

A poli(vinil-klorid) (PVC)-féleségekkel szemben támasztott élelmezéségségügyi követelmények és gyors vizsgáló módszerek

SIMKOVITS GABRIELLA

Országos Élelmezés- és Táplálkozástudományi Intézet, Budapest

Érkezett: 1973. január 31.

A poli(vinil-klorid) (PVC) a legrégebben és napjainkban is a legnagyobb mennyiségben gyártott műanyagok egyike. A PVC a vinil-klorid polimerizációjával előállított, fehér porszerű anyag. A szokványos ipari polimerek átlagos molekulásúlya 50–80 ezer közötti. A PVC önmagában gyakorlati felhasználásra nem alkalmas, nehezen dolgozható fel, kis stabilitású, hő és fény hatására sósav lehasadásával bomlik. Adalékanyagok, így lágyítók, stabilizátorok, csúsztatók stb. hozzáadásával azonban igen jó fizikai és kémiai tulajdonságokkal rendelkező termék nyerhető belőle (1, 2, 3).

A PVC először lágyított formájában terjedt el, amely élelmiszeripari célokra azonban csak korlátozottan került alkalmazásra. A technológiai szempontból igen jó lágyítónak mutatkozó és ipari célra korábban használatos, ill. lágyítók szennyezéseként előforduló trikrezil-foszfát orto-izomerje okozta akut mérgezések hívták fel először a figyelmet az élelmiszerekkel, ill. a bőrrel érintkezésbe jutó műanyagtermékek esetleges toxicitására és az ellenőrzés szükségességére (4).

Intézetünkben e műanyag-féleséggel végzett korábbi vizsgálatainkról, a velük szemben támasztott legfontosabb élelmezéségségügyi követelményekről, továbbá néhány, ellenőrzésre szolgáló vizsgáló módszerről más helyen már ismertetést adtunk (5, 6, 7).

Egyes élelmiszerek csomagolásához felhasznált lágyított PVC-féleségekkel kapcsolatban szerzett kedvezőtlen tapasztalatok miatt az 1950-es évektől e műanyag típus használata háttérbe szorult.

Az 1960-as évek közepétől azonban újabb nagymértékű előretörés következett be: az élelmiszercsomagolás céljára jól bevált átlátszó, kemény PVC-féleségek, valamint a vinil-klorid különböző kopolimerjeinek bevezetésével. Így a vinil-kloridnak akrilnitril – butadién – sztirol összetételű kopolimerje nagy ütésállóságú PVC-féleséget eredményez, míg a vinilidén-kloriddal történő kopolimerizáció segítségével a korábbival szemben lényegesen kisebb mennyiségű lágyító felhasználásával a lágy PVC-hez hasonló tulajdonságú termék nyerhető. Legújabban pedig néhány élelmiszer csomagolására kimondottan alkalmas hártya vékonyságú lágy PVC-féleségeket is kialakítottak.

A rendeltetészerű felhasználás során élelmiszerekkel érintkezésbe jutó műanyagok higiénés-toxikológiai megítélésének általános alapelveit közleménysorozatunk bevezető dolgozata ismertette (8). Eszerint az egyes műanyag tí-

pusok esetében különbözőképpen a műanyag alap- és adalékanyagainak toxicitását, a késztermékből a felhasználás körülményei között való kioldhatóságukat, továbbá az élelmiszerek organoleptikus tulajdonságaira, valamint biológiai értékére gyakorolt esetleges hatásukat kell figyelembe venni.

A PVC- féleségek összetevőinek toxikológiai megítélése

A PVC-alapanyag, ellentétben más műanyagokkal (pl. a polisztirollal) monomert, ill. oligomert rendszerint nem tartalmaz. A toxikológiai problémák a késztermékek gyártásához felhasznált, általában igen nagyszámú *segéd- és adalékanyag* következtében jelentkezhetnek. A stabilizátorok, esetleges lágyítók, csúsztatók, töltő- és színezőanyagok élelmizsegeszségügyi szempontból általában nem közömbösek, és közülük egyesek döntően meghatározzák a PVC-féleségek felhasználhatósági körét.

