

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 69 (1978)

Heft: 1

Artikel: Die Wechselwirkung zwischen Lebensmittel und Verpackung und ihre Bedeutung für die europäische Gesetzgebung

Autor: Bruck, C.G. vom / Eckert, W.R. / Figge, K.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983313>

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: 14.03.2025

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

C. G. vom Bruck, W. R. Eckert, K. Figge, J. Koch und F. B. Rudolph, Unilever
Forschungsgesellschaft mbH, Hamburg

Die Wechselwirkung zwischen Lebensmittel und Verpackung und ihre Bedeutung für die europäische Gesetzgebung

Einleitung

Eine Wechselwirkung zwischen Stoffen, die miteinander in Kontakt stehen, d. h. ein Uebergang von einer Phase in die andere, ist unvermeidbar, wie klein er auch sein mag. Dies muß jede Gesetzgebung, die die Verwendung von Verpackungen für Lebensmittel regelt, berücksichtigen. Daher wird in dem deutschen Gesetz die unrealistische Forderung nach keiner Wechselwirkung insoweit eingeschränkt, als man technisch unvermeidbare Uebergänge toleriert.

Da in den meisten Ländern Gesetze erlassen wurden mit dem Ziel, die Lebensmittel so rein und unverfälscht wie möglich zu halten, hat die Wechselwirkung zwischen dem Füllgut und seiner Verpackung einen negativen Akzent bekommen. Die Forderung nach Reinheit darf jedoch nicht ins Extreme gesteigert werden, da dann eine Verpackung und damit eine Verteilung und Lagerung von Lebensmitteln unmöglich werden. Man wird daher einen Kompromiß zwischen der Forderung nach Reinheit der Lebensmittel und der Erhaltung ihrer Qualität schließen müssen.

Nach den Prognosen über die Entwicklung der Menschheit ist eine ausreichende Ernährung langfristig problematisch, selbst in den westlichen Ländern. Nun beruht unser Lebensstil zu einem erheblichen Teil darauf, daß uns die Sorge um die tägliche Nahrung durch eine sinnvolle Arbeitsteilung weitgehend abgenommen ist. Jedoch ist die für eine Arbeitsteilung vorteilhafte Konzentration der Menschen in den Städten nur möglich durch ein funktionierendes Versorgungssystem. Die von uns erwartete, jederzeitige Verfügbarkeit von Lebensmitteln in guter Qualität und ausreichender Menge ist möglich geworden durch eine geeignete Verarbeitung, eine produktgerechte Verteilung und eine zweckmäßige Verpackung.

Bei der Beurteilung einer Verpackung sollte nicht allein die Wechselwirkung zwischen Füllgut und Verpackung berücksichtigt werden; sonst könnte möglicherweise eine Verpackung ausgewählt werden, deren Wechselwirkung mit dem Füllgut zwar sehr gering ist, die andererseits aber infolge einer geringeren Haltbarkeit des Füllgutes, hoher Transportkosten oder eines unangemessenen Preises insgesamt

den Verbraucher ungerechtfertigt finanziell belastet. Der Gesetzgeber sollte bereit sein, bei der Abfassung der Gesetze und Ausführungsbestimmungen diesen Ueberlegungen Rechnung zu tragen. Auf jeden Fall sollte eine zweckmäßige Beratung durch die beteiligten Kreise angestrebt werden.

**Gesetzliche Empfehlungen in Deutschland und in der EG;
Diskussion der Gesetzesentwürfe**

In den letzten Jahren haben zahlreiche Länder neue Lebensmittelgesetze erlassen. In der Bundesrepublik ist ein überarbeitetes Lebensmittel- und Bedarfsgegenstände-Gesetz (LMBG) im Jahre 1974 erlassen worden. Hier werden die Lebensmittelverpackungen als Bedarfsgegenstände in § 5.1.1 erfaßt und in § 30 die Auflagen für den Schutz der Gesundheit der Verbraucher gegeben. § 31 schließlich behandelt die Auflagen zur Kontrolle des Uebergangs von Stoffen auf das Lebensmittel, der eine Folge der Wechselwirkung zwischen Bedarfsgegenstand und verpacktem Gut ist. Auf der anderen Seite haben wir in Deutschland zur Zeit noch ein realistisches System von Empfehlungen (1), die vom Bundesgesundheitsamt (BGA) veröffentlicht sind und bei deren Einhaltung die Erfüllung der gesetzlichen Auflagen von der gesundheitlichen Seite her gesichert ist (Tabelle 1). Gegen diese BGA-Empfehlungen sind zahlreiche Einwände erhoben worden; man sollte jedoch nicht vergessen, daß diese Empfehlungen aufgrund einer langen Erfahrung gewachsen und erwiesenermaßen praktikabel sind.

Die Grundlage ist eine Reihe von Positivlisten, die in diesem Falle nach Produkttypen wie Papier, Polyäthylen (PE), Polyvinylchlorid (PVC), Polystyrol (PS) oder Gummi unterteilt sind. Es wird also genau angegeben, welche Stoffe

Tabelle 1. Empfehlungen des BGA und Vorschlag für eine EG-Direktive

<i>BGA-Regelung</i>		<i>Erwartete neue Regelung</i>
Zulassung:	Additiv A für <i>eine</i> Polymerklasse	Additiv A für <i>alle</i> Packstoffe
max. Zusatzmenge zum Packstoff	1. ← Toxizität 2. ← Analytik im Packstoff 3. ← Analytik im Lebensmittel 4. ← Migration in Simulantien	→ max. zulässige → Konzentration → im Lebensmittel (≙ P-ADI)
Verwendung des Packstoffs	1. ← Eignung/Fremdgeschmack 2. Migration ins Lebensmittel	→ →
Kontrolle des Packstoffs:	1. ← nicht zugelassene Additive 2. Unterschreitung der Globalmigrationsgrenze 3. Einhaltung der Grenzkonz. <i>im Packstoff</i>	→ → Unterschreitung der Grenzkonz. <i>im Lebensmittel</i>

z. B. in einer Lebensmittelverpackung aus PE enthalten sein dürfen. Außerdem ist angegeben, in welchen maximalen Mengen diese Stoffe in der Verpackung vorkommen dürfen, wobei bei der Festlegung dieser Mengen 2 Kriterien maßgebend waren.

1. Die Konzentrationen im Packstoff sind so begrenzt, daß die infolge der Wechselwirkung mit dem Füllgut eintretende Auswanderung so gering bleibt, daß eine gesundheitliche Beeinträchtigung des Verbrauchers nach menschlichem Ermessen ausgeschlossen wird. Dazu werden dem BGA im Antrag auf Zulassung Daten über die Toxizität am Tier und die daraus ermittelten «no-toxic-effect-levels» (NTEL) vorgelegt. Außerdem sind Daten über die Migration unter simulierten Praxisbedingungen in die sog. Prüflebensmittel vorzulegen. In Deutschland sind diese zur Zeit:

Wasser für neutrale wäßrige Lebensmittel,

3⁰/oige Essigsäure für saure wäßrige Lebensmittel,

10⁰/oiger Alkohol für Lebensmittel mit einem niedrigen Gehalt an Alkohol und Kokosfett bzw. ein synthetisches Triglyceridgemisch der Bezeichnung HB 307 für fettende Lebensmittel.

Für nicht fettende, trockene Lebensmittel sind keine Prüflebensmittel vorgesehen. Aus den Toxizitätsdaten und dem Migrationsverhalten wird die maximal zulässige Konzentration ermittelt.

2. Als 2. Kriterium wird die technische Notwendigkeit ermittelt; im allgemeinen sind für den gewünschten technischen Effekt, z. B. der Stabilisierung von PVC während der Bearbeitung oder der Verbesserung des Gleitens von PS beim Spritzguß, Konzentrationen an Additiven ausreichend, die weit unter den toxikologisch maximal zulässigen liegen. In den Empfehlungen des BGA werden dann nur die niedrigen, technisch notwendigen Konzentrationen genannt. Dadurch soll erreicht werden, daß entsprechend der Forderung des LMBG § 31 ein Uebergang auf ein technisch unvermeidbares Maß beschränkt bleibt.

Schließlich wird auch noch gefordert, daß die Lebensmittel durch die Verpackung weder geruchlich noch geschmacklich beeinflusst werden dürfen.

Dieses BGA-System erlaubt eine praktikable Verteilung der Verantwortung dadurch, daß der Verwender der Verpackung dafür verantwortlich ist, daß die Verpackung die geforderte Funktion aufweist und außerdem das Füllgut weder geruchlich noch geschmacklich beeinflusst wird. Der Hersteller der Verpackung, der die notwendigen Kenntnisse der Zusammensetzung des Packmaterials hat, ist in der Lage zu garantieren, daß die in der Empfehlung festgelegten prozentualen Grenzen eingehalten werden.

Dagegen gehen der 1. und 2. Entwurf (2) für die Kunststoffdirektive der Europäischen Gemeinschaften (EG) von der theoretisch durchaus sinnvollen Überlegung aus, daß die Zusammensetzung der Verpackung weniger wichtig ist, solange der Uebergang von Packstoffbestandteilen in das Lebensmittel unter den vorgesehenen Bedingungen das gesundheitlich vertretbare Maß nicht überschreitet. Die EG stellte ihre Entwürfe demzufolge ursprünglich auf ein System von Positivlisten mit Angabe der maximal in die Lebensmittel zulässigen Uebergänge ab. Darin impliziert ist die idealistische Vorstellung, daß Uebergänge beliebig genau vorher-

sehbar sind, so daß der jeweilige Uebergangsgrenzwert in keinem Fall überschritten wird. Ein Migrationswert ist jedoch praktisch nicht mit absoluter Sicherheit zu garantieren. Um das System administrativ zu vereinfachen, ist beabsichtigt, den insgesamt zulässigen Uebergang, das sog. Global- oder Gesamtmigrat, auf einen sehr niedrigen Wert zu begrenzen. Für alle Stoffe, die vom gesundheitlichen Standpunkt aus in einer höheren als der dem Gesamtmigratgrenzwert entsprechenden Konzentration auswandern dürfen, braucht keine Begrenzung in den Positivlisten aufgeführt zu werden; ihr Uebergang ist automatisch durch die generelle Gesamtmigratgrenze eingeschränkt. Dies bedingt eine zentrale Bedeutung der Gesamtmigratbestimmung für das EG-Konzept.

Die für Nichtfachleute anscheinend unbedeutende Aenderung des Ersatzes der Prozentbegrenzung der Bestandteile im Packstoff nach den BGA-Empfehlungen gegen spezifische Migratgrenzen in der geplanten EG-Direktive hat allerdings erhebliche Konsequenzen hinsichtlich des finanziellen Aufwandes zur Prüfung der Verpackung und der Verteilung der Verantwortung. Auch beim BGA-System wird eine sehr umfangreiche Prüfung der Migration der betrachteten Additive durchgeführt, jedoch erfolgt diese im allgemeinen einmalig beim Antrag auf Zulassung eines Additivs oder Polymers. Wenn sichergestellt ist, daß die Migratwerte genügend niedrig liegen und ein vertretbarer Abstand zum toxikologisch maximal zulässigen Migratwert besteht, kann bei allen späteren Anwendungen die erneute Migratprüfung entfallen.

Diese ist jedoch bei den ursprünglichen EG-Entwürfen nicht Fall*), da nur die Migratgrenzwerte festgelegt werden sollen. Hier muß jeder Verwender im einzelnen prüfen, wie groß der Zusatz des betreffenden Additives sein darf, damit unter seinen Anwendungsbedingungen der Migratgrenzwert nicht überschritten wird. Anstelle einer einmaligen umfangreichen Prüfung werden sehr viele Einzelprüfungen erforderlich werden, und dies z. T. bei kleinen Verarbeitern oder Verwendern, die für solche schwierigen analytischen Untersuchungen in keiner Weise eingerichtet sind. Auch ist damit die Uebertragung der Verantwortung hinsichtlich der stofflichen Zusammensetzung vom Verwender auf den Hersteller kaum noch möglich, es sei denn, der Hersteller führt eine umfangreiche Untersuchung jeder seiner Verpackungen durch, die fast an den Aufwand für eine Zulassungsprüfung heranreicht.

Festlegung von Grenzwerten

Ob man nun dem EG-System mit Grenzwerten im Lebensmittel oder dem BGA-System mit Grenzwerten in der Verpackung folgt, auf jeden Fall ist die Grundlage dieser Grenzwerte die Bestimmung des NTEL, d. h. der Menge einer Substanz, die im Tier, über 90 Tage oder in seltenen Fällen über 2 Jahre verfüttert, keine erkennbare Veränderung hervorruft. Aus einem solchen «no-toxic-effect-level» wird unter Berücksichtigung eines Sicherheitsfaktors, der den Un-

* Der neueste Vorschlag der EG-Kommission 980/VI/77-D nennt in Artikel 3 alternativ auch das BGA-Prinzip.

terschied zwischen Mensch und Tier und zwischen gesunden und kranken Menschen berücksichtigt, die akzeptable tägliche Aufnahme durch den Menschen (PADI) berechnet. Der Sicherheitsfaktor hat üblicherweise einen Wert von etwa 100, in besonderen Fällen wird er bis auf 1000 erhöht. In Abbildung 1 sind die Verhältnisse bildlich dargestellt, an einem Beispiel, bei dem der NTEL bei einem 90-Tage-Test mit 100 angenommen worden ist, weil die Tiergruppe unter der Belastung mit 100 mg/kg Körpergewicht keine Effekte zeigt.

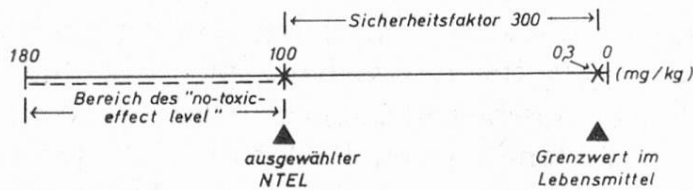


Abb. 1. Ermittlung des Grenzwertes im Lebensmittel

Unter der Annahme, daß ein schwacher Effekt bei 180 mg/kg Körpergewicht beobachtet wird, könnte tatsächlich der NTEL auch über 100, sicher aber unter 180 mg/kg Körpergewicht liegen, d. h. schon hier ist ein zusätzlicher Sicherheitsbereich enthalten. Bei Anwendung eines Sicherheitsfaktors von 300 würde die für den Menschen täglich zulässige Aufnahme 0,3 mg/kg Körpergewicht sein. Üblicherweise wird als Gewicht eines Menschen 60 kg angesetzt, so daß sich also pro Mensch und Tag $0,3 \times 60 =$ etwa 20 mg/Tag als akzeptable Aufnahme errechnet (Abb. 2).

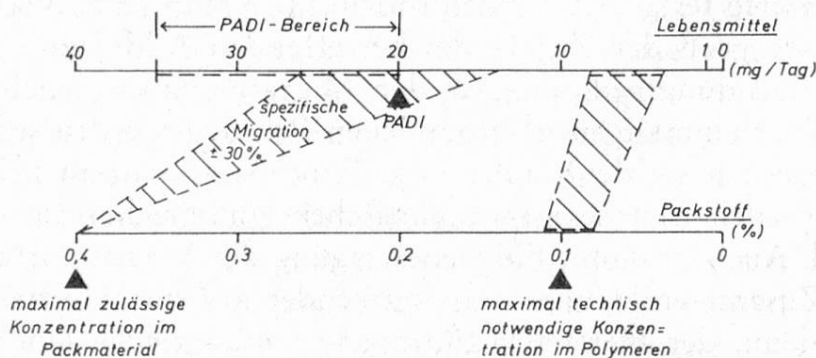


Abb. 2. Bestimmung des PADI-Wertes und des Grenzwertes im Packstoff

Der EG-Entwurf geht davon aus, daß $\text{mg/Tag} = \text{mg/kg Lebensmittel}$ gesetzt werden kann unter der Annahme, daß der Mensch etwa 1 kg verpackte Lebensmittel pro Tag verzehrt. Diese Vereinfachung ist als Arbeitshypothese vertretbar, nicht jedoch für die Festlegung von Grenzwerten. Hier sollte man eindeutig bei mg/Tag und Mensch als dem toxikologisch sinnvollen Wert bleiben.

Die Möglichkeit des Uebergangs eines Packstoffadditivs in die menschliche Nahrung hängt u. a. von der Konzentration dieses Additivs im Packstoff ab. Deshalb ist in Abbildung 2 in der unteren Skala die mögliche Konzentration des Additivs im Packstoff aufgetragen. Bei diesem Additiv, das eine merkliche Auswanderung in die Lebensmittel zeigen soll, wurde ein Verhältnis der Konzentration im Lebensmittel zur Konzentration im Packstoff wie 1 : 200 gewählt, d. h. rechnerisch wären $20 \times 200 = 4000$ mg/kg oder 0,4% im Packstoff zulässig. Tat-

sächlich wird aber im allgemeinen zur Erzielung des gewünschten technischen Effekts sehr viel weniger eines solchen Additivs benötigt; z. B. sind von einem Antioxidans für Polyolefine üblicherweise nur 0,1% erforderlich. Bei dieser Konzentration im Packstoff beträgt die Konzentration im Lebensmittel etwa 5 mg/kg; es ist jedoch immer mit einer gewissen Streuung zu rechnen. Bei ausschließlichem Verzehr dieses Lebensmittels würde dieser Packstoff also vom gesundheitlichen Aspekt her zulässig sein. Da üblicherweise pro Tag aber sehr viel weniger als 1 kg eines in einer bestimmten Verpackung angebotenen Lebensmittels verzehrt, sondern eine Vielzahl von unterschiedlichen Lebensmitteln gegessen wird, würde die effektive Aufnahme noch erheblich unter diesem Wert liegen.

Die Forderung des BGA, nur die technisch wirklich notwendigen Zusatzmengen zuzulassen, führt in diesem Beispiel also dazu, daß die Wahrscheinlichkeit, die täglich zulässige Aufnahme zu überschreiten, praktisch null ist. In diesem Falle genügt also die Garantie des Herstellers, daß nur 0,1% oder weniger als Additiv eingesetzt worden sind.

Die Abgabe einer Garantie für die Unterschreitung eines spezifischen Migrat-grenzwertes ist dagegen erheblich schwieriger, da die Migration selbst mit einer gewissen Streuung behaftet ist, wozu die Streuung der analytischen Bestimmung im Lebensmittel hinzukommt. Dies ist nachfolgend am Beispiel des Uebergangs von Styrol aus Polystyrolbechern in ein fettendes Lebensmittel nach 6wöchigem Kontakt bei Raumtemperatur demonstriert (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Vergleich der garantierbaren Grenzwerte in Lebensmittel bzw. Packstoff

	In Polystyrol	Im Lebensmittel
Mittlerer Styrolgehalt	350 mg/kg	0,3 mg/kg
Standardabweichung	28 mg/kg	0,09 mg/kg
Variationskoeffizient	8%	30%
Vertrauensintervall für den Styrolgehalt (99,5% Signifikanz-Niveau)	440—260 mg/kg	0,6—0 mg/kg
Garantierbarer Grenzwert	440 mg/kg	0,6 mg/kg

Die Becher enthielten im Mittel 350 mg Styrol/kg mit einer Standardabweichung von ± 28 mg/kg, d. h. der Variationskoeffizient ist 8%. Mit 99% Sicherheit könnte ein Maximalwert von 440 mg Styrol/kg für die Becher garantiert werden. Im Lebensmittel wurden dagegen im Mittel 0,3 mg/kg mit einer Standardabweichung von $\pm 0,09$ mg gefunden entsprechend einem Variationskoeffizienten von 30%. In diesem Falle konnte mit einer Sicherheit von 99% nur ein Maximalwert von 0,6 mg Styrol/kg, d. h. dem doppelten Mittelwert, garantiert werden. Es wird allerdings im allgemeinen schwierig sein, vom Hersteller der Verpackungen so detaillierte Auskünfte über die Migration zu bekommen. Deshalb ist das an sich sehr vernünftig erscheinende EG-System kaum praktikabel.

Auflagen für eine Verpackung nach dem LMBG

Das LMBG umfaßt folgende Auflagen für eine Verpackung:

1. Prüfung auf technische Eignung, d. h. darauf, ob die physikalischen Eigenschaften infolge einer Wechselwirkung zwischen Verpackung und Produkt praktisch unverändert bleiben,
2. Prüfung der sensorischen Neutralität der Verpackung und
3. Prüfung in bezug auf Ausschließung gesundheitlicher Schäden, d. h. also Untersuchung darauf, welche Additive in welcher Menge in das Füllgut einwandern. Auf die Prüfung der sensorischen Neutralität soll hier nicht näher eingegangen werden.

Einfluß des verpackten Gutes auf das Verpackungsmaterial

Die Aenderung der physikalischen Eigenschaften einer Verpackung während des Kontakts mit Lebensmitteln, die über die normale Alterung des Materials hinausgeht, ist immer ein Zeichen für eine erhebliche Wechselwirkung zwischen Füllgut und Packstoff. So wurde von uns untersucht, ob Oel im Kontakt mit Polyvinylchlorid dessen gute Dichtigkeit gegenüber Sauerstoff verändert. Wir konnten feststellen, daß selbst nach einem Monat Lagerung des PVC mit Oel die Sauerstoffdurchlässigkeit unverändert niedrig war, die gewünschte Schutz Eigenschaft über die gesamte Lebensdauer der Verpackung also erhalten blieb.

Bei einem schlagfesten Polystyrol dagegen, das als Tiefziehbecher für die Verpackung von Butter eingesetzt werden sollte, war nach einer Lagerzeit von drei Monaten selbst bei 10°C (Probe II) ein deutlicher Abfall der mechanischen Festigkeit festzustellen (Tabelle 3).

Die Schlagfestigkeit wurde mittels des Dynatesters in Anlehnung an DIN 53373 ermittelt; die Bruchkraft F_{\max} wird von 50 auf 33 kp reduziert; besonders deutlich ist die Abnahme der Brucharbeit W_s , die von 21 auf etwa 12 kp zurückgeht.

Tabelle 3. Festigkeit der Böden der mit Butterfett gelagerten PS-Becher, bestimmt mit dem Dynatester

Probe	Bruchkraft F_{\max} (kp)	Schlagfestigkeit l_s (mm)	Brucharbeit W_s (kp cm)
I	50,1 ± 11,1%	10,0 ± 4,6%	21,4 ± 13,5%
II	33,2 ± 34,3%	7,6 ± 28,1%	11,6 ± 59,1%
III	30,9 ± 41,3%	6,5 ± 33,3%	9,3 ± 75,7%

Probe I: Nicht belastetes Bechermaterial

Probe II: Bei 10°C mit Butterfett gelagert

Probe III: Bei 20°C mit Butterfett gelagert

Bei Lagerung bei 20°C ist die Abnahme der Festigkeit noch etwas stärker. Die Verwendung eines solchen Packstoffes ist also kritisch, da im Laufe der Lagerung die notwendigen Festigkeitswerte unterschritten werden und damit gehäuft schadhafte Packungen auftreten können.

Unerfreulich ist ferner das Auftreten von Spannungsrissen bei der Verpackung von fettenden oder ätherische Öle enthaltenden Lebensmitteln bzw. bei flüssigen Detergentien.

Voraussetzung für das Auftreten von Spannungsrissen ist, daß der Packstoff eine starke Wechselwirkung mit dem Füllgut zeigt und gleichzeitig die Verpackung mechanisch belastet wird. Da das Auftreten von Spannungsrissen besonders kritisch ist, wurde von *W. K. Rabel** eine geeignete Apparatur zum Testen an Materialstreifen entwickelt. Bei diesem Test wird die auf das Material ausgeübte Kraft zeitlich konstant eingestellt, so daß das Verhalten einer Verpackung unter dem Gewicht darübergelagerter Verpackungen, also in einer Transportpalette, simuliert werden kann.

Der erhebliche Einfluß der Spannung auf den Zeitpunkt des Auftretens des Spannungsrisses geht aus Abbildung 3 hervor. Als Ordinate ist jeweils der Zeitpunkt (t_{50}) eingetragen, zu dem 50% der Streifen zerrissen sind. Man sieht, daß unterhalb einer bestimmten Spannung in vertretbaren Zeiten keine Risse auftreten, daß dann aber — in vorliegendem Fall beim Ueberschreiten der Kraft von 900 p — die t_{50} -Zeit mit zunehmender Spannung stark abfällt, so daß bei 2500 p 50% der Streifen bereits nach 20 min zerrissen sind. In Tabelle 4 ist das Verhalten von einigen Polymeren im Kontakt mit Margarine bei einer Belastung von 1700 p zusammengestellt. Die beiden schlagfesten PS-Typen sind nach 140 bzw. 430 min zu 50% zerrissen, während bei den Polyäthylenen (PE) und Polypropylenen (PP) keine Risse innerhalb der angegebenen Beobachtungszeit registriert wurden. Dieses Ergebnis darf nicht zu der Schlußfolgerung führen, daß keine Wechselwirkung vorhanden ist, wenn keine Spannungsrisse auftreten; wohl aber ist das Auftreten der Spannungsrisse ein deutlicher Beweis einer Wechselwirkung.

Tabelle 4. Spannungsrißkorrosion: Vergleich PS/PE/PP. Streifenfest, Belastung 16,7 n (1700 p), Preßplatten der Dicke 300 µm. Kontaktmedium: Margarine

Dichte (g/cm ²)		t_{50} (min)
PS I	schlagfest	142
PS II	schlagfest	430
PE I	0,918	Kein Streifen von 30 nach 2700 min gerissen
PE II	0,915	Kein Streifen von 10 nach 2700 min gerissen
PE III	0,920	Kein Streifen von 20 nach 2700 min gerissen
PP I	0,91	Kein Streifen von 20 nach 2700 min gerissen
PP II	0,906	Kein Streifen von 30 nach 2700 min gerissen

* Private Mitteilung.

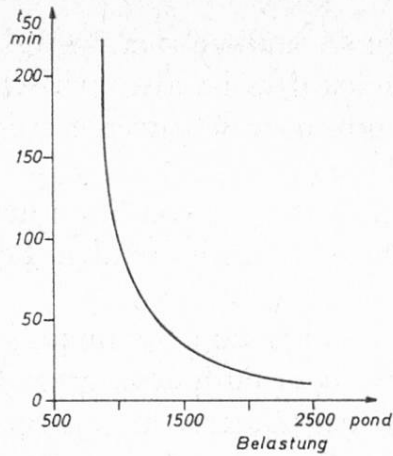


Abb. 3. Spannungsrißkorrosion von Polystyrol. Kontaktmedium: homogenisierte Sahne. Abhängigkeit der t_{50} -Werte von der Spannung

Einfluß der Verpackung auf das Füllgut

Die bisherigen Beispiele zeigten den Einfluß des Füllgutes auf die Verpackung. Mindestens so wichtig ist jedoch der umgekehrte Fall: Der Einfluß der Verpackung auf das Füllgut. Diese Wechselwirkung erschien den meisten Gesetzgebern wichtig genug, um gesetzliche Regelungen zum Schutz des Verbrauchers vorzusehen.

Welche Prüflbensmittel für ein bestimmtes zu verwendendes Lebensmittel repräsentativ sind, ist nicht immer einfach vorhersehbar; insbesondere gilt dies für die Gruppe der fettenden Lebensmittel, die nicht mit der Gruppe der fetthaltigen Lebensmittel identisch ist. Es sind einige Tests vorgeschlagen worden, um festzustellen, ob ein fetthaltiges Lebensmittel auch tatsächlich fettend ist. Diese Tests sind nach unserer Erfahrung jedoch nicht zuverlässig. Eine geeignete Testmethode wurde von Koch, Robinson und Figge (3) vorgeschlagen. Hierfür wird ein Additiv, das sehr schwer löslich in Wasser, aber löslich in Fett sein muß, in Hochdruckpolyäthylen (LD-PE) eingearbeitet; aus dieser Mischung werden Folien hergestellt. Als geeignetes Additiv hat sich der 3-(3,5-Ditert.-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionsäure-octadecylester erwiesen, der wegen der einfacheren Nachweisbarkeit radioaktiv markiert wurde.

Nach 5tägigem Kontakt einer solchen LD-PE-Folie mit unterschiedlichen Lebensmitteln ergaben sich die Migratwerte der Tabelle 5 (4). Danach lassen sich die Lebensmittel recht gut in 3 Gruppen einteilen:

Vertreter der 1. Gruppe verhalten sich wie wäßrige Lebensmittel, d. h. der Uebergang des Antioxidans ist unter den gewählten Versuchsbedingungen kleiner als 5 μg . Hierzu gehören auch Lebensmittel wie Kaffeesahne mit etwa 56% Fett i. d. T. bzw. Schmelzkäse mit 50% Fett i. d. T. Dann gibt es eine 2. Gruppe von Lebensmitteln, bei denen der Uebergang an Antioxidans bis zu 60 μg beträgt. Hierzu gehört z. B. ein so fettreiches Produkt wie Mayonnaise, bei dem die Kontaktphase Wasser ist. Da die LD-PE-Folie genügend wasserdampfdicht ist, werden die Lebensmittel während des Versuchs nicht durch Austrocknen verändert.

Tabelle 5. Abhängigkeit zwischen Fettlässigkeit von Lebensmitteln und der spezifischen Migration aus LD-PE nach 5 Tagen

	Trocken- masse	Fettgehalt	Fett i. d. T.	Quantitative Bestimmung von	
				Fett in PE	Anti- oxidans*
	(%)	(%)	(%)	(μg)	(μg)
Entfettetes Sojamehl	96,9	0,9	0,9	40	< 0,1
Wasser	0	0	0	20	0,4
Magerquark	18,4	n. b.	—	60	0,4
Joghurt	12,8	3,7	28,9	20	1,6
Schmelzkäse	51,9	26,0	50,1	325	2,0
Kaffeesahne	17,9	10,0	55,9	255	3,5
Mayonnaise	90,0	80,0	89,0	960	39,7
Sahnequark	22,2	6,1	27,5	1860	46,7
Sahnequark	24,4	10,2	41,8	1870	51,3
Schokolade	100,0	30,5	30,5	1220	55,8
Sojamehl	89,0	23,1	26,0	870	57,7
Margarine	80,8	80,2	99,3	2320	128,3
Olivenöl	100,0	100,0	100,0	1760	134,0
HB 307	100,0	100,0	100,0	3840	138,8
Gouda Käse	55,0	27,2	49,5	3420	156,0

* 3-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure(3- ^{14}C)-octadecylester

Schließlich gibt es eine 3. Gruppe der eindeutig fettenden Lebensmittel wie Margarine und Hartkäse, bei denen der Uebergang mehr als 100 μg Antioxidans beträgt. Ungefähr parallel zu dem Uebergang des Antioxidans in das Lebensmittel geht die Aufnahme von Fett in die PE-Folie, so daß auch der Fettgehalt im PE zur Charakterisierung der Lebensmittel dienen kann. Eine scheinbare Ausnahme ist das Olivenöl (5), das etwa genauso viel Fett an das LD-PE abgibt wie fetter Quark. Tabelle 5 zeigt ferner, daß das synthetische Triglycerid HB 307, das aufgrund seiner standardisierten Zusammensetzung und Reinheit vom BGA als Prüflebensmittel empfohlen ist, gut die Gruppe der fettenden Lebensmittel vertritt.

Gesamtmigration

Wie bereits erwähnt, ist für das EG-System die Bestimmung des Gesamtmigrats (GM) sehr wichtig, da von jeder neu zu verwendenden Verpackung das Gesamtmigrat in einem oder mehreren Prüflebensmitteln auf jeden Fall bestimmt werden muß.

Bei wäßrigen Prüflebensmitteln ist die GM-Bestimmung verhältnismäßig einfach, da nach Kontakt mit dem Packstoff das Prüflebensmittel verdunstet und der Rückstand ausgewogen werden kann. Diese Methode ist für die Testfette nicht anwendbar. In diesem Falle wird das GM indirekt bestimmt, nämlich aus der Gewichtsabnahme der Verpackung vor und nach Fettkontakt, d. h. der Prüfkörper wird vor dem Fettkontakt gewogen (G_V), nach dem Fettkontakt erneut gewogen (G_N) und die Gewichts Differenz ΔG bestimmt.

$$GM = \frac{G_V - G_N + F_P}{K} \text{ (mg/dm}^2\text{)}$$

G_V = Gewicht der Folie vor Fettkontakt (mg)

G_N = Gewicht der Folie nach Fettkontakt (mg)

F_P = Menge des in die Folie eingedrungenen und auf der Folienoberfläche verbliebenen Fettes (mg)

K = Kontaktfläche

Tatsächlich findet man jedoch, daß diese Differenz häufig negativ ist, da Fett in das Material infolge der Wechselwirkung eingedrungen ist und sich nicht mehr abwischen läßt. Es ist daher erforderlich, die eingedrungene und die an der Oberfläche verbliebene Fettmenge F_P zu bestimmen und G_N um diesen Wert zu korrigieren.

Es sind zahlreiche Methoden beschrieben worden, die aber alle den Nachteil haben, daß sie durch Bestandteile der Kunststoffe mehr oder weniger stark gestört werden. Außerdem hat sich herausgestellt, daß aus einigen Polymeren, z. B. schlagfestem Polystyrol bzw. Gummisorten, die Fette nicht mehr vollständig extrahierbar sind. Es wurde daher von uns eine Gesamtmigrationsbestimmungsmethode (6) vorgeschlagen, die mit radioaktiv markiertem HB 307 als Prüflebensmittel arbeitet, da in diesem Falle die Bestimmung des in oder auf dem Packstoff zurückgehaltenen markierten HB 307 sehr exakt und ohne Störung durch Packstoffbestandteile durchgeführt werden kann. Diese Methode ist inzwischen vom BGA als offizielle Methode empfohlen worden. Um einen Eindruck von der Größe des GM verschiedener Packstoffe zu geben, sind in Tabelle 6 einige Werte zusammengestellt.

Man sieht, daß die Unterschiede des GM in HB 307 zwischen verschiedenen Typen der gleichen Polymersorte erheblich sein können, z. B. bei LD-PE-Typen zwischen 4 und 12 mg/dm², und so aus rein formalen Gründen die Verwendung an sich geeigneter Folien nur wegen der Ueberschreitung der willkürlich für die EG vorgeschlagenen Gesamtmigratgrenze von 10 mg/dm² ausgeschlossen würde.

An dieser Stelle sei kurz auf die Bedeutung der Genauigkeit einer Analyse-methode, insbesondere einer offiziell festgelegten Analyse-methode, eingegangen. *Plesch* und *Tölg* (7) haben kürzlich vorgeschlagen, bei Festlegung von gesetzlichen Grenzwerten die Genauigkeit der Analyse-methode zu berücksichtigen.

Ein Grenzwert ist nach diesen Autoren erst dann als überschritten anzusehen, wenn der tatsächlich ermittelte Wert oberhalb des Grenzwertes plus analytischem Gesamtfehler bei einer Sicherheit von 95% liegt. Dies sollte auch für die Bestim-

Tabelle 6. Gesamtmigrat verschiedener Packstoffe

Polymersorte	Foliendicke μm	Gesamtmigrat (einseitiger Kontakt, 10 Tage bei 40°C) mg/dm ²	
		HB 307	H ₂ O
Hart-PVC	500	0— 2	0—1
PETP	25	1	
LD-PE	ca. 100	4—12	0—2
HD-PE	75	2	0—1
PP	100	1— 7	0—2
ABS	100	1—15	
HI-PS	100	1—10	0—1

PETP. = Polyäthylenterephthalat
 LD-PE = Polyäthylen niederer Dichte
 HD-PE = Polyäthylen hoher Dichte

ABS = Acrylnitrilbutadienstyrol
 HI-PS = Schlagfestes Polystyrol

mung des Gesamtmigrats in Fetten gelten. Die Bedeutung der Analysenmethode bei einem solchen Konventionswert, wie es der Gesamtmigratwert darstellt, geht aus der folgenden Untersuchung hervor, die von einigen Regierungs- und Industrielabors auf Veranlassung der EG-Kommission durchgeführt wurde. Es wurden 3 LD-PE-Folien und eine ABS-Folie in jeweils 5 Labors nach 3 Methoden untersucht. Die Methoden und das Ergebnis sind nachfolgend zusammengestellt:

	PE 1	PE 7	PE 20	ABS
A: ¹⁴ C-HB 307	I	II	I	I
B: HB 307/GLC	II	III	III	II
C: Olivenöl/GLC	III	II	II	II

Methode A ist die bereits beschriebene, bei der radioaktives HB 307 als Testfett eingesetzt wird; bei Methode B wird nicht radioaktives Testfett HB 307 benutzt, und der Gehalt an in der Probe zurückgehaltenem Fett wird nach Extraktion und Umesterung zu den Methylestern gaschromatographisch nach *van Batum* bestimmt. Methode C ist die von der EG vorgeschlagene Methode, bei der Olivenöl als Testfett und das zurückgehaltene Fett wiederum gaschromatographisch über die Methylester ermittelt wird.

Man kann nach *Plesch* und *Tölg* die Methoden wie folgt klassifizieren:

Klasse I: Analytischer Gesamtfehler kleiner als 25%, d. h. sehr gute Methode,
Klasse II: Gesamtfehler zwischen 25 und 50%, d. h. akzeptable Methode,
Klasse III: Gesamtfehler größer als 50%, d. h. nicht akzeptable Methode.

Wenn man diese Kriterien anwendet, so ist nur die Methode A als zufriedenstellend bis gut zu bezeichnen. Die beiden anderen Methoden sind bei einigen Kunststoff-Folien noch als zufriedenstellend, bei einigen aber als nicht mehr zufriedenstellend zu bezeichnen.

Spezifische Migration

Die Bestimmung der Auswanderung definierter Stoffe aus den Verpackungen in die Füllgüter, die sogenannte spezifische Migration, ist deswegen schwierig, weil es sich bei den auswandernden Mengen im allgemeinen um mg oder $\mu\text{g}/\text{kg}$ Lebensmittel handelt, in Gegenwart einer Vielzahl im allgemeinen unbekannter anderer Stoffe.

Eine Ausnahme bilden häufig flüchtige Packstoffbestandteile, wie z. B. die Monomeren Vinylchlorid oder Styrol, die hochempfindlich auch in Lebensmitteln bestimmt werden können. In diesem Fall genügt ein Erhitzen der Lebensmittel in einem abgeschlossenen Volumen und die gaschromatographische Bestimmung der an den Gasraum abgegebenen Monomeren, wobei die Bestimmung entweder unspezifisch mittels eines Flammenionisationsdetektors oder spezifisch mittels Massenspektrometrie erfolgen kann.

Im allgemeinen wird aber die Bestimmung im Lebensmittel nicht möglich sein, weshalb die meisten Verordnungen bzw. Direktiven die Verwendung der vorher erwähnten Prüflebensmittel vorschreiben.

Zur Bestimmung des Uebergangs von Packstoffbestandteilen werden die Prüflebensmittel mit der Verpackung in Kontakt gebracht unter Bedingungen, die den tatsächlichen Gebrauchsbedingungen nach Möglichkeit entsprechen sollten. Für langfristigen Kontakt bei Raumtemperatur wird jedoch ein 10tägiger Kontakt bei 40°C vorgeschlagen, da angenommen wird, daß die Auswanderung bei erhöhter Temperatur erheblich schneller erfolgt als bei Raumtemperatur und deshalb eine kürzere Kontaktzeit — in diesem Falle 10 Tage — ausreicht. Nach Ablauf der vorgesehenen Kontaktzeit wird das Prüflebensmittel der Verpackung entnommen, die Menge der eingewanderten Packstoffbestandteile bestimmt und für Vergleiche zweckmäßigerweise auf mg/dm^2 umgerechnet. Die Bestimmung selbst kleinster Mengen in den wäßrigen Prüflebensmitteln wird dadurch vereinfacht, daß — zumindest bei nicht oder schwer flüchtigen Stoffen — das Prüflebensmittel verdampft und damit mit klassischen analytischen Verfahren nachweisbare Konzentrationen erhalten werden.

Sehr viel schwieriger ist die Bestimmung der in ein Prüffett eingewanderten Stoffmengen. Als Prüffette wurde in England und Italien Olivenöl (OV), in Frankreich Sonnenblumenöl bzw. Tricaprylin, in Deutschland gereinigtes Kokosfett oder Triglyceridgemisch HB 307, in den USA dagegen Heptan vorgeschlagen. Wie im folgenden noch nachgewiesen wird, sind die natürlichen Triglyceride durchaus zuverlässige Prüffette, sie haben jedoch den Nachteil, daß sie unkontrol-

lierbar große Mengen unbekannter Begleitstoffe enthalten, was die Bestimmung kleinster Migratmengen äußerst erschwert. Die Bestimmung in Hexan bzw. Tri-caprylin ist dagegen sehr viel einfacher, jedoch sind diese Simulantien für fettende Lebensmittel nicht repräsentativ. Das von uns entwickelte synthetische Triglyceridgemisch der Bezeichnung HB 307 enthält nur gesättigte Triglyceride und kann deshalb einerseits sehr rein und reproduzierbar hergestellt werden und ist andererseits oxidationsstabil. Der Schmelzpunkt beträgt 28—29°C, so daß es bei der Standardbedingung 10 Tage/40°C flüssig vorliegt. Da das HB 307 farblos ist, können in diesem Triglyceridgemisch häufig direkt kolorimetrische oder UV-spektroskopische Bestimmungen (8) durchgeführt werden.

Die zuverlässige Simulation der natürlichen Fette durch das HB 307 bewiesen *Figge* und *Piater* (9). Sie stellten Kunststoff-Folien her, wobei jede Folie mindestens zwei Additive enthält, jeweils ein Additiv ist radioaktiv markiert (Tabelle 7). Durch Kontakt solcher Folien mit den natürlichen Fetten bzw. mit HB 307 konnte nachgewiesen werden, daß die Migration der radioaktiven Additive nach 60 Tagen bei 20°C in alle Fette etwa gleich groß ist (Tabelle 8).

Tabelle 9 gibt das Verhältnis der Additivmengen, die in das HB 307 einwandert sind, zu den Mengen wieder, die in verschiedene Fette einwandern. Man sieht, daß Butter und Kokosfett dem HB 307 äußerst ähnlich sind; etwas größer ist der Abstand zum gehärteten Erdnußfett Biskin. Aufgrund dieser und ähnlicher Untersuchungen mit Olivenöl, Sonnenblumenöl bzw. Margarine empfiehlt das BGA die Verwendung von HB 307 zur Bestimmung der Migration von Packstoffbestandteilen in Fett bzw. fettenden Lebensmitteln.

Wie erwähnt, wird von vielen Gesetzgebern vorgeschlagen, durch Erhöhung der Temperatur die Kontaktzeiten bei Migrationsversuchen abzukürzen. Aus dem Kurvenverlauf in Abbildung 4 (10) sieht man, daß beim PVC die Migration bis zu etwa 60°C nahezu linear, mit Annäherung an den Glastemperaturbereich steil

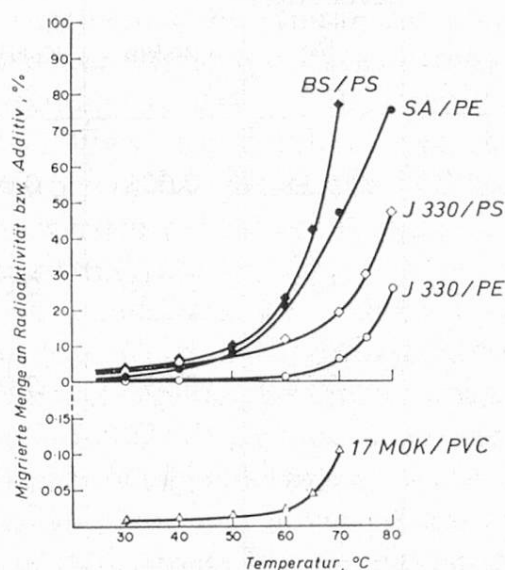


Abb. 4. Auswanderung von markierten Additiven in Fettsimulans HB 307 innerhalb von 10 Tagen zwischen 30° und 80°C

Tabelle 7. Zusammensetzung der Kunststoff-Folien

Komponenten	Kurzbezeichnung (Dicke) der Folie mit ¹⁴ C markiertem Additiv
HD-PE Lupolen 5261 Z 1,08 ⁰ / ₀ Ionox 330 0,18 ⁰ / ₀ Stearinsäureamid	HD-PE-Io (165 μm) HD-PE-Sa a) (173 μm)
PVC Solvic 229 1,34 ⁰ / ₀ Advastab 17 MOK 0,47 ⁰ / ₀ Ionox 330 0,6 ⁰ / ₀ Stenol 1618 c) 0,4 ⁰ / ₀ Loxiol G10 d)	PVC-Io (358 μm) PVC-Sn b) (343 μm)
PS BASF KR 2570/2 1,79 ⁰ / ₀ Ionox 0,46 ⁰ / ₀ Stearinsäure-n-butylester	PS-Io (266 μm) PS-Sb (205 μm)

- a) Enthält Stearinsäure (1-¹⁴C)-amid
 b) Enthält Di-n-octyl(1-¹⁴C)-zinn-di-thioglykolsäure-2-äthyl-n-hexylester
 c) Cetyl-Stearylalkohol
 d) Ricinolsäuremonoglycerid

Tabelle 8. Migrationswerte der Additive von Testfolien in Lebensmitteln und Standard-Triglycerid-Mischung HB 307 — 60 Tage bei 20°C

Testfolie (Additiv- ¹⁴ C)	Gehalt an markiertem Additiv %	Migrierte Menge an radio-akt. Additiven mg/dm ²			
		Biskin	Kokosfett	Butter	Standard-Triglycerid Mischung HB 307
PVC-Sn (Advastab 17 MOK- ¹⁴ C)	1,34	0,006	0,009	0,011	0,010
HD-PE-Io (Ionox-330- ¹⁴ C)	1,08	0,021	0,023	0,028	0,031
HD-PE-Sa (Stearinsäure [1- ¹⁴ C]-amid)	0,18	0,037	0,045	0,050	0,065
PS-Io (Ionox-330- ¹⁴ C)	1,79	1,49	1,83	2,30	2,34
PS-Sb (Stearinsäure [1- ¹⁴ C]-n-butylester)	0,46	0,419	0,516	0,632	0,641

Tabelle 9. Vergleich der Migrationsraten der Additive von Testfolien in Lebensmitteln und Standard-Triglyceridmischung HB 307 — 60 Tage bei 20°C

Testfolie (Additiv- ¹⁴ C)	Gehalt an markiertem Additiv %	VZ für *		
		Biskin	Kokosfett	Butter
PVC-Sn (Advastab 17 MOK- ¹⁴ C)	1,34	1,8	1,1	1,0
HD-PE-Io (Ionox-330- ¹⁴ C)	1,08	1,6	1,4	1,2
HD-PE-Sa (Stearinsäure [1- ¹⁴ C]-amid)	0,18	1,7	1,4	1,3
PS-Io (Ionox-330- ¹⁴ C)	1,79	1,5	1,2	1,0
PS-Sb (Stearinsäure [1- ¹⁴ C]-n-butylester)	0,46	1,5	1,4	1,1

$$* \text{ VZ} = \frac{\text{In Standard-Triglycerid migrierte Additivmenge}}{\text{In Biskin, Kokosfet oder Butter migrierte Additivmenge}}$$

ansteigt. Ähnliches gilt für PE und PS, soweit das Antioxidans Ionox 330 (J 330) betrachtet wird, jedoch nicht für diese beiden Polymeren, wenn als Gleitmittel Butylstearat (BS) in PS bzw. Stearinsäureamid (SA) in PE verwendet werden. Hier ist ein deutlicher Anstieg schon ab 40°C festzustellen, d. h. also, daß bei höherer Temperatur bestimmte Migratwerte unter Umständen unrealistisch hoch sind für die Uebertragung auf das tatsächliche Verhalten bei Raum- oder Kühltemperaturen.

Ein anderes Problem tritt bei der Bestimmung der spezifischen Migration (SM) von Packstoffbestandteilen auf, wenn die Packstoffabschnitte zur Vereinfachung der Durchführung vollständig in das Prüflebensmittel eintauchen. Bei vielen Materialien wird auf diese Weise ein durchaus zuverlässiger Migrationswert ermittelt; bei einigen Packstoffen, bei denen die Wechselwirkung mit dem Prüflebensmittel sehr groß ist, werden jedoch bei Bezug auf die Kontaktfläche (Kurve III) zu niedrige Werte erhalten (Abb. 5) (10).

Man sieht, daß die Auswanderung des radioaktiv markierten Weichmachers Palatinol AH mit steigendem Weichmachergehalt exponentiell zunimmt, so daß zwar bei niedrigem Weichmachergehalt bei Bezug auf ein- (II) bzw. zweiseitigen (III) Kontakt mit dem HP 307 die gleichen Gesamtmigratwerte in mg/dm² gefunden werden, bei höherer Weichmacherkonzentration jedoch wird bei Bezug auf zweiseitigen Kontakt (III) nur der halbe Gesamtmigratwert gefunden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bereits bei einseitigem Kontakt der Weichmacher praktisch vollständig auswandert. Da bei doppelseitigem Kontakt durch die doppelte Folienfläche dividiert wird, errechnet man den halben mg/dm²-Wert. Bei

den Packstoffen, bei denen die Migration des betrachteten Additivs sich dem 50-%-Wert nähert, ist deshalb die Migrationsprüfung mit zweiseitigem Kontakt nicht mehr zulässig. Unter solchen Umständen — bei Angabe der Migration in mg/dm^2 — ist auch die Dicke der Untersuchungsmuster mit anzugeben. Bei geringer Migrationsneigung eines Additivs ist der Migratwert dagegen praktisch unabhängig von der Musterdicke.

Grundtypen des Migrationsverhaltens

Die Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der Migration aus Packstoffen in Prüf-lebensmittel gibt einen guten Hinweis auf das Ausmaß der Wechselwirkung zwischen Packstoff und Lebensmitteln. Nach unseren bisherigen Kenntnissen können alle Erscheinungen der Migration mit der Diffusionstheorie erklärt werden. Es sind drei Grundtypen des Migrationsverhaltens beschreibbar:

1. Keine Wechselwirkung zwischen Lebensmittel und Packstoff;
keine Diffusion des Additivs im Packstoff;
2. Keine merkliche Wechselwirkung;
meßbare Diffusion;
3. Wechselwirkung zwischen Packstoff und Lebensmittel;
dadurch zunehmende Diffusionsgeschwindigkeit.

Bei Typ 1 ist unter den Prüfbedingungen die Diffusion im Packstoff für das betrachtete Additiv nahezu null. Als Beispiel ist in Abbildung 6 die Auswande-

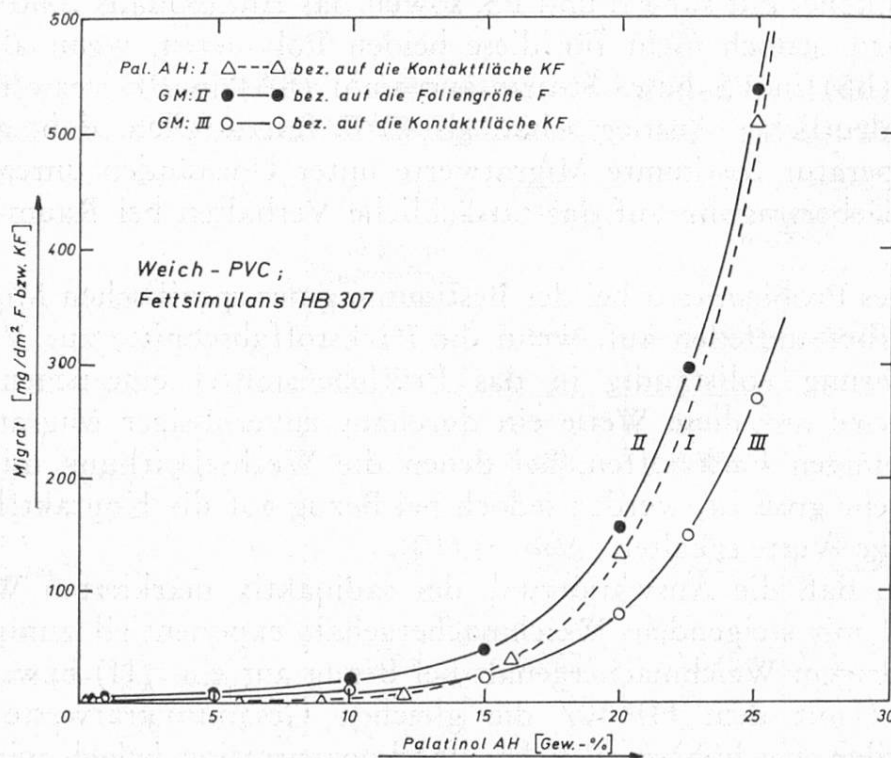


Abb. 5. Migration von Palatinol AH aus Weich-PVC in das Fettsimulans HB 307

- \triangle --- \triangle einseitiger Kontakt zwischen Folie und Simulans
- \bullet --- \bullet } allseitiger Kontakt zwischen Folie und Simulans
- \circ --- \circ }

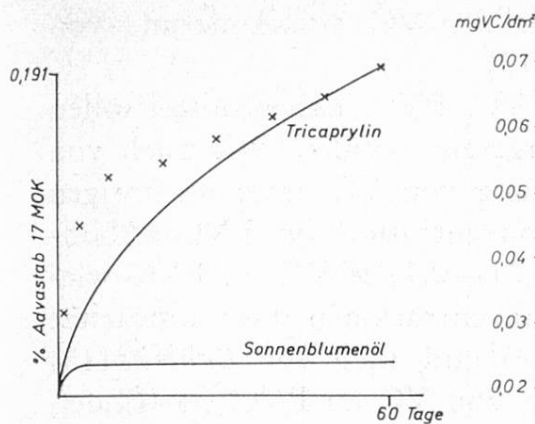


Abb. 6. Diffusion des Organozinn-Stabilisators Advastab 17 MOK aus PVC in Tricaprylin und Sonnenblumenöl

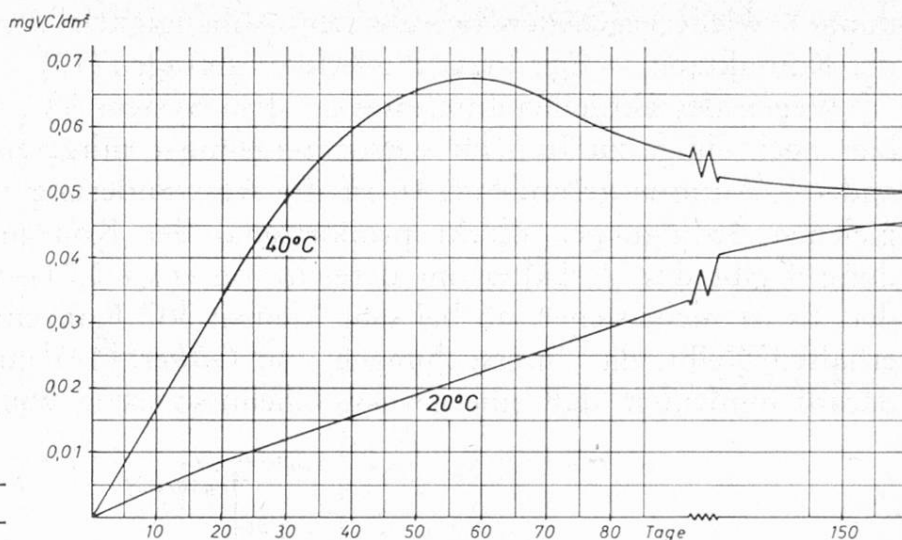


Abb. 7. Migration von VC in HB 307
Ausgangswert: 60 ppm VC im PVC

zung des radioaktiven Organozinnstabilisators aus Hart-PVC wiedergegeben (11). Beim Sonnenblumenöl (SF) wird bereits nach kurzer Zeit der Endwert der Migration erreicht, d. h. es wird — wie *K. Figge* beweisen konnte — nur der an der Grenzschicht vorhandene Zinnstabilisator ausgewaschen. Es findet also keine weitere Auswanderung des Stabilisators in das Öl, d. h. keine Diffusion des Stabilisators im PVC und ebenfalls keine Wechselwirkung zwischen SF und PVC statt.

Beim Kontakt mit dem Tricaprylin (TC) dagegen wird eine starke Zunahme des Uebergangs beobachtet, der nur durch eine Anquellung des PVC durch das TC und eine meßbare Diffusion des Stabilisators im gequollenen PVC zu erklären ist. Dieser Kurvenverlauf charakterisiert den Typ 3. Bereits bei 65°C löst das TC das PVC an, weshalb in kurzer Zeit praktisch der gesamte Stabilisator in das TC übertritt.

Keine Wechselwirkung, aber merkliche Diffusion, wird häufig bei niedermolekularen inerten Packstoffbestandteilen gefunden. Abbildung 7 gibt die Meßwerte für den Uebergang von VC aus PVC in HB 307 wieder. Bei 20°C findet man eine stetige Zunahme des VC im HB 307, die nach 150 Tagen abzuflachen beginnt. (Für diese Versuche wird bewußt ein PVC mit relativ hohem Gehalt an VC verwendet, um gut meßbare Konzentrationen an VC im HB 307 zu erhalten.) Wie zu erwarten, wird durch Temperaturerhöhung die Migrationsgeschwindigkeit beschleunigt; so wird bei 40°C nach etwa 55—60 Tagen ein maximaler Wert von ca. 0,07 mg VC/dm² gefunden. Anschließend sinkt die Konzentration in HB 307 wieder ab. Dies ist darauf zurückzuführen, daß der VC-Gehalt im PVC durch Abgabe an die Außenatmosphäre im Laufe des Versuchs so stark abgesunken ist, daß die VC-Aktivität im HB 307 schließlich größer ist als im PVC und deshalb eine Rückdiffusion aus dem Triglycerid durch das PVC hindurch in die Außenatmosphäre stattfindet. Aus der obengenannten Untersuchung mit dem Zinnstabilisator ging hervor, daß keine Wechselwirkung zwischen PVC und Fett stattfindet. Dies ergibt sich auch aus der Uebereinstimmung der Meßwerte mit der in Abbil-

dung 8 wiedergegebenen berechneten Abhängigkeit der VC-Auswanderung von der Kontaktzeit — hier logarithmisch aufgetragen (12).

Wegen des aktuellen Interesses an dem System VC, PVC, Lebensmittel sollen hier noch einige zusätzliche Versuchsergebnisse mitgeteilt werden. Wie auch von anderen Autoren gefunden (13), ist die Auswanderung von VC unter im übrigen gleichen Bedingungen direkt proportional der Konzentration im PVC. Abbildung 9 gibt das Verhalten im Bereich von etwa 0,01—0,11% VC im PVC wieder. Es ist nicht sicher, ob bei sehr kleinen VC-Konzentrationen diese Linearität erhalten bleibt, da Untersuchungen von *Gilbert* (14) und auch von *Behrens* (15) darauf hindeuten, daß eine gewisse Chemiesorption von VC an PVC stattfindet.

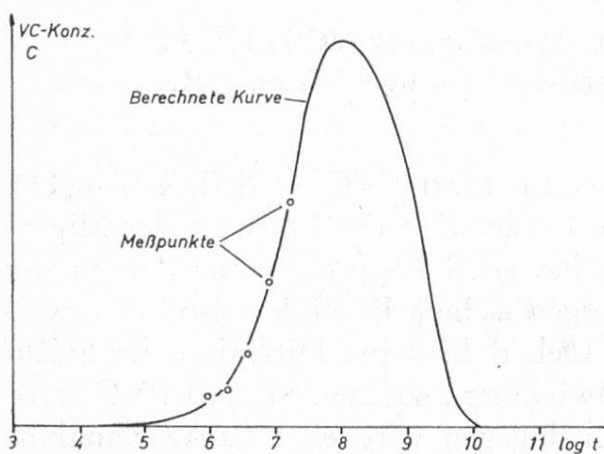


Abb. 8. VC-Auswanderung aus PVC in Testfett HB 307 in Abhängigkeit von der Kontaktzeit

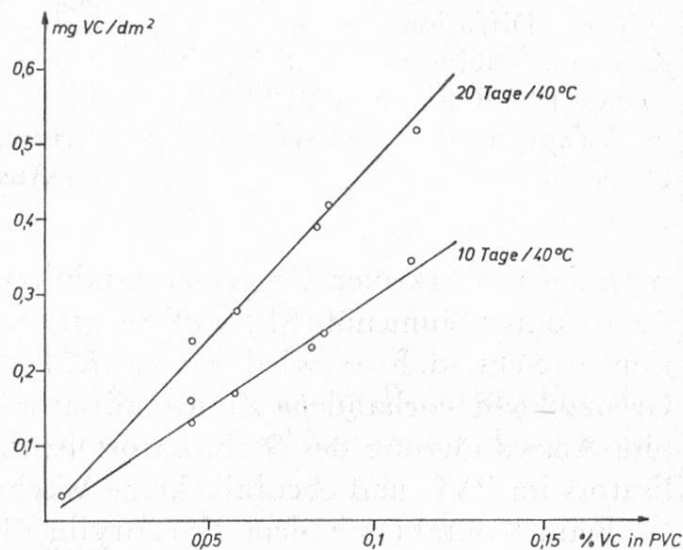


Abb. 9. Auswanderung von VC in HB 307 in Abhängigkeit von der VC-Konzentration im PVC

Das LMBG verlangt, daß der Uebergang von Packstoffbestandteilen auf die Lebensmittel auf das technisch unvermeidbare Maß beschränkt wird. Deshalb haben sich die PVC-Hersteller und PVC-Verarbeiter durch Entwicklung geeigneter Verfahren bemüht, den VC-Gehalt im PVC immer weiter zu reduzieren. Tabelle 10 gibt eine statistische Verteilung der bei uns gemessenen VC-Gehalte in Tiefziehbechern und -deckeln und in geblasenen Flaschen wieder.

Wie man sieht, ist es der Industrie gelungen, den VC-Gehalt auch im ersten Halbjahr 1977 noch weiter zu senken, so daß heute innerhalb der EG Packstoffe zur Verfügung stehen, die zuverlässig das vom BGA und der EG-Kommission angestrebte Limit von 1 mg VC/kg PVC einhalten.

Bei so niedrigen VC-Gehalten im PVC ist sichergestellt, selbst in dem ungünstigen Fall von 2,2 mg/kg, daß der Gehalt an VC im Lebensmittel auf jeden Fall unter der für die EG vorgeschlagenen Grenze von 0,05 mg/kg bleibt. Tatsächlich konnte in den in solchen Bechern verpackten Lebensmitteln am Ende der vorgesehenen Lebensdauer in keinem Fall VC nachgewiesen werden, obwohl die Grenze der Bestimmbarkeit der Kopfraum-GLC-Methode (16) bei 0,01 mg/kg, die Nachweisgrenze sogar bei etwa 0,002 mg/kg liegt. Dieser Fall zeigt deutlich den Vor-

Tabelle 10. VC-Gehalt von PVC-Verpackungen. Aufteilung der Lieferungen in Gehaltsklassen

VC-Gehalt mg/kg	< 0,1	0,1—0,5	0,6—1,0	> 1,0
1975 2. Halbjahr Becher und Deckel	39	13	2	12
1976 Becher und Deckel	25	10	8	2 (1,3/1,7 mg/kg)
Flaschen	77	33	14	4 (1,2/2,4/1,2/1,2 mg/kg)
VC-Gehalt mg/kg	<0,05	0,05—0,5	0,6—1,0	>1,0
1977 1. Halbjahr Becher und Deckel	298	58	6	—
Flaschen	86	30	2	1 (2,2 mg/kg)

teil einer Festlegung von Grenzwerten für den Gehalt im Packstoff, der nicht nur toxikologisch, sondern auch hinsichtlich der technischen Unvermeidbarkeit begründet ist; denn dadurch liegt die mittlere Belastung des Verbrauchers weit unter dem noch bestimmbareren Lebensmittelgrenzwert. Für den Verbraucher ist die mittlere Aufnahme eines Stoffes mit der gesamten Nahrung wesentlich, nicht aber, ob in einzelnen Packungen einmal der Grenzwert erreicht oder leicht überschritten wird.

Die Reduzierung der VC-Gehalte in den Verpackungen (Tabelle 10) ist die Folge eines vermehrten Aufwandes beim PVC-Hersteller und beim Verarbeiter. Ob diese Reduzierung des mittleren VC-Gehaltes bei dem bereits erreichten niedrigen VC-Gehalt einen verbesserten Gesundheitsschutz für den Verbraucher bedeutet, ist sehr zweifelhaft. Dementsprechend ist auch zweifelhaft, ob die entstehenden Mehrkosten, die letzten Endes der Verbraucher zu tragen hat, gerechtfertigt sind. Man kann allenfalls von einer weiteren Erhöhung des schon sehr großen Sicherheitsfaktors sprechen. Aus der Sicht der Verpackungsverwender erscheint es uns notwendig, daß die Behörden, aber auch die Öffentlichkeit, vertreten durch die Presse, den tatsächlichen Nutzen einer Maßnahme für unsere Gesellschaft stärker berücksichtigen, d. h. sich sehr ernsthaft mit dem Verhältnis von Kosten und Nutzen auseinandersetzen.

Schlußbemerkung

Aus der vorstehenden Diskussion geht wohl deutlich hervor, daß hier Toxikologen, Analytiker und Juristen eng zusammenarbeiten müssen. Der Toxikologe kann aufgrund seiner Tierversuche nur sehr grobe Angaben machen; der Analytiker ist in der Lage, trotz der Fehlerbreite der Ergebnisse, sehr viel konkretere Werte zu ermitteln. Die Juristen möchten aber aus den groben toxikologischen Daten unter bezug auf die Genauigkeit der analytischen Methoden absolute Grenzen festlegen, deren noch so minimale Ueberschreitung sofort zu einem Verbot

der Verwendung führen sollte. Diese Haltung der Legislative ist jedoch problematisch. Es sind sicher noch viele und eingehende Gespräche dieser drei Fachgruppen und noch viel experimentelle Arbeit notwendig, um zu ausgewogenen, dem aufgeklärten Verbraucher gerecht werdenden Regelungen zu kommen.

Zusammenfassung

Die derzeit gültigen Verpackungsrichtlinien in Deutschland werden mit den vorgeschlagenen EG-Kunststoff-Richtlinien für Bedarfsgegenstände verglichen. Die Vor- und Nachteile werden hervorgehoben, insbesondere bezüglich der Praktikabilität des EG-Vorschlags und der erwarteten Kosten für die Industrie. Weiter werden die Möglichkeiten der Teilung der Verantwortung zwischen den beteiligten Industrien in jedem System und die Migration von Verpackungsbestandteilen in das Lebensmittel behandelt unter besonderer Berücksichtigung der derzeit empfohlenen Simulantien für fettende Lebensmittel.

Résumé

Les directives d'emballage actuellement valables en Allemagne sont comparées avec les directives des matières plastiques pour des articles d'usage proposées par le Marché commun (EG). Les avantages et les désavantages sont mis en évidence, particulièrement au point de vue de l'application pratique de la proposition du Marché commun et les dépenses prévues pour l'industrie. En outre les possibilités sont discutées de partager la responsabilité entre les industries participant à chaque système. Par ailleurs la migration des composants d'emballage dans les denrées alimentaires est examinée, en considérant particulièrement les «simulants» actuellement recommandés pour les denrées grasses.

Summary

The existing German packaging regulation is compared with the proposed EC plastic directive for food contact material. The advantages and disadvantages are pointed out, particularly considering the practicability of the EC proposal and the expected cost for the industry. Further the possibility of partition of responsibility to the parties involved is dealt with in each system. The migration of packaging ingredients into food is presented in detail considering specially the proposed simulants for fatty food.

Literatur

1. *Franck, R.*: Kunststoffe im Lebensmittelverkehr. Carl Heymanns Verlag KG, Köln, Berlin, Bonn, München 1977.
2. Arbeitsunterlage der EG-Kommission 4235/VI/75 vom 10. Dezember 1975. Entwurf eines Vorschlags für eine Richtlinie des Rates zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen (2. Fassung).
3. *Koch, J., Robinson, L. und Figge, K.*: Bestimmung der Fettlässigkeit von Lebensmitteln, I. Mitteilung: Methodik. *Fette, Seifen, Anstrichm.* **78**, 371—377 (1976).
4. *Koch, J. and Figge, K.*: The representativeness of simulants in food. Vortrag anlässlich des 2. Internationalen Symposiums über Migration, Hamburg, 3. und 4. November 1976; *Food Cosmet. Toxicol.* (im Druck).

5. Koch, J. und Figge, K.: Bestimmung der Fettlässigkeit von Lebensmitteln. Teil II: Anwendung der Methode auf weitere Lebensmittel. Fette, Seife, Anstrichm. (im Druck).
6. Figge, K.: Bestimmung der insgesamt aus Bedarfsgegenständen in Nahrungsfette über tretenden Bestandteile mit Fettsimulans HB 307-¹⁴C — Arbeitsvorschrift. Deut. Lebensm. Rundschau **69**, 253—257 (1973).
Figge, K.: Bestimmung der insgesamt aus Bedarfsgegenständen in Nahrungsfette über tretenden Bestandteile mit Fettsimulans HB 307-¹⁴C — Verbesserte Arbeitsvorschrift. ib. **71**, 129—131 (1975).
Figge, K.: Determination of total migration from plastics packaging materials into edible fats using a ¹⁴C-labelled fat simulant. Food Cosmet. Toxicol. **11**, 963—974 (1973).
Figge, K.: Radiometrische Bestimmung der Globalmigration von Kunststoffbestandteilen, die auf Nahrungsfette übergehen, mit Hilfe eines ¹⁴C-markierten Fettsimulans. Bundesgesundheitsbl. **18**, 27—32 (1975).
7. Plesch, R. und Tölg, G.: Darf die Legislative die Analytik festlegen? Umwelt **3**, 183—188 (1976).
8. Koch, J.: Beiträge zur quantitativen Bestimmung von Kunststoff-Additiven in Lebensmittel simulantien, I. Mitteilung: Direkte Bestimmung im Fettsimulans HB 307 mittels UV-Spektroskopie. Deut. Lebensm. Rundschau **68**, 216—221 (1972).
Koch, J.: II. Mitteilung: Kolorimetrische Bestimmung von Antioxidantien mit Diphenylhydrazyl im Fettsimulans HB 307. ib. **68**, 401—403 (1972).
Koch, J.: III. Mitteilung: Direkte kolorimetrische Bestimmung phenolischer Antioxidantien mit Fe³⁺/2,2'-Dipyridyl im Fettsimulans HB 307. ib. **68**, 404—405 (1972).
Koch, J.: IV. Mitteilung: Direkte kolorimetrische Bestimmung von Dioctylzinn-Stabilisatoren, Na-Alkylsulfaten im Fettsimulans HB 307. ib. **70**, 209—210 (1974).
9. Figge, K., Eder, S. R. und Piater, H.: Migration von Hilfsstoffen der Kunststoffverarbeitung aus Folien in flüssige und feste Fette bzw. Simulantien, XI. Mitteilung: Ein synthetisches Triglyceridgemisch als universelles Fettsimulans. Deut. Lebensm. Rundschau **68**, 359—367 (1972).
10. Figge, K.: Determination of total migration from plastics packaging materials into edible fats using a ¹⁴C-labelled fat simulant. Food Cosmet. Toxicol. **11**, 963—974 (1973).
Figge, K. und Koch, J.: Effect of some variables on the migration of additives from plastics into edible fats. Food Cosmet. Toxicol. **11**, 975—988 (1973).
11. Figge, K.: Migration of additives from plastics films into edible oils and fat simulantien. Food Cosmet. Toxicol. **10**, 815—828 (1972).
12. vom Bruck, C. G., Eckert, W. R. und Rudolph F. B.: Migration von Vinylchlorid aus PVC-Packungen. Fette, Seifen, Anstrichm. **78**, 334—337 (1976).
13. Pfab, W. und Mücke, G.: Zur Migration ausgewählter Monomere in Lebensmittel und Simulantien. Deut. Lebensm. Rundschau **73**, 1—5 (1977).
14. Gilbert, S.: Rutgers University, New Brunswick, USA. Private Mitteilung.
15. Berens, A. R.: The solubility of vinyl chloride in poly(vinyl chloride). Angew. Makromol. Chem. **47**, 97—110 (1975).
16. Eckert, W. R.: Gaschromatographische Bestimmung von monomerem Vinylchlorid in PVC und in Simulantien. Fette, Seifen, Anstrichm. **77**, 319—323 (1975).

Dr. C. G. vom Bruck
Unilever Forschungsgesellschaft mbH
Behringstraße 154
D-2000 Hamburg 50