P./R.D./C.N.G.-An Nr. 3073.
5. Schweizerisches Lebensmittelbuch, 5. Auflage, 2. Band, Kapitel Konservierungsmittel und Antioxidantien, Methode 44 B/14 Abb. 44.4. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1973.

M. Rösli
Dr. B. Marek
Eidg. Gesundheitsamt
Sektion Pestizidrückstände
und Kontaminationen
Haslerstraße 16
CH - 3008 Bern