A *lágú PVC-féleségek*, melyek 40% *lágúítót* is tartalmazhatnak, a lágúítók nagyfokú migráló készsége miatt élelmiszerekkel közvetlen érintkezésben általában nem használhatók fel. A lágúítók különösen zsír-, olaj- és alkohol-tartalmú, valamint vízmentes száraz élelmiszerekben, pl. liszt, griz könnyen oldódnak, ill. abszorbeálódnak. Kivételt képezhetnek azonban az olyan felhasználási módok, amikor az érintkező felület nagysága, az élelmiszer típusa, a rövid ideig tartó vagy alacsony hőmérsékleten való tárolás miatt csak jelentéktelen kioldódással kell számolni: pl. alkoholmentes vagy kis alkohol-tartalmú italok üvegeinek koronazár betétei esetében. Természetesen csak bizonyítottan atoxikus, általában hosszú szénláncú, mint pl. dioktilftalát, dioktiladipát, dioktilsebacát, nagy tisztaságú lágúítók használhatók fel. A hasonló típusú dibutil vagy még kisebb szénatomszámú származékok toxikusak voltak miatt alig jöhetnek számításba.

A legújabban kifejlesztett *hártú* vékonyágú lágúított PVC-féleségek, amelyek atoxikus lágúítókat tartalmaznak, egyes élelmiszer-típusok rövid időtartamú eldobó csomagolására felhasználhatók, pl. a kemény sajtok és a kenyér lágú PVC-ből készült eldobó csomagolása.

A lágú PVC-féleségek élelmizsegeszségügyi megítélésével kapcsolatban e helyen részletesebben nem kívánunk foglalkozni, mivel a lágúítók toxikológiai vonatkozásairól és vizsgálatukról korábban már beszámoltunk (5).

A lágúítottmentes vagy másnéven *kemény PVC-féleségek* éppen a zsírokkal, olajokkal szemben mutatott nagy ellenállóképességük és kiváló gázzáró és aroma megőrző tulajdonságok révén úgyszólván valamennyi élelmiszer-típus *elbobó csomagolására* alkalmasak (9, 10). Beváltak étolaj, ecet, tejtermékek, szörpök és alkoholtartalmú italok csomagolására, sőt egyes élelmiszertároló tartályok belső bevonatként is felhasználhatónak bizonyultak.

A kemény PVC-féleségekkel szemben támasztott követelményekről korábban már ugyancsak adtunk tájékoztatást (11). A legtöbb problémát ez esetben a *stabilizátorok* okozzák. A műanyagiparban egyébként kiterjedten használt, nagy szénatomszámú zsírsavak fémsói közül a *Pb-, Cd- és Ba-szappanok* élelmiszeripari célokra szolgáló PVC gyártásához nem használhatók fel. Ezek a vegyületek önmagukban ugyan nem toxikusak, azonban a PVC-ben a stabilizálási folyamat során toxikus kloridokká alakulnak, amelyek azután könnyen beoldódnak az élelmiszerekbe.

Egyes bázikus Pb-vegyületek felhasználása kizárólag ivóvízvezetékek céljára szolgáló PVC-ben, és csakis az ólom kioldhatóságának határértékéhez kötve engedhető meg (12).

Az említettekhez hasonló típusú *Ca-, (Mg), Zn-tartalmú* stabilizátorok, rendszerint *sztearátok, oktátok* stb., továbbá egyes *epoxidált növényi olajok*

1–2%-nyi mennyiségben élelmezésegészségügyi szempontból nem jelennek veszélyt (13).

A kemény PVC-féleségekben üvegszerű átlátszóságot biztosító, újabban egyre szélesebb körben használt *szerves ön-stabilizátorokkal* szemben ugyancsak bizonyos megkötések szükségesek. Éppen ez kívánja meg, hogy ezzel a stabilizátor-típussal részletesebben foglalkozunk és ennek kapcsán mutassunk be néhány toxikológiai problémát.

A PVC stabilizálására technológiai szempontból alkalmas, négyvegyértékű ön dialkil-származékai között ui. számos toxikus vegyület van. Ennek tulajdonítható, hogy az ön-stabilizátorok alkalmazásával kapcsolatban a különböző országok egészségügyi szerveinek álláspontja még ma sem egységes.

Az R_2SnX_2 általános képletű dialkil-ön vegyületek toxicitását döntően az alkil-láncok szénatomszáma határozza meg. Az anion jellegű X-csoport a toxicitást általában alig befolyásolja.

Barnes és Stoner, valamint *Klimmer és Nebel* (14, 15) patkányokon végzett akut per os toxicitási kísérletei szerint – amint azt az 1. táblázat adatai szemléltetik – a dialkil-ön vegyületek mérgező hatása az alkil-lánc szénatomszámának növekedésével csökken.

A szubakut toxicitási kísérletek során az alacsony szénatomszámú vegyületek per os adagolásakor a kísérleti állatokon testsúly csökkenést, a máj- és az epeutak károsodását figyelték meg.

