

from: *from: ...*

2145

M.A.

PVC  
file

JAN 16 1978

No. 1695 (PA)

Price: £5.00

(Pack. Abstr.)

vom Bruck, C.G.. Eckert, W.R.. and  
Rudolph, F.B.

MIGRATION OF VINYL CHLORIDE FROM  
PVC PACKS

Fette Seifen Anstrichmittel, vol. 78,  
No. 8, 1976, pp. 334 - 337

RSV 0016199

Pira Translation No. 1695 (PK)

(Pack. Abstr.)

Price: £5.00

vom Bruck, C.G., Eckert, W.R., and Rudolph, F.B.

MIGRATION OF VINYL CHLORIDE FROM PVC PACKS

Fette Seifen Anstrichmittel, vol. 78, No. 8,  
1976, pp. 334 - 337

Damage to the health of workers who had spent many years in PVC-polymerisation plant, led to PVC gaining increasing publicity in respect of its use for packs. There is scarcely any doubt today that vinyl chloride can damage the health of people when it is breathed in with air over many years at high concentrations; in individual cases a particular form of liver cancer has also been observed.

Now toxicity is not a material property in itself. A toxic effect occurs only when a material with special properties is added to an organism in a certain concentration over a certain period. Only when a material can exert an effect for a sufficiently long period in a sufficiently high concentration, is the organism harmed. If this concentration is not reached within a specific period, there will be no damage. This is also true for VC.

As we know today, packs of PVC also contain monomer vinyl chloride, even if generally in only very small quantities. At normal pressure VC boils at  $-14^{\circ}\text{C}$ . It was therefore assumed, earlier, that VC would completely escape at the high processing temperatures of PVC of  $180^{\circ} - 220^{\circ}\text{C}$ . However small quantities can be detected in the PVC with sufficiently sensitive methods. It was feared that these small quantities of VC might harm the consumer when they enter the foodstuff. Therefore we have tested the migration of VC from PVC and made a few theoretical observations on the mechanism of migration.

For the investigation of PVC- products a PVC sample is dissolved in dimethylacetamide in a closed container. According to H. Puschmann (1) the VC is determined by gas chromatography in gas samples which are removed from the headspace above the solution after 30 minutes at  $50^{\circ}\text{C}$ . Ether is used as an internal standard.

RSV 0016200

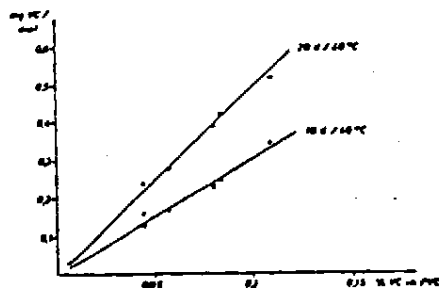
With this method it is possible to detect 0.00001% ( $\Delta 0.1\text{mg/kg}$ ) VC in PVC and 0.000001% ( $\Delta 0.01\text{mg/kg}$ ) VC in HB 307 test fat (this is supplied with constantly uniform composition by: NATEC-Gesellschaft für naturwissenschaftlich-technische Dienste mbH, Behringstr. 154, 2000 Hamburg 50) (2). For the following investigations the synthetic HB 307 test fat was used since it is particularly pure and therefore no troublesome substances need be anticipated in the course of the investigation.

In order to get some impression of the mobility of the VC in PVC, the emission of VC from deep-drawn PVC containers was first determined: these were hung up individually in the laboratory at room temperature (Table 1). After 35 days the VC-content of one PVC lid fell from 0.006% originally to 0.002%, in another from 0.0017% to 0.0006%. With individual storage, therefore, as much as one half to one third of the VC is lost in a period of about a month.

Table 1: VC losses of PVC deep-drawn products; individual storage at room temperature

|             | Wall thickness<br>( $\mu\text{m}$ ) | VC content in % |               |
|-------------|-------------------------------------|-----------------|---------------|
|             |                                     | Initially       | after 35 days |
| Lid 1       | 150                                 | 0.006           | 0.002         |
| Lid 2       | 150                                 | 0.0017          | 0.0006        |
| Container 1 | 250 - 300                           | 0.002           | 0.001         |
| Container 2 | 250 - 200                           | 0.004           | 0.002         |

In addition the migration of VC from PVC films with different VC contents was investigated. Figure 1 shows the migration of VC from PVC in the HB 307 test fat under standard conditions.



RSV 0016201

Figure 1: Migration of VC from PVC in HB 307 test fat

It can be seen that, both after 10 and 20 days of storage there is a linear relationship between the initial VC content in the PVC and the migrated quantity of VC up to VC contents of somewhat more than 0.1%. This linearity is explained by the Fick diffusion theory. This argues that the structure of the PVC is not harmed by these small quantities of VC i.e. up to 0.1% VC does not have any plasticizing effect on PVC. On the other hand the migration must rise disproportionately with an increasing VC-content in the PVC. At present no data can be supplied about concentrations below 0.005% in PVC.

Table 2

Comparison of the migration of VC in triglyceride;  
conditions: 40°C over 10 and 20 days respectively,  
PVC with 0.035% VC initial value, thickness 160  $\mu\text{m}$

| Triglyceride                                      | Migration<br>after 10 days<br>(mg/dm <sup>2</sup> ) | Migration<br>after 20 days<br>(mg/dm <sup>2</sup> ) | VC-content<br>of the PVC after<br>20 days (%) |
|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| HB 307                                            | 0.15                                                | 0.17                                                | 0.020                                         |
| Sunflower oil                                     | 0.14                                                | 0.17                                                | 0.021                                         |
| Emulsion of<br>80% sunflower oil<br>and 20% water | 0.15                                                | 0.24                                                | 0.018                                         |

As Table 2 shows, the HB 307 test fat behaves in a manner similar to that of natural sunflower oil and an emulsion produced from such an oil of 20% water in 80% sunflower oil. After 10 days at 40°C approximately equal quantities of VC have migrated in all three contact media. After 20 days at 40°C the VC content of the emulsion is possibly somewhat higher; the difference has not, however, been proved statistically. Once again the VC content of the PVC has fallen significantly.

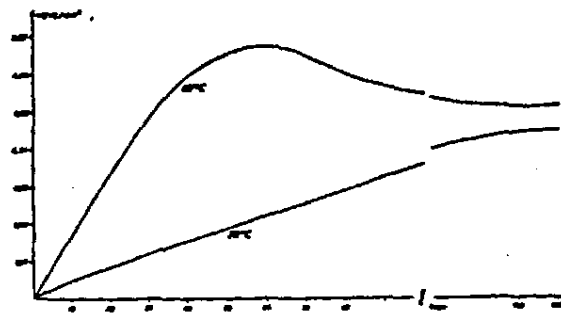


Figure 2: Migration of VC in HB 307 (Initial value: 0.006% VC in PVC)

In addition the progression in time of the migration of VC from PVC into HB 307 (Figure 2) was extensively investigated. The experiment ran for 160 days at temperatures of 40°C and 20°C respectively. A temperature of 40°C was chosen in order to accelerate migration, one of 20°C to simulate, approximately, behaviour at room temperature. At 20°C there is, up to about 100 days, a linear increase of the VC in HB 307; at 160 days the increase has been significantly reduced. The result at 40°C is more interesting. Here a clear maximum is reached after about 50 to 60 days; subsequently the VC-content of the HB 307 falls slowly which is also to be anticipated in accordance with the theory discussed in the following. After 160 days at 40°C the VC-content of the PVC fell from 0.006% originally to below 0.0001%. The appearance of a maximum means that VC must have migrated back from the HB 307 through the PVC into the outer atmosphere. Because of its volatility the VC thus represents an interesting special case of migration from packs into their contents.

By means of the Fick formulation of the diffusion theory the distribution of the VC in PVC and in fat was calculated as a function of the depth of penetration and the time. As simplest approximation it was assumed that the PVC is in contact with air on both sides (Figure 3, left-hand side - see, for example, J. Crank, The Mathematics of diffusion, Oxford University Press, London, 1967). The ordinate gives the VC concentration, the abscissa the distance from the film surface. At the start one obtains, in theory, an exact rectangular curve since the initial

concentration was assumed to be constant. As more VC is lost, the curves become flatter and flatter. The basis of the calculation is the well-known diffusion equation:

$$D_{pvc} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial c}{\partial t} = 0$$

which describes the concentration  $c$  of the VC in the PVC as a function of location  $x$  and time  $t$ :  $D_{pvc}$  is the coefficient of diffusion of the VC in PVC, which changes with the experimental temperature.

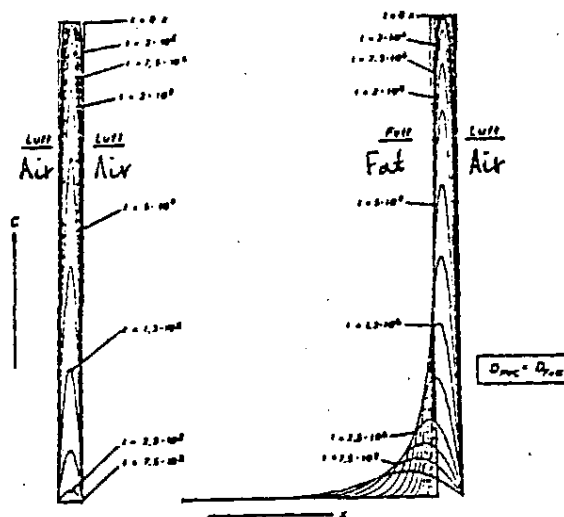


Figure 3: Dependence of the VC concentration  $c$  on the depth of penetration  $x$  at different periods  $t$ .

Conditions become somewhat more complicated when there is air on one side of the film but HB 307 test fat of specific thickness on the other side (Figure 3, right-hand side). It is assumed that on the one side of the air the VC-concentration is practically always kept at zero. On the other side the concentration

of VC in the fat increases gradually. It was assumed here that the coefficients of diffusion in HB 307 and PVC are of the same magnitude which at least gives the anticipated VC-concentration in the fat. Figure 4 shows the spatial progression of the VC-concentration under the other extreme, the assumption of an infinitely large coefficient of diffusion of the VC in the fat. In the case of liquid fat, for example, this case occurs with convection. It can clearly be seen that, after a certain period, there will be rediffusion of the VC from the HB 307 into the PVC and subsequently outwards.

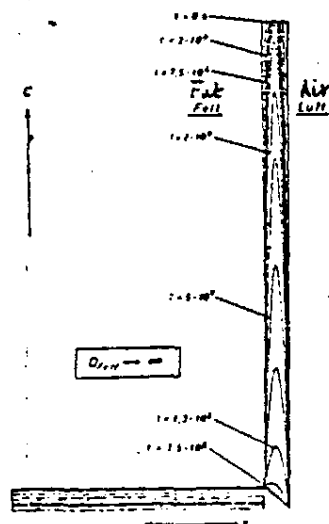


Figure 4: Dependence of the VC concentration  $c$  on the depth of penetration  $x$  at different periods  $t$ .

The true conditions are reproduced by a state which lies between the data on Figure 3 on the left and Figure 4.

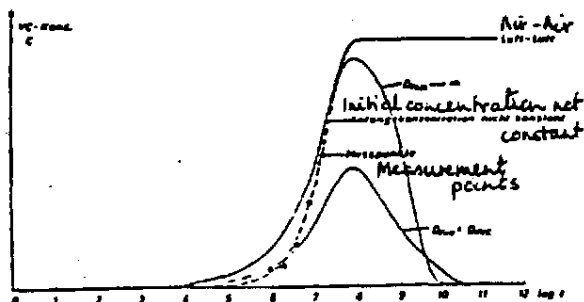


Figure 5: Mean VC-concentration in the HB 307 test fat as a function of time (20°C)

If the progression over time of the mean concentration of the VC in the HB 307 test fat is calculated in accordance with these models, the results are curves like those shown in Figure 5 (unbroken curves), time being plotted in a logarithmic scale. The measured values of Figure 2 are also plotted in this graph. As can be seen, the VC-concentration in the fat rises too early according to this theory: in addition the curve is too flat. The situation is correctly reproduced, however, when it is remembered that the film was stored for some period before the experiment. This means that, at the beginning of the experiment, there was no rectangular distribution but a concentration gradient of the VC in the film. If such a concentration gradient in the PVC is borne in mind, the measured values can be closely approximated by the theoretical curve (Figure 5 dotted curve). The coefficients of diffusion of VC in PVC, the storage period before the start of the experiment and the initial VC-concentration during film production can be calculated for both experimental temperatures.

The coefficients of diffusion thus calculated ( $2.3 \times 10^{-12}$  at 20°C and  $1.5 \times 10^{-11}$  at 40°C) are in satisfactory agreement with the literature values ( $7.7 \times 10^{-13}$  at 20°C and  $4.48 \times 10^{-12}$  at 40°C) when it is remembered that the latter was measured on PVC-powders; on the other hand the former were obtained by measurement on PVC which, as a result of processing, contains a few percent of additives which disturb the PVC structure and thus lead to greater coefficients of diffusion. The calculated storage

periods are  $1.10^7$  s at  $20^\circ\text{C}$  and  $2.5.10^6$  s at  $40^\circ\text{C}$ .

Finally a few practical consequences will be discussed. As a result of the linear dependence between VC-concentration in the contents and the initial concentration in PVC under identical conditions (quantity, geometry, contact medium) the concentrations in the contents after specific periods can be calculated from the VC-concentrations in the pack.

In Figure 2  $0.03\text{mg VC/dm}^2$  was found as a migration value with  $0.006\%$  VC as an initial value in PVC at  $20^\circ\text{C}$  after 84 days = 12 weeks. On the assumption of a ratio of  $6\text{ dm}^2$  packaging material per kg of contents a concentration of  $0.00002\% = 0.2\text{mg VC/kg}$  contents is then calculated. This is one fifth of the concentration currently regarded as tolerable in Germany.

On average about 1kg of foodstuffs are eaten by an adult per day. If it is also borne in mind that only a fraction of these foodstuffs are packaged in PVC, it can be seen that danger to the consumer is actually very much smaller, even with PVC with  $0.006\%$  VC.

Finally your attention is drawn to the fact that, of course, one can demand that the VC content of packs be reduced. However one should be clear that this is associated with additional costs as is shown by the following information supplied by PVC manufacturers and processors. Additional measures to produce PVC packs with a VC-content of  $<0.0005\%$  VC, increase the price by about  $3\%$ ; the costs of waste air cleaning have not yet been included.

English PVC-producers alone (without processors) reckon with an investment of DM 80 million (for 410,000 tonnes PVC/year) to keep below a VC concentration below 25 ppm in the room air. According to information supplied by F.D. Snell (3), U.S. Dept. of Labour, the costs of 1 kg of PVC rise by 4 pf if a maximum permitted room air concentration of 50 ppm is fixed, 15 pf. with  $< 25$  ppm and 44 pf/kg PVC with  $< 10$  ppm VC in the room air i.e. about  $30\%$ .

### References

1. H. Puschmann, The analytical determination of the residual monomer content in PVC and simulating foodstuffs, paper given at the PVC discussion day, Darmstadt, 26 and 27 September 1974.
2. W. R. Eckert, Fette-Seifen-Anstrichmittel, 77, 319 (1957)
3. F.D. Snell, Modern Plastics Inc., October 1974, p. 40.

Herling und Sandaal, die sich zum größten Teil von herbivoren Crustaceen ernähren, liegt der Gehalt an Pristan höher als in den untersuchten Süßwasserfischen. Die Analyse hat ferner gezeigt, daß von den vorkommenden unverzweigten Alkanen Heptadecan in den Ulen der Süßwasserfische und Octadecan in denen der Seefische überwiegt<sup>44</sup>.

Der isoprenoide Kohlenwasserstoff Pristan hat offensichtlich seinen Ursprung im Phytoplankton. Herbivore Crustaceen scheinen in der Lage zu sein, Pristan aus Phytol, einem Bestandteil des Chlorophylls, zu bilden. Diese Tiere sind wohl die bedeutendste Quelle für Pristan, obwohl noch nicht geklärt ist, ob sie ein eigenes Enzymsystem für die Synthese besitzen oder ob Darmbakterien die Umwandlung bewirken<sup>45</sup>. Einmal gebildet, scheint Pristan jedoch sehr stabil zu sein und die Nahrungskette ziemlich unverändert zu durchlaufen<sup>46</sup>. Die direkte Umwandlung von Phytol zu Pristan durch Süßwasser-Invertebraten scheint, wenn überhaupt, nur in geringen Mengen stattzufinden. Hierauf deutet auch ein sehr niedriger Gehalt an Pristan in Süßwasserfischen hin<sup>47</sup>.

Das Vorkommen großer Mengen Squalen in den Leberölen von Tiefseehaien scheint ebenfalls nahrungsbedingt zu sein, da man im Mageninhalt dieser Tiere, insbesondere von *Dalatias licha*, ein Öl mit bis zu 45% Squalen nachgewiesen hat<sup>48</sup>; der Ursprung dieses Öls ist allerdings unbekannt. Ein möglicher Grund für die Anreicherung von Squalen, einem Zwischenprodukt der Cholesterin-Biosynthese in den Leberlipiden von Tiefseehaien, scheint eine ungenügende Zufuhr an Sauerstoff oder an anderen Faktoren, z. B. dem Mangel an den für die Zyklisierung notwendigen Coenzymen zu sein<sup>49</sup>.

#### Biologische Bedeutung der Lipide in Fischen

Die zum Teil recht großen Mengen an ungewöhnlichen Lipiden wie Alkoxylipiden, Wachsester und Kohlenwasserstoffen, die neben Triglyceriden im Fleisch und

<sup>44</sup> R. G. Adman, *Lipids* 6, 520 [1971].

in der Leber von Fischen — insbesondere in der Leber von Tiefseehaien — vorkommen, scheinen nicht nur als Energiereserve oder Strukturelement zu dienen<sup>50, 51</sup>. Diese Verbindungen unterscheiden sich hinsichtlich ihres spezifischen Gewichtes von den Triglyceriden<sup>52, 53</sup>. Man hat gefunden, daß äußere Faktoren wie Druck, Temperatur und Sauerstoffkonzentration den Stoffwechsel und damit die Zusammensetzung der Lipide in Fischen beeinflussen können<sup>54</sup>. Es ist daher möglich, daß das wechselnde Verhältnis von Alkoxylipiden oder Wachsester oder Kohlenwasserstoffen zu Triglyceriden, z. B. in der Leber, die hydrostatischen Eigenschaften von Fischen im Verlauf vertikaler Wanderungen reguliert<sup>55, 56</sup>.

#### Ausblick

Im Hinblick auf die Ausweitung der Fischereigrenzen und den deutlichen Rückgang der Fangergebnisse bemüht sich die Hochseefischerei, neue Fanggründe aufzufinden und neue Nutzfische zu entdecken. Auch der Krill, Crustaceen antarktischer Gewässer, wird als Futter- und Nahrungsmittel in Betracht gezogen. Neben der hervorragenden Bedeutung der Fische als Eiweißlieferanten ist der niedrige Fettgehalt des Fischfleisches bei geringem Cholesteringehalt und relativ hohem Anteil an mehrfach-ungesättigten Fettsäuren ein weiterer Vorteil bei der menschlichen Ernährung. Süßwasserfische, besonders solche, die wie Karpfen und Wels in Intensivkulturen produziert werden können, enthalten relativ hohe Anteile an Fettsäuren der Linolsäurefamilie. Diese Eigenschaften der Fischlipide sind vor allem in der Ernährung von Gefäß- und Kreislaufkranken von großer Bedeutung. In diesem Zusammenhang ist es von großem Interesse, daß die Fettsäurezusammensetzung der Lipide und die ernährungsphysiologischen Eigenschaften ungewöhnlicher Lipide in verschiedenen Fischen, besonders auch in neuen Nutzfischen sowie von Fischen aus Intensivkulturen systematisch untersucht werden.

Eingegangen am 6. Mai 1976.

<sup>51</sup> R. W. Lewis, *Lipids* 5, 151 [1970].

## Migration von Vinylchlorid aus PVC-Packungen\*

Von C. G. vom Bruck, W. R. Eckert und F. B. Rudolph\*\*

Unilever Forschungsgesellschaft mbH, Hamburg

Auf Grund des aktuellen Interesses an dem Gehalt von PVC-Gegenständen an monomerem Vinylchlorid (VC) wurde die Migration des VC eingehend untersucht. Die Bestimmung des VC im PVC bzw. im Fettsimulans HB 307 erfolgte mittels Headspace-Gaschromatographie nach Puschmann; es konnten im PVC noch 0.00001%, im HB 307 noch 0.000001% VC nachgewiesen werden. Die Migration des VC aus PVC in HB 307 ist direkt proportional der VC-Anfangskonzentration im PVC. Die mittlere Konzentration des VC im HB 307 erreicht ein Maximum, dessen Lage von der Versuchstemperatur abhängt. Die experimentell ermittelten VC-Konzentrationen im Testfett werden mit theoretisch errechneten Werten verglichen.

#### Migration of Vinyl Chloride from PVC-Packagings

Due to the urgent interest regarding the monomeric vinyl chloride (VC) content of PVC-objects, the migration of VC was studied in detail. The determination of VC in PVC or in fat simulant HB 307 was made by the aid of headspace-gaschromatography according to Puschmann. Thereby VC-contents of as low as 0.00001% could be identified in PVC and 0.000001% in HB 307 respectively. The migration of VC from PVC into HB 307 is directly proportional to the initial VC-concentration in PVC. The mean concentration of VC in HB 307 reaches a maximum, the state of which is dependent on the trial temperature. The VC-concentrations in the test fat determined experimentally were compared with theoretically calculated values.

\* Vortrag anlässlich der DGF-Vortragstagung in Hamburg am 8. Oktober 1975.

\*\* Anschrift der Verfasser: Dr. C. G. vom Bruck, Dr. W. R. Eckert, Dipl.-Phys. F. B. Rudolph, Unilever Forschungsgesellschaft mbH, Behringstr. 154, 2000 Hamburg 50.

Gesundheitsschäden an Arbeitern, die langjährig in C-Polymerisationsanlagen tätig waren, führten dazu, das PVC auch in seiner Anwendung für Gebrauchsgegenstände eine zunehmende Publizität erlangte. Es stehen heute kaum noch Zweifel daran, daß Vinylchlorid (VC), das über lange Jahre mit der Atemluft in hoher Konzentration eingeatmet wird, beim Menschen Gesundheitsschäden hervorrufen kann; in einzelnen Fällen auch eine besondere Form des Leberkrebses beobachtet worden.

Nun ist Giftigkeit keine Stoffeigenschaft an sich. Eine Wirkung tritt erst dann auf, wenn ein Stoff mit speziellen Eigenschaften in einer bestimmten Konzentration über eine bestimmte Zeit einem Organismus zugeführt wird. Nur wenn ein Stoff genügend lange in genügend hoher Konzentration einwirken kann, wird eine Schädigung des Organismus eintreten. Wird diese Konzentration in der gegebenen Zeit nicht erreicht, tritt auch keine Schädigung ein. Dies gilt auch für VC.

Wie wir heute wissen, enthalten auch Bedarfsgegenstände aus PVC monomeres Vinylchlorid, wenn auch im allgemeinen nur in kleinsten Mengen. VC siedet unter Normaldruck bei  $-14^{\circ}\text{C}$ . Man nahm deshalb früher an, daß VC bei den hohen Verarbeitungstemperaturen PVC von  $180^{\circ}\text{C}$ – $220^{\circ}\text{C}$  völlig entweichen würde. Mit genügend empfindlichen Methoden lassen sich jedoch im PVC kleine Mengen nachweisen. Es wurde nun befürchtet, daß diese geringen Mengen VC, wenn sie in die Nahrungsmittel gelangen, zu einer Beeinträchtigung des Verbrauchers führen. Wir haben deshalb die Auswanderung von VC aus PVC experimentell geprüft und einige theoretische Betrachtungen über den Mechanismus der Auswanderung angestellt.

Für die Untersuchung von PVC-Produkten wird eine VC-Probe in einem abgeschlossenen Gefäß in Dimethylacetamid gelöst. Das VC wird nach H. Puschmann<sup>1</sup> chromatographisch in Gasproben bestimmt, die nach Minuten bei  $50^{\circ}\text{C}$  dem Kopfraum über der Lösung entnommen werden. Dabei wird Äther als innerer Standard verwendet. Mit dieser Methode lassen sich in PVC  $\pm 0,00001\%$  ( $\pm 0,1\text{ mg/kg}$ ) bzw. im Testfett HB 307<sup>2</sup>  $\pm 0,000001\%$  ( $\pm 0,01\text{ mg/kg}$ ) VC nachweisen<sup>3</sup>. Für die folgenden Untersuchungen wurde das synthetische Testfett HB 307 verwendet, da es besonders rein ist und halb mit Störsubstanzen bei der Untersuchung nicht behaftet ist.

Um einen Eindruck von der Beweglichkeit des VC in PVC zu bekommen, wurde als erstes die Abgabe von VC aus tiefgezogenen PVC-Gefäßen bestimmt, die einzeln in Raumtemperatur im Labor aufgehängt waren (Tab. 1). Nach 35 Tagen ist bei einem PVC-Dekel der VC-Gehalt von ursprünglich  $0,006\%$  auf  $0,002\%$ , in einem anderen Dekel von  $0,0017\%$  auf  $0,0006\%$  abgefallen. Bei der Einzellagerung tritt also in etwa einem Monat ein Verlust an VC auf die Hälfte bis auf ein Viertel ein.

HB 307 wird in stets gleichbleibender Zusammensetzung geliefert von: NATEC-Gesellschaft für naturwissenschaftlich-technische Dienste mbH, Behringstr. 154, 2000 Hamburg 50.

H. Puschmann, Die analytische Bestimmung des Restmonomergehalts in PVC und Lebensmittelsimulantien, Vortrag während der PVC-Diskussionstagung, Darmstadt, 26. und 27. September 1974.

V. R. Eckert, Fette - Seifen - Anstrichmittel 77, 319 (1975).

FETTE - SEIFEN - ANSTRICHMITTEL  
Jahrgang Nr. 8 1976

Tabelle 1  
VC-Verluste von PVC-Tiefziehteilen; Einzellagerung bei Raumtemperatur

|         | Wandstärke<br>[ $\mu\text{m}$ ] | VC-Gehalt in % |               |
|---------|---------------------------------|----------------|---------------|
|         |                                 | Beginn         | nach 35 Tagen |
| Dekel 1 | 150                             | 0,006          | 0,002         |
| Dekel 2 | 150                             | 0,0017         | 0,0006        |
| Gefäß 1 | 250 — 300                       | 0,002          | 0,001         |
| Gefäß 2 | 250 — 200                       | 0,004          | 0,002         |

Weiter wurde die Auswanderung von VC aus PVC-Folien mit unterschiedlichem VC-Gehalt untersucht. In Abb. 1 ist die Migration von VC aus PVC in das Testfett HB 307 unter Standardbedingungen wiedergegeben.

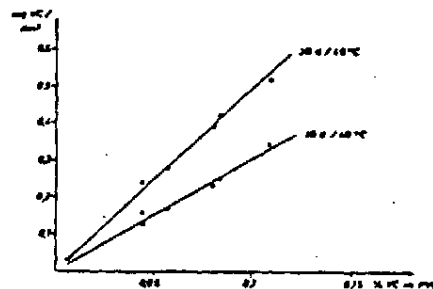


Abb. 1. Migration von VC aus PVC in Testfett HB 307

Man sieht, daß sowohl nach 10 als auch nach 20 Tagen Lagerzeit bis zu VC-Gehalten von etwas mehr als  $0,1\%$  eine lineare Beziehung zwischen dem VC-Anfangsgehalt im PVC und den ausgewanderten VC-Mengen besteht. Diese Linearität ergibt sich auch aus der Fickschen Diffusionstheorie. Sie spricht weiterhin dafür, daß die Struktur des PVC durch diese kleinen Mengen VC nicht gestört wird, d. h. VC hat zumindest bis  $0,1\%$  keine Weichmacherwirkung auf PVC. Anderenfalls müßte die Auswanderung mit zunehmendem VC-Gehalt im PVC überproportional zunehmen. Über den Bereich unterhalb  $0,005\%$  VC in PVC können z. Z. keine Angaben gemacht werden.

Tabelle 2

Vergleich der Migration von VC in Triglyceride; Bedingungen:  $40^{\circ}\text{C}$  über 10 bzw. 20 Tage PVC mit  $0,035\%$  VC Ausgangswert, Dicke  $160\text{ }\mu\text{m}$

| Triglycerid                                            | Migration nach 10 Tagen<br>[ $\text{mg/dm}^2$ ] | Migration nach 20 Tagen<br>[ $\text{mg/dm}^2$ ] | VC-Gehalt des PVCs nach 20 Tagen<br>[%] |
|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| HB 307                                                 | 0,15                                            | 0,17                                            | 0,020                                   |
| Sonnenblumenöl                                         | 0,14                                            | 0,17                                            | 0,021                                   |
| Emulsion aus<br>80 % Sonnenblumenöl<br>und 20 % Wasser | 0,15                                            | 0,24                                            | 0,018                                   |

Wie Tab. 2 zeigt, verhält sich das Testfett HB 307 sehr ähnlich wie natürliches Sonnenblumenöl bzw. wie eine aus einem solchen Öl hergestellte Emulsion von  $20\%$  Wasser in  $80\%$  Sonnenblumenöl. Nach 10 Tagen bei  $40^{\circ}\text{C}$  sind in alle drei Kontaktmedien etwa gleiche

VC-Mengen ausgewandert. Nach 20 Tagen bei 40°C ist der VC-Gehalt der Emulsion möglicherweise etwas höher; der Unterschied ist aber statistisch nicht gesichert. Wiederum ist der VC-Gehalt des PVC deutlich abgesunken.

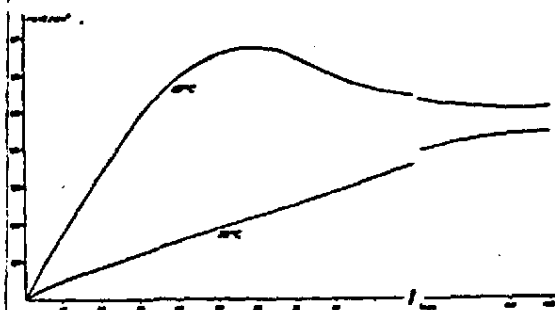


Abb. 2. Migration von VC in HB 307 (Ausgangswert: 0.006 % VC im PVC)

Weiterhin wurde der zeitliche Verlauf der Migration aus PVC in HB 307 eingehend untersucht (Abb. 2). Der Versuch lief bis zu 160 Tagen bei Temperaturen von 40°C bzw. 20°C. Eine Temperatur von 40°C wurde gewählt, um die Migration zu beschleunigen, 20°C, um in etwa das Verhalten bei Raumtemperatur zu simulieren. Bei 20°C erfolgt bis zu etwa 100 Tagen eine lineare Zunahme des VC in HB 307, bei 160 Tagen ist die Zunahme schon deutlich verringert. Interessanter ist das Ergebnis bei 40°C. Hier wird nach etwa 50 bis 60 Tagen ein deutliches Maximum erreicht; anschließend fällt der VC-Gehalt des HB 307 langsam ab, was nach der im folgenden zu besprechenden Theorie auch zu erwarten ist. Nach 160 Tagen bