

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

Band: 68 (1977)

Heft: 4

Artikel: Sur le contrôle de la migration de monomères dans les denrées alimentaires emballées dans des récipients de matières plastiques (polychlorure de vinyle (PVC), polystyrène)

Autor: Mérat, E. / Vogel, J.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-982240>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 15.10.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Sur le contrôle de la migration de monomères dans les denrées alimentaires emballées dans des récipients de matières plastiques (polychlorure de vinyle (PVC), polystyrène)

E. Mérat et J. Vogel

Laboratoire cantonal, Genève

Introduction

Depuis quelque temps, l'opinion se développe dans les milieux les plus divers que les matières plastiques ne sont peut-être pas la panacée en matière d'emballage de denrées et l'on s'interroge même sur l'aspect économique du problème (1). Faisant suite à des études toxicologiques toujours plus poussées (2, 3), les organes officiels responsables du contrôle des denrées et de la santé publique fixent des limites de plus en plus basses concernant la migration de monomères dans les aliments. Pour le chlorure de vinyle (ci-après CVM), la limite est de 0,05 ppm en Suisse (provisoirement recommandée) (4), France (5), Allemagne Fédérale, Belgique, Italie, Pays-Bas, Suède (6); jusqu'à ce jour, aucun pays n'a jugé utile de fixer une norme chiffrée pour la concentration du monostyrène dans les denrées alimentaires (6), malgré son effet mutagène; sa concentration se trouve plus ou moins limitée en raison du goût que cet hydrocarbure confère aux aliments contaminés (7). *Jensen* (8) en a déterminé les seuils de détection gustative qui sont de 0,5 ppm dans le lait homogénéisé et de 0,2 ppm dans le yoghourt. Divers laboratoires ont développé des méthodes permettant d'assurer ce contrôle (8—15).

Les fabricants de matières plastiques s'efforcent quant à eux d'améliorer la qualité de leurs produits et de rassurer les usagers (16—21).

Sur un autre plan, certains «défenseurs des consommateurs» mènent une violente campagne contre les emballages de matières plastiques (22—23).

Dans ces circonstances, il nous est apparu utile d'entreprendre une campagne de contrôle de la teneur en monomères des denrées vendues emballées dans les deux matières plastiques les plus fréquemment utilisées: le polychlorure de vinyle (PVC) et le polystyrène.

Nous avons essayé d'établir un rapport entre la migration des monomères et la teneur en graisse, acide, alcool ou essence aromatique (particulièrement d'agrumes, riche en terpènes (24)) de denrées alimentaires.

Nous avons également tenu à vérifier, pour une même denrée, l'homogénéité d'un lot de marchandise et l'évolution de la teneur de la denrée en monomère en fonction de la durée de stockage.

Les mesures ont été effectuées sur des denrées prélevées dans le commerce genevois en 1976 et au printemps 1977.

Partie expérimentale

Principe

La technique utilisée a été pour le chlorure de vinyle la chromatographie en phase gazeuse de l'espace de tête (headspace) (9—14; 16—18).

En ce qui concerne le styrène, afin de pouvoir analyser la plus grande variété possible de denrées, nous avons d'abord extrait le monomère des denrées par entraînement à la vapeur d'eau avant de procéder à la chromatographie. Nous avons établi qu'il est possible d'éliminer des interférences en soumettant l'extrait à une hydrolyse alcaline (8).

Réactifs et appareillage

— Styrène, purum 99⁰/₀, stabilisé avec 40 ppm de p-tert.butyl-pyrocatechol (Fluka)

Solution témoin: 10 µg/ml dans du sulfure de carbone

— Propionate d'isobutyle (California Aromatics & Flavors, Inc.)

Solution témoin: 10 µg/ml dans du sulfure de carbone

— Sulfure de carbone, p. a. (Merck)

— Hydroxyde de potassium, p. a. (Merck)

— Alcool éthylique, rectifié par distillation

— Solution alcoolique d'hydroxyde de potassium 1 N

— Mercure propre

— Chlorure de vinyle, puriss (Fluka) en cartouche métallique munie d'une valve à robinet.

Cette cartouche est branchée sur un rotamètre (Broocks, tube R-2-15-AAA, flotteur saphir), muni d'une vanne à pointeau, permettant de contrôler le débit du gaz.