Ezzel szemben a di-n-oktil-ön-származékok egereken, tengeri malacokon és nyulakon végzett hasonló kísérletek szerint csak csekély toxicitásúnak bizonyultak. Ezeket az eredményeket más kutatók, így *Aldridge* (16) kísérletei is megerősítették és megállapították, hogy a tio-származékok valamivel toxikusabbak, mint a megfelelő, de kén-atomot nem tartalmazó vegyületek, azonban technológiai szempontból az előbbieket alkalmasabbnak bizonyultak. A di-n-oktil-öntioglikolsav-észter típusú vegyületek élelmezésegészségügyi és technológiai szempontból egyaránt megfelelőek az élelmiszeripari PVC gyártásához.

Az ön-stabilizátoroknál a problémát a kisebb szénatomszámú, dialkil- és trialkil-ön szennyeződések jelenléte okozhatja. A trialkil-ön-származékok mindenkor toxikusabbak a megfelelő dialkil-önknél. Elsősorban a központi idegrendszerre hatnak és bénulásos megbetegedést idézhetnek elő. Ezért az élelmiszerekkel érintkezésben felhasználásra kerülő PVC gyártásához csak nagy tisztaságú di-n-oktil-ön-származékok használhatók fel. A tisztasági követelményeket néhány állam, így pl. az NSZK (17) és az USA (18) egészségügyi előírásai külön rögzítik.

A részben *csúsztató*ként, részben stabilizátorként bedolgozott epoxidált növényi olajok, zsírsavak és zsíralkoholok az ön-stabilizátorok kioldódását elő-

1. táblázat

Dialkil-ön-vegyületek per os toxicitása

ön-vegyület	LD ₅₀ , mg/kg
dietyl-ön-	100
dibutyl-ön-	800–900
dibutyl-ön-S-	500–600
dioktil-ön-	3000–6000
dioktil-ön-S-	1900–2000

segíthetik, ezért ezek mennyiségét egészségügyi megfontolások alapján korlátozni kellett: az ön-stabilizátorok legfeljebb 1,5%-ban, az említett csúsztatók pedig egyidejűleg max. 1%-ban használhatók fel. Ezek a megkötések a később tárgyalásra kerülő éter-extrakt határértékekben is kifejezést nyernek. Ennél nagyobb mennyiségben való alkalmazásuk a kioldhatóság fokozódása miatt íz és szag problémák kialakulását is előidézheti. Ezen kedvezőtlen organoleptikus hatások lehetősége miatt váltak szükségessé bizonyos korlátozások a szerves-ön-stabilizátor tartalmú PVC-féleségek felhasználhatósági területén: pl. teje, valamint malátás és szénsavas italok csomagolására általában nem használhatók fel (18).

Mindebből az is kitűnik, hogy az érzékszervi hatások ellenőrzése a kész műanyagtermék megítélésénél ez esetben sem nélkülözhető.

A műanyagokhoz, főleg esztétikai szempontból alkalmazott *színezékek és pigmentek* összetételére vonatkozóan, eltekintve pl. a francia rendeletről (19), előírásokat (pl. pozitív lista) általában nem igen tettek. Az általános követelmények ez idő szerint az, hogy a kész műanyagtermékből a felhasznált színezőanyag és szennyeződései ne oldódjanak az ételmyszerbe, ill. az ételmyszerutánzó, modell-oldatokba.

A különböző összetételű *UV-abszorbensek* (floureszcenciás tulajdonságúak) tapasztalataink szerint csaknem minden esetben kioldódnak a PVC-ből, ezért jelenlétüket ételmezeégszégügyi szempontból nem tarthatjuk kívánatosnak.

A *töltőanyagok*, melyek rendszerint nehezen oldódó, atoxikus szervesetlen vegyületek, ételmezeégszégügyi szempontból általában nem jelentenek problémát.

A PVC feldolgozásából adódó toxikológiai-higiénés problémák

A műanyagok feldolgozásának paraméterei, különösen a hőmérséklet nagymértékben befolyásolják a késztermék fizikai és kémiai tulajdonságait.

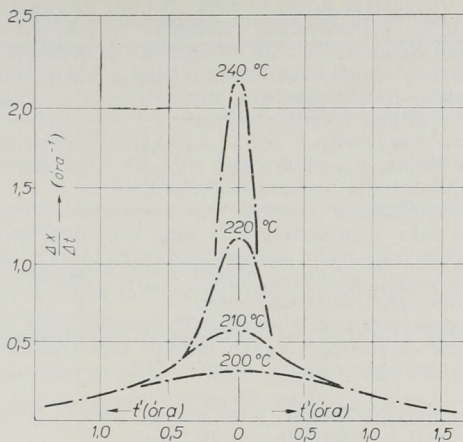
A megfelelő adalékanyagokat tartalmazó PVC-por vagy -granulátum 150 °C felett olvad meg. Ebből az olvadékból az üreges testeket, pl. palackokat, flakonokat fúvással, míg a lemezeket és a fóliákat *kalanderezéssel* állítják elő (20).

A feldolgozáshoz szükséges hőmérsékleten, bár igen rövid (1–2 perc) ideig tartó műveletről van szó, a PVC számottevő *bomlása* következhet be. Minél magasabb a feldolgozás hőmérséklete, a makromolekulák annál fokozottabb degradációjával kell számolni. E folyamat első lépése a dehidroklórozás, melynek során további oxidációra hajlamos konjugált kettős kötések alakulnak ki, majd különböző mólsúlyú oligomerek keletkezhetnek. 200 °C felett a bomlás már igen nagymértékű, amint azt az 1. ábra is szemlélteti.

A bomlást színváltozás – rendszerint sárgulás vagy barnulás – kíséri (22). A keletkező, különböző molekulásúlyú oligomerek feltehetően nem atoxikusak, mint a makromolekulák, bár erről közelebbi adataink nincsenek. Kioldásukkal mindenesetre számolni kell. A stabilizátorok a hőbomlást többé-kevésbé ellensúlyozzák. Az ön-stabilizátorok e tekintetben is igen előnyösek, u. i. egyesek alkalmazásánál még 200 °C-os hőmérsékleten sem bomlik ill. színeződik el a PVC.

A megfelelő tisztaságú gyártási hulladék megőrlés (esetleg granulálás) után rendszerint visszakerül a gyártásba. Mivel ez a többszöri hőhatás fokozottabb bomlással (elszíneződéssel) járhat, legfeljebb 30%-os bekeverés engedhető meg.

A feldolgozás kapacitásának növelése képlékenyebb, magasabb hőmérsékletű PVC-olvadék alkalmazását tette szükségessé, ez esetben viszont a hőhatás rövidebb időtartamú.



1. ábra. A PVC bomlásának sebessége az idő függvényében (21)

x = bomlástermék mennyisége

t = idő

$\frac{\Delta x}{\Delta t}$ = a bomlás sebessége

A PVC-palackokat az élelmiszerfeldolgozó üzemekben legtöbbször helyileg állítják elő. A magas hőmérsékleten történő fűvás steril flakonokat biztosít. A flakonok töltése azonnal vagy megfelelő tisztaságú, ún. silókban viszonylag rövid ideig tartó tárolás után történik, így higiénés szempontból nem merül fel probléma. Egyébként ezek egyszerű, eldobó csomagolások.

A kemény PVC-vel bevont tartályok esetében azonban az élelmiszerekkel huzamos ideig tartó, ismételt érintkezés miatt mikrobiológiai szennyeződéssel is kell számolni. Egyes adalékanyagok, mint pl. sztearátok és különböző csúsztatók önmagukban, és a PVC-ben is egyes mikroorganizmusok táptalajául szolgálhatnak (23, 24). A zsírok és olajok emellett beoldódnak a PVC-be és onnan tisztítószerekkel sem távolíthatók el tökéletesen. Ez ugyancsak hozzájárul a mikrobiológiai szennyeződés veszélyéhez. Ezért a PVC-bevonatos tartályok zsír- és olaj-tartalmú élelmiszerek tárolására ill. szállítására higiénés szempontból nem alkalmasak.

A késztermékből kioldható anyagok

Az élelmezésegészségügyi megítéléshez a felhasználás körülményei között kioldódó anyagokat minőségi és mennyiségi szempontból is ismerni kell (8).

Az e célra szolgáló vizsgálo módszerek kialakítása a külföldi szakirodalomban leírtak figyelembevételével történt. Ezt követően egészségügyi megfontolások és nagyszámú összehasonlító vizsgálat eredménye alapján dolgoztuk ki az egyes modell-oldatokban kioldódó anyagok még megengedhető mennyiségének időleges határértékeit.

Az extrakciós vizsgálatok közül az *éteres* extrakt meghatározását a kemény PVC-féleségek esetében kiemelkedően fontosnak ítéljük. Ez nemcsak a nagy zsír- és olaj-tartalmú élelmiszerek oldó hatásának tanulmányozásához alkalmas, hanem a kioldott mennyiségből következtetni lehet a felhasznált adalékanyagok, elsősorban csúsztatók, bomlástermékek mennyiségére és a kivonat további, minőségi vizsgálatok céljára is felhasználható.

A *hexán* jobban megközelíti a zsírok oldó hatását, ezért zsír vagy olaj-tartalmú élelmiszerek csomagolására szolgáló PVC-féleségek élelmezésegészségügyi megítéléshez a hexán-extrakt ismerete különösen fontos.

Az általános megítéléshez a *savas* (pl. 5%-os ecetsav) és *alkoholos* (pl. 30%-os) modell-oldatokban való kioldhatóságot is meg kell határozni; a felhasználás körülményeitől függően esetenként változó koncentrációjú (2–20%-os ecetsavas, ill. 5–96%-os alkoholos), és hőmérsékletű (–5 – +40 °C) oldatokban való kioldódás mértékének ismerete is szükséges.

A *kioldott anyagok elemzése*, elsősorban a stabilizátorok azonosítása, ill. a nem engedélyezett és esetleges egyéb toxikus szennyeződések (pl. mérgező fémek) kimutatása az egészségügyi megítélésnek ugyancsak elengedhetetlen követelménye.

Vizsgálataink tanúsága szerint, mint azt az alábbi, 2. táblázat mutatja, meglehetősen nagy volt a kifogásolt minták száma.

A minták túlnyomó részét eldobó csomagolások képezték, csupán 5%-a volt tartálybevonat vagy csővezeték. Megjegyezzük, hogy a hazai ön-stabilizátoros PVC-minták kb. fele kísérleti gyártásból származott.

A kifogásolás oka elsősorban határérték feletti kioldódás, nem engedélyezett stabilizátor alkalmazása, valamint színezék kioldódása volt.

Általános élelmezésegészségügyi követelmények és vizsgálatok

A kemény PVC-féleségekkel szemben támasztható, kémiai toxikológiai vizsgálatokkal ellenőrizhető általános egészségügyi követelményeket a következőkben foglalhatjuk össze:

1. Nem tartalmazhatnak mérgező fém-, főképp Cd-, Pb- vagy Ba-tartalmú stabilizátorokat.

2. A szerves ön-stabilizátorok közül csak a nagy tisztaságú di-n-oktil-ön-származékok használhatók fel.

3. A késztermék esetleges színezőanyaga sem szerves, sem szerves oldószerekben nem oldódhat ki.

2. táblázat

1969/72-es kemény PVC vizsgálatok eredményei

A PVC		A minták száma	
eredete	típusa	vizsgált	kifogásolt
külföldi	Ca-Zn stabilizátoros Sn-stabilizátoros	16	8
		22	16
hazai	Ca-Zn stabilizátoros Sn-stabilizátoros összesen:	11	3
		22	6
		71	33

Kemény PVC-féleségek extraktjainak határértéke

PVC-típus	Etiléter	Modell-oldatok		
		n-hexán	5%-os ecetsav	30 %-os alkohol
Ca-Zn stabilizátoros	2,0	0,05	0,05	0,05
Sn-stabilizátoros	1,0			

4. Az élelmiszerutánzó, modell-oldatokban – szobahőmérsékleten, 24 óra alatt – kioldható anyagok (extraktok) nem haladhatják meg a 3. táblázatban feltüntetett határértékeket.

A vizsgáló módszereket a következő fejezetben, szabványszerű leírásban ismertetjük.

A VIZSGÁLÓ MÓDSZEREK LEÍRÁSA

I. Extrakciós vizsgálatok

Szükséges vegyszerek: dietiléter a. lt., peroxid- és vízmentes, n-hexán a. lt., etilalkohol a. lt., 30, 50 és 96%-os vizes oldatok, ecetsav a. lt., 5, 10, 20%-os vizes oldatok.

A vizsgálat menete. A kb. 1 cm² nagyságúra felaprított átlagminta táramérlegesen lemért 10 g-ját 200 cm³-es jódszámlombikban 100 cm³ extrahálószerrel leöntjük, szobahőmérsékleten állni hagyjuk, időnként összerázzuk. Az etiléter és a hexán esetében az extrahálási idő 24 óra, a savas ill. etilalkoholos vizes oldatok és a 96%-os alkohol esetében 72 óra.

A megadott idő leteltével az extraktokat redősszűrőn át, analitikai mérlegesen előzetesen lemért bepárlósészébe szűrjük, az extrahálószerrel utána mossuk, majd a szűrletet szárazra pároljuk: az éter és hexán elpárologtatását szobahőmérsékleten fülke alatt, a vizes oldatokét pedig vízfürdőn végezzük. A bepárlósészét azután CaCl₂-os exsikkátorba helyezzük, majd kihülés után, 2 óra elteltével visszaméréssel határozzuk meg mennyiségét és az eredeti műanyagra számított súlyszázalékban adjuk meg:

$$\text{extrakt } \% = \frac{\text{extrakt-maradék súlya g-ban} \cdot 100}{\text{a bemért minta súlya g-ban}}$$

II. Színezék- és optikai fehéritő kioldhatósága

Az extraktokat szűrés után szemrevételezzük. Színes termékek vizsgálatánál az extraktok színezéket még nyomokban sem tartalmazhatnak. Az optikai fehéritő kioldódása esetén az extraktok kékes, lilás színűek és UV-fényben kékesen fluoreszkálnak.

III. Fémstabilizátorok kimutatása

1. Szerves ón-stabilizátorok kimutatása

(Elővizsgálat)

Szükséges vegyszerek: acetón a. lt., pirokatechin ibolya a. lt., telített acetonos oldat.

A vizsgálati mód. Az etetés extrakt maradekat 2 cm^3 acetonban oldjuk, majd az oldat $0,5 \text{ cm}^3$ -éhez 2–3 csepp pirokatechin ibolya oldatot cseppentünk. Kék vagy vöröses ibolya szín megjelenése dialkil-ón vegyület jelenlétére utal. Pozitív színreakció esetében az azonosítást a következők szerint végezzük el.

(Azonosítás) (25)

Szükséges vegyszerek: izo-oktán a.l.t., di-izo-propiléter a.l.t., jégcet a. l.t., bróm a.l.t., difenilkarbazon a. l.t., metanol a.l.t., kloroform a.l.t., Szilikagél G (Merck)

Standard oldatok: 1 mg/cm^3 koncentrációjú di-n-oktil-ón-származék, di-butil-ón-származék, trioktil-ón-származék

kloroformos oldatban.

Futtatószer: izooktán + di-izo-propiléter + jégcet (40 + 1,5 + 4) elegye

Előhívó: difenilkarbazonnal telített 50%-os vizes metanol.

A vizsgálat menete: A szokásos módon elkészített, $120 \text{ }^\circ\text{C}$ -on 30 percig aktívált Szilikagél G vékonyrétegre az elővizsgálatban ismertetett acetonos oldatból mikropipettával 5–10 μl -t, valamint hasonló mennyiségű standard-oldatrészleteket viszünk fel. A kromatogramot a futtatószerben kifejlesztjük (kb. 2 óra), majd szobalevegőn történt szárítás után 10 percig bróm-gőzt tartalmazó üvegkádban aktiváljuk (a trialkil-ón-származékok csak dialkil-származékká oxidálva jelennek meg az előhíváskor). Az előhívóval való bepermetezés után bíbor színű foltok jelzik az ón-stabilizátorok helyét. Az R_f -értékek a következők:

dibutil-ón-származék	0,23
dioktil-ón-származék	0,27
trioktil-ón-származék	0,76

Kimutatási határ $1 \mu\text{g}$ szerves ón-vegyület.

2. Zn-, Pb- és Cd-tartalmú stabilizátorok azonosítása (26).

Szükséges vegyszerek

ditizon a. l.t., kloroform a. l.t., benzol a. l.t. Szilikagél G (Merck)

Standard oldatok: az egyes fémekre számított, $0,1 \text{ mg/cm}^3$ -es fémditizonát törzsoldatokat készítünk a következő módon:
Porcelán mozsárban finomra elporított

cinkacetátból ($\text{Zn}/\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0,0168 g-ot,
kadmiumacetátból ($\text{Cd}/\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	0,0124 g-ot,
ólomacetátból ($\text{Pb}/\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	0,0085 g-ot

külön-külön főzőpohárba mérünk, és frissen készített kb. 0,05%-os kloroformos ditizon-oldat $7-8 \text{ cm}^3$ -es részleteinek hozzáadásával fokozatosan feloldunk; amikor a ditizonos oldat a keletkező fémditizonátoktól piros színűvé válik, az oldatot dekantáljuk, majd az oldást újabb $7-8 \text{ cm}^3$ ditizon-oldat hozzáadásával 4–5-ször megismételjük. Az oldódás kezdetben gyors, később azonban lassú, a végfázisban az oldást 1:5 arányban kloroformmal hígított ditizonoldattal folytatjuk, amíg az összes fémion a ditizonnal komplexbe megy át. A nyert fémditizonát-oldatot 50 cm^3 -es normál lombikba visszük, és kloroformmal jelig töltjük. (Ha az oldáshoz 50 cm^3 -nél több ditizon-oldatot használtunk fel, akkor a normál lombikba való töltés előtt a felesleges oldószert vízfürdőn elpárologtatjuk. A törzsoldatok fénytől védve hosszú ideig eltarthatók.)

A vizsgálat menete

A PVC-minta felaprózott átlagmintájából 10 g-ot 100 cm³ 20%-os ecetsav oldattal 30 percig visszafolyós hűtővel ellátott 250 cm³-es gömblombikban forralunk. Ezután az oldatot leszűrjük, és a szűrletet vízfürdön szárazra pároljuk. A maradékot 0,05%-os kloroformos ditizon-részletekkel feloldjuk (a standard-oldatoknál leírtak szerint), osztozt kémcsőbe vesszük és a térfogatot kloroformmal 2 cm³-re kiegészítjük. Az így nyert oldatból a szokásos módon elkészített Szilikagél G vékonyréteg lapra mikropipettával 2–10 μl-t, majd hasonló mennyiségű standard-oldatrészleteket viszünk fel. A kromatogramot benzolban fejlesztjük ki. Előhívó nem szükséges, mert a fémditizonát-komplexek piros-lila színe a futtatás alatt is jól látható. Futtatás után a foltokat fél órán belül értékelni kell, mert a fémkomplexek színe eltűnik (oxidáció).

Az R_f-értékek a következők:

Zn-ditizonát	0,70
Pb-ditizonát	0,43
Cd-ditizonát	0,18

Kimutatási határ 0,1 μg fémion.

2. Ba-stabilizátor kimutatása (27)

Szerves Sn-, Zn-, Pb- és Cd-stabilizátor távollétében Ba-stabilizátor jelenlétére vizsgálunk.

Szükséges vegyszer: Na-rodizonát a. lt.

A vizsgálat menete. A III. 2. pontban leírtak szerint nyert 20%-os ecetsavas extrakt maradékát 0,2 cm³ 5%-os ecetsavban feloldjuk, majd pipettával kis részletekben szűrőpapírra vesszük fel. A folt teljes megszáradása után frissen készített 0,05%-os Na-rodizonát vizes oldatával bepermetezzük. Liláspiros szín megjelenése Ba²⁺-ion jelenlétére utal.

Kimutatási határ: 0,5 μg Ba²⁺-ion.

IV. Lágyítók azonosítása (6)

Szükséges vegyszerek dietiléter a. lt., petroléter a. lt., fp. 40–70 °C, jégecet a. lt., elemi jód a. lt., Szilikagél G (Merck).

Standard oldatok: 10 mg/cm³ koncentrációjú dietiléteres oldatok:

dietilftalát
dibutilftalát
dioktilftalát
dibutylsebacát
dioktylsebacát
trikrezilfoszfát

Futtatószer: petroléter + éter + jégecet 90 + 10 + 1 elegye

Előhívó: jódgőz

A vizsgálat menete. A lágyított PVC I. pontban leírtak szerint nyert éter-extraktjának maradékából 0,5 g-ot 25 cm³ dietiléterben oldunk és a szokásos módon elkészített Szilikagél G vékonyrétegre 5–10 μl-es, valamint hasonló mennyiségű lágyító standard-oldatrészleteket viszünk fel, majd a kromatogramot a futtatószerben kifejlesztjük (kb. 1 óra). A vékonyréteges lemezt levegőn történő száradása után jód-gőzt tartalmazó üvegláda helyezzük. A lágyítók sárga vagy barna foltok alakjában válnak láthatóvá.

- (1) Csűrös Z.: *Műanyagok*, Tankönyvkiadó, Budapest, 1956, 416–420 old.
- (2) Kovács L.: *Nagy molekulájú szerves anyagok*. Tankönyvkiadó, Budapest, 1968, 92 old.
- (3) Kovács L.: *Műanyagok Zsebkönyv*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1964, 132 old.
- (4) Kádarné, Pauncz J.: *Népegészségügy* 3, 76, 1956.
- (5) Tarján R. – Nagy F.: *Csomagolástechnika* 7, 108, 1962.
- (6) Cielešzky V. – Nagy F.: *Anyagmozgatás, Csomagolás* 11, 11, 1966.
- (7) Nagy F.: *Acta Chimica* 26, 481. 1961. *Z. U. L.* 126, 282, 1965.
- (8) Cielešzky V.: Az élelmiszerekkel érintkező műanyagok toxikológiai-kémiai vizsgálatának és megítélésének irányelvei. ÉVIKE, nymás alatt.
- (9) Telegdy Kovács L. – Szilasné, Kelemen M.: *Élelmiszerek burkoló csomagolása*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1962, 42 és 198–1207 old.
- (10) Macskássy H.: *Csomagolástechnika* 3, 96, 1958.
- (11) Cielešzky V. – Simkovits G.: A kemény PVC-félességek élelmiszeripari alkalmazásának élelmezésegészségügyi kérdései, KÉKI Kollokvium, 1970. jún. 12.
- (12) *Bundesgesundheit* 11. Mitt. 5, 242 1962.
- (13) Lefaux, M. R.: *Műanyagok Kémiaja és Toxikológiája*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1970, 361. old.
- (14) Barkes, J. M. – H. S. Stoner: *British Journal of Industrial Medicine* 15, 15, 1958.
- (15) Klimmer, O. R. – L. U. Nebel: *Arzneimittel Forschung* 10, 44, 1960.
- (16) Lefaux, M. R.: mint fent, 367. old.
- (17) *Bundesgesundheit* 61. Mitt. 13, 337 1970.
- (18) Code of Federal Regulation (FDA) 21/1. 121, § 121 2602, 1969.
- (19) Lefaux, M. R.: mint fent, 419. old.
- (20) Thurzó Gy.: *Polivinilklorid*, Tankönyvkiadó, Budapest, 1969, 63–68. old.
- (21) Juhász, K.: *Polimerek degradálása és stabilítása*, Tankönyvkiadó, Budapest, 1964 I. kötet 175. old.
- (22) Juhász, K.: mint fent, I. kötet 156. old.
- (23) Nagy F.: *Csomagolástechnika* 3, 96, 1958.
- (24) Juhász K.: mint fent, II. kötet 128. old.
- (25) Helberg, D.: *D. L. R.* 62, 178, 1966.
- (26) Stahl, E.: *Thin-Layer Chromatography*, Springer Verlag, Berlin, 1969, 884 old.
- (27) Mázor L.: *Analitikai Zsebkönyv*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1960, 152 old.

ТРЕБОВАНИЯ ГИГИЕНЬ ПИТАНИЯ ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫХ К РАЗНЫМ ВИДАМ ПОЛИ – ХЛОРИДА (PVC) И ВЫСТРЫЕ МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Г. Шинковитш

Автор в статье определяет круг применения разных видов поли-винил-хлорида в пищевой промышленности. Систематически занимается важными компонентами поли-винил-хлорида извлекаемых в продуктах питания токсикологическими проблемами добавочных веществ (смягчителей, стабилизаторов, веществ сдвига и т. д.) с особым вниманием на стабилизаторы органического олова. Ознакомляет требования Гигиены питания предъявляемых к твердым поли-винил-хлоридам и пределам величин экстрактов играющих важную роль при их обезвреживания. Занимается также и некоторыми проблемами гигиены переработки, а в конце перечисляет методы испытания.

AN POLY(VINYL-CHLORID) (PVC)-SORTEN GESTELLTE LEBENS- MITTELHYGIENISCHE FORDERUNGEN UND ZUR UNTERSUCHUNG GEEIGNETE SCHNELLMETHODEN

G. Simkovits

Die Arbeit beschreibt den Anwendungsbereich der PVC-Sorten in der Lebensmittelindustrie. Es werden die toxikologischen Probleme der aus den Lebensmitteln herauslösbaren wichtigsten PVC-Komponenten, Zusatzstoffen, (Weichmittel, Stabilisatoren, Gleitmittel usw.) besprochen, mit besonderer Rücksicht auf organische Zinn-Stabilisatoren. Es werden die an die harten PVC-Sorten gestellten lebensmittelhygienischen Forderungen bekanntgegeben, sowie auch Grenzwerte von den bei der Beurteilung eine wichtige Rolle spielenden Extrakten. Weiterhin werden noch einige, der Aufarbeitung entstammende hygienische Probleme besprochen, sowie einige Untersuchungsmethoden.

FOOD HYGIENIC REQUIREMENTS IN RESPECT TO POLYVINYL CHLORIDE (PVC) VARIETIES AND RAPID METHODS OF THEIR INVESTIGATION

G. Simkovits

Subsequent to a survey of the fields of applicability of PVC varieties in the food industry, the toxicological problems of the most important PVC components and additives (such as plasticizers, stabilizers, sliding agents etc.) extractable from foods, with particular respect to organic tin stabilizers. The food hygienic requirements in respect to hard PVC varieties and the limit values of extracts of importance from the aspect of the evaluation of such varieties are discussed. Some hygienic problems connected with their processing are treated and certain methods of investigation are described.

SUR LES EXIGENCES ENVERS LES ESPÈCES DE CHLORURES POLY- VINYLIQUES ET DES MÉTHODES RAPIDES D'ANALYSE RELATIVES

G. Simkovits

La communication traite du domaine d'application des espèces de chlorures polyvinyliques (PVC) dans l'industrie alimentaire. L'auteur passe en revue les problèmes toxicologiques des composants principaux du PVC ainsi que des additifs qui peuvent passer dans les denrées en considérant en particulier les stabilisateurs organiques à teneur en étain. On décrit les exigences d'hygiène alimentaire à l'égard des espèces de PVC dur ainsi que les valeurs limites des extraits qui jouent un rôle important dans leur appréciation. On s'occupe également de quelques problèmes hygiéniques qui se présentent lors du travail de ces matières et, enfin, on donne la description des méthodes d'analyse.