— Flacons à antibiotiques de 10 et 50 ml, avec septum de caoutchouc, anneaux à sertir (au moyen d'une pince ad hoc)

— Bain-marie: température 60 ± 1°C

— Seringue à gaz de 2 ml, avec valve permettant de comprimer le gaz avant l'injection (Precision Sampling, série A—Z, avec valve presse-bouton, ou Hamilton, série LT avec valve GTS)

— Seringues de polypropylène avec aiguilles hypodermiques, à jeter après usage

— Chromatographe en phase gazeuse, type Perkin-Elmer 900

Colonne A: verre, longueur 4 m, diamètre intérieur 1/8"

phase stationnaire: SE 30 4⁰/₀ + OV 17 4⁰/₀

support: Chromosorb W HP, 100—120 mesh

Colonne B: verre, longueur 2 m, diamètre intérieur $\frac{1}{8}$ "
 phase stationnaire: Carbowax 20 M 10%
 support: Chromosorb W HP, 100—120 mesh

Gaz porteur: azote, 30 ml/min
 Détecteur: F. I. D.

Température: chlorure de vinyle: four 50°C (entr'ouvert)
 injecteur et détecteur 150°C
 styrène: four 80°C
 injecteur et détecteur 150°C

- Intégrateur digital, Perkin-Elmer M2
- Local et conditions de travail: l'atmosphère doit être propre (pas de fumées, pas de manipulations de solvants). Les bains-marie à 60°C sont à proximité immédiate du chromatographe.
- Appareil d'entraînement à la vapeur d'eau avec ballon à 2 cols de 1000 ml.

Préparation des solutions-témoins de chlorure de vinyle (CVM)

- Peser un flacon à antibiotiques de 10 ml contenant environ 0,7 ml de mercure et muni du système de fermeture non serti.
- Ajouter le solvant (huile, solution d'alcool, simulant, etc.), serrer le bouchon, peser.
- Faire barboter le chlorure de vinyle (voir fig. 1):
 - a) avec l'aiguille d'évacuation 2 en place (doucement, attention aux pertes de liquide)
 - b) continuer le barbotage après avoir retiré l'aiguille d'évacuation 2
 - c) retirer l'aiguille d'alimentation 1
 - d) fermer la cartouche.

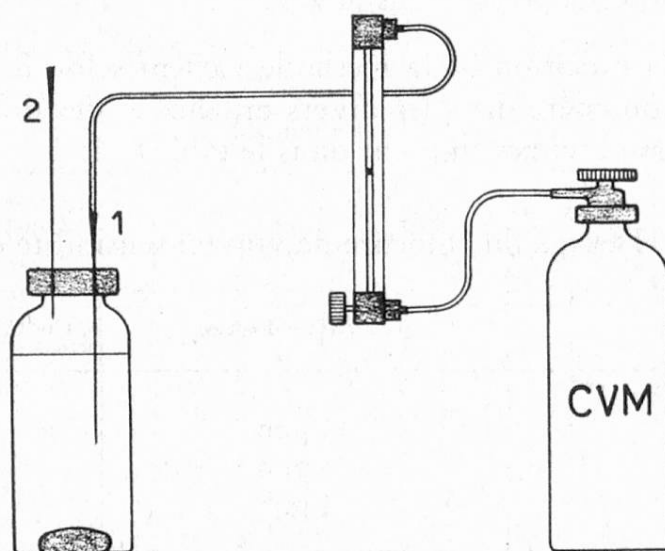


Fig. 1. Chlorure de vinyle, schéma de préparation de la solution-mère

- Peser
Calculer la concentration en CVM de cette solution-mère.
- Préparer les solutions-témoins par dilution de la solution-mère. Les prélèvements se font au moyen de seringues hypodermiques.
- Conserver les flacons à l'abri de la lumière et de la chaleur, posés sur le bouchon, le mercure assurant l'étanchéité aux gaz.

Détermination du chlorure de vinyle (CVM) dans une denrée alimentaire liquide

- Mesurer 50 ml de liquide à analyser dans un cylindre gradué (il est nécessaire de connaître la densité du liquide pour pouvoir exprimer le résultat en ppm ou ppb).
- Transférer immédiatement dans un flacon à antibiotiques; le boucher
- Ajouter (au moins une fois par série du même type de denrée) un étalon interne de CVM:
 - peser le flacon plein (tare)
 - introduire au moyen d'une seringue hypodermique la solution-témoin de titre connu
 - peser
 - calculer la concentration (environ 100 ppb)
- Placer et laisser au moins une heure dans un bain-marie ($60^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$)
- Prélever au moyen de la seringue à gaz 2 ml d'espace de tête en procédant de la manière suivante:
 - injecter 2 ml d'air dans le flacon
 - aspirer 1 ml
 - repousser le piston pour homogénéiser le mélange de gaz
 - aspirer 2 ml, doucement, en laissant la pression du gaz repousser le piston
 - fermer la valve
- Tenir la seringue au chaud dans la main, comprimer le gaz, injecter dans le chromatographe.
- Après élution, purger la colonne jusqu'à 80°C .

La sensibilité et la précision de la méthode varient selon le solvant en fonction de la solubilité du monomère dans les divers milieux et des différences de tensions de vapeur. Les valeurs obtenues figurent dans le tableau 1.

Tableau 1. Dosage du chlorure de vinyle: sensibilité et précision

Solvant	Limite de dosage	Coefficient de variation σ^0/\bar{e}^*
Huile	10 ppb	15,7
Vin	1 ppb	4,3
Vinaigre	1 ppb	5,0

* Déterminé pour des teneurs de 100 ppb environs

Détermination du styrène dans une denrée alimentaire

- Peser au moins 100 g de denrée dans un ballon à deux cols de 1000 ml
 - Monter ce ballon dans l'appareil d'entraînement à la vapeur d'eau. L'extrémité du réfrigérant plonge dans de l'eau distillée contenue dans le fond d'un ballon rond de 250 ml.
 - Distiller jusqu'à un volume total d'environ 200 ml; bien rincer le réfrigérant
 - Extraire avec 3×25 ml de sulfure de carbone
 - Concentrer les extraits à l'aide d'un évaporateur rotatif dans un ballon de forme «cœur» de 100 ml. Volume final: 1 ml environ
 - Ajouter 1,0 ml de solution de propionate d'isobutyle (étalon interne)
 - Procéder à la chromatographie
 - En cas d'interférence sur les deux colonnes, procéder à la détermination après hydrolyse de l'extrait concentré par chauffage à reflux dans 10 ml d'une solution alcoolique 1 N d'hydroxyde de potassium pendant une heure. Après refroidissement, diluer à environ 200 ml avec de l'eau et transférer dans une ampoule à décanter. Procéder ensuite à l'extraction, concentration, étalonnage, chromatographie comme précédemment.
- NB:* Il est recommandé de ne procéder à cette hydrolyse qu'en cas de nécessité; elle conduit en effet à des pertes de l'ordre de 40% (pour 100 ppb de styrène) et l'alcool introduit de nouvelles impuretés.

Rendement d'extraction:	62% (sans hydrolyse)	}	pour 100 ppb environ
Coefficient de variation:	3% (sans hydrolyse)		
Limite de dosage:	5 ppb (sans hydrolyse)		

Résultats et discussion

Contrôle de la teneur en monomère de denrées alimentaires

Les résultats sont résumés dans les tableaux suivants.

Tableau 2. Teneur en chlorure de vinyle des denrées alimentaires contrôlées

Durée de stockage	< 2 semaines			2 semaines 3 mois			> 3 mois			Total
	Monomère (ppb)			Monomère (ppb)			Monomère (ppb)			
Denrée	<50	50 500	>500	<50	50 500	>500	<50	50 500	>500	
Huiles et sauces à salade	12		1	2	1		9	1		26
Condiments liquides	3									3
Eaux minérales	9			7			1			17
Vins	2				2					4
Bières				2						2
Vinaigres	18	1		10			3	1		33
	44	1	1	21	3		13	2		85

Sur les 85 échantillons analysés, 7, soit 8,2%, renferment plus de 0,05 ppm de CVM.

Ceci dénote un progrès depuis les analyses de Rösli et col. (11) qui comptaient 34% d'échantillons d'huile comestible contenant plus de 0,05 ppm de CVM et 7% plus de 1 ppm.

Tableau 3. Teneur en styrène des denrées alimentaires contrôlées

Denrée	Monomère (ppb)	≤ 5	5—50	> 50	Total
Crème		1	1		2
Yoghourt caramel		1	4		5
Yoghourt agrumes		4	3	1	8
Desserts lactés		2	13	1	16
Fromages		2	2		4
Glaces		3			3
Viandes		3			3
		16	23	2	41

Aucun des 41 échantillons analysés n'atteint une teneur en styrène supérieure à 100 ppb susceptible de transmettre un goût aux aliments.

Relation entre la teneur en monomère et la composition de la denrée alimentaire

Chlorure de vinyle

Les résultats obtenus ne permettent pas d'établir de relation entre la composition de la denrée (graisse, acide, alcool, eau) et la teneur en monomère. Notons que nous ne possédons que peu de renseignements concernant les boissons alcooliques vu qu'elles ne sont vendues dans des emballages de PVC que lors de manifestations sportives.

Monostyrène

Revoyons nos analyses en classant les denrées selon les constituants pouvant avoir des propriétés dissolvantes (cf. tableau 4).

Ces résultats ne permettent pas de trouver une relation entre la nature de la denrée et la migration de monomère dans celle-ci, contrairement à ce qu'affirme «Que Choisir» (22) qui invite ses lecteurs à «renoncer aux produits emballés dans du polystyrène en commençant par les produits les moins gras et les plus atteints».

Remarquons aussi que nous n'avons pas observé les mêmes phénomènes que Flückiger (24) qui signalait que «les substances aromatiques des agrumes additionnées au yoghurt peuvent attaquer les récipients en polystyrène».

Tableau 4

Teneur en styrène de denrées alimentaires classées selon leurs propriétés dissolvantes

Caractère de la denrée	Nombre d'échantillons analysés	Teneur en monostyrène (ppb)		
		≤ 5	5—50	> 50
Riche en graisse (> 20%)	5	3	2	
Pauvre en graisse (< 4%)	35	12	21	2
Avec arôme d'agrumes	12	6	5	1
Sans arôme d'agrumes	29	9	19	1

Homogénéité des lots d'emballages, migration en fonction du temps

En vue d'un contrôle régulier des emballages, il importe de savoir si un échantillon est représentatif d'un lot.

Les résultats obtenus lors de la série d'analyses de denrées emballées dans du PVC n'établissent d'autre part pas de manière absolue une relation entre la migration de monomère et la durée du stockage, les échantillons frais et les plus anciens n'étant pas emballés dans des récipients provenant du même lot de fabrication.

Pour vérifier ces deux points, nous avons analysé des séries de denrées emballées dans des récipients provenant de mêmes lots.

Tableau 5

Homogénéité de lots d'emballages et migration en fonction du temps: programme des analyses

Denrée	Emballage	Nombre d'analyses	Durée de stockage
Huile végétale	PVC opaque	48	1 jour, 2 semaines 1 mois, 1 ½ mois, 2 mois, 3 mois
Vinaigre	PVC transparent	48	comme huile
Yoghourt arôme citron	Polystyrène translucide	5	1, 3, 6, 8, 13 jours
Entremets aux fruits	Polystyrène opaque	9	1, 3, 6, 8, 10 jours

Les stockages ont été effectués dans les mêmes conditions que dans les commerces de détail: huile et vinaigre à 20°C, à l'abri de la lumière directe, yoghurt et entremets en armoire frigorifique à 4°C.

Les résultats suivants ont été obtenus:
 Huile végétale: CVM non décelé
 Vinaigre (tableau 6)

Tableau 6

Homogénéité de lots d'emballages et migration en fonction du temps:
 étude d'un lot de bouteilles de vinaigre

Durées de stockage	Teneur en CVM (ppb)			
	< 1	1	2	3
1 jour	8			
2 semaines	2	2	4	
1 mois	8			
1 ½ mois		7		1
2 mois	1	6	1	
3 mois		4	4	

Yoghourt: styrène non décelé

Entremets: styrène non décelé

Il ressort de cette série de mesures que les teneurs en monomères ne semblent pas être fonction directe de la durée de stockage, du moins dans les limites pratiques que nous avons choisies.

Les divers emballages que nous avons testés étaient de très bonne qualité, de sorte qu'il ne nous est pas possible de nous prononcer sur des lots cédant des quantités importantes de monomères. Il faut nous rapporter pour cela aux travaux de *Pfab* et *Mücke* (21) qui ont effectué des séries de mesures très complètes: la migration dépend avant tout de la teneur résiduelle en monomère des polymères.

Résumé

On a mesuré la teneur en chlorure de vinyle et en styrène de diverses denrées, vérifié la relation entre la composition de la denrée et la migration de monomère ainsi que l'influence de la durée de stockage sur cette migration.

Les méthodes utilisées sont décrites.

Zusammenfassung

Der Gehalt an Vinylchlorid und Styrol in verschiedenen Lebensmitteln wurde gemessen, der Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Lebensmittel und der Migration von Monomeren kontrolliert, und der Einfluß der Lagerzeit auf diese Migration wurde studiert. Die verwendeten Methoden werden beschrieben.

Summary

The vinyl chloride and styrene contents of some foodstuffs have been measured. The relation between the composition of the foodstuff and the migration of monomers into it has been studied. The influence of the contact time on that migration has been controlled.

The determination methods are described.

Bibliographie

1. Le conditionnement plastique (PVC) des liquides alimentaires; I Coût énergétique; II Coût global. Groupe d'étude pour le conditionnement moderne, Paris 1976.
2. Schaffner, R. and Lombardo, P.: The food and drug administration and the vinyl chloride problem, an overview. *J. Assoc. Offic. Anal. Chemists* **58**, 1211—1213 (1975).
3. Schlatter, C.: Gefährdung von Konsument durch Vinylchlorid. *Schweiz. med. Wschr.* **106**, 647—650 (1976).
4. Lettre du Service fédéral de l'hygiène publique aux chefs des laboratoires cantonaux et municipaux, 3 juin 1976.
5. Circulaire du 10 juillet 1975, citée dans *Ann. Fals. Exp. Chim.* **68**, 619 (1975).
6. Du Bois, I.: La situation légale actuelle des matériaux plastiques utilisés pour les emballages alimentaires. *Chem. Rundschau* **30**, 17—20 (1977).
7. Ordonnance fédérale réglant le commerce des denrées alimentaires et de divers objets usuels du 26 mai 1936, Art. 460, 459 al. 1.
8. Jensen, F.: Determination of monomers from polystyrene in milk products. *Ann. ist. super. sanita* **8**, 443—448 (1972).
9. Analisi di aque minerali confezionate in contenori a base di PVC. *Boll. lab. chim. provinciali* **II 5**, 205—206 (1976).
10. Ernst G.F. and Van Lierop, J.B.F.: A simple, sensitive determination and identification of vinyl chloride by gas chromatography with a hall detector. *J. Chromatog.* **109**, 439—440 (1975).
11. Rösli, M., Zimmerli, B. und Marek, B.: Rückstände von Vinylchlorid-Monomer in Speiseölen. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **66**, 507—511 (1975).
12. Williams, D.T. and Miles, W.F.: Gas-liquid chromatographic determination of vinyl chloride in alcoholic beverages, vegetable oils and vinegars. *J. Assoc. Offic. Anal. Chemists* **58**, 272—275 (1975).
13. Breder, C.V., Dennison, J.L. and Brown, M.E.: Gas-liquid chromatographic determination of vinyl chloride in vinyl chloride polymers, food simulating solvents and other samples. *J. Assoc. Offic. Anal. Chemists* **58**, 1214—1220 (1975).
14. Williams, D.T.: Gas-liquid chromatographic head space method for vinyl chloride in vinegars and alcoholic beverages. *J. Assoc. Offic. Anal. Chemists* **59**, 30—34 (1976).
15. Strauss, H.: Untersuchungen von Joghurt bezüglich Vorhandensein von monomerem Styrol. Lettre au Service fédérale de l'hygiène publique, 26 janvier 1976.
16. Pushman, J.: Determination of vinyl chloride in PVC and food simulants. *Angew. makromolek. Chem.* **47**, 29—41 (1975) dans *Anal. Abstracts* **31**, 5C87 (1976).
17. Eckert, W.R.: Gaschromatographische Bestimmung von monomerem Vinylchlorid in PVC und Simulantien. *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **77**, 319—323 (1975).

18. *Vom Bruck, C. G., Eckert, W. R. und Rudolf, F. B.*: Migration von Vinylchlorid aus PVC-Packungen. *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **78**, 334—337 (1976).
19. Mögliche Gesundheitsschädigungen durch Vinylchlorid. Mitteilung M/12/49/74, Arbeitsgemeinschaft der Schweizerischen Kunststoffindustrie, Zürich, 10. 6. 1974.
20. CV/PVC: Maßnahmen zum Gesundheitsschutz. Verband Kunststofferzeugende Industrie e. V. (VKE), Frankfurt/Main 1974.
21. *Pfab, W. und Mücke, G.*: Zur Migration ausgewählter Monomeren in Lebensmitteln und Simulantien. *Deut. Lebensm. Rundschau* **73**, 1—5 (1977).
22. Emballages en polystyrène: Danger pour la santé. Que choisir? **108**, 3—5 (1976).
23. *Wahli, C.*: Le PVC, un emballage perdu à rejeter. Emission «A bon entendre», TV Suisse romande, 25 octobre 1976.
24. *Flückiger, E.*: Ueber das Verhalten von Polystyrolbechern gegen Früchtejoghurt. *Schweiz. Milchztg.* **62**, 1—19 (1961).

Dr E. Mérat
Dr J. Vogel
Laboratoire cantonal de chimie
Institut d'hygiène
22, Quai Ernest-Ansermet
CH-1211 Genève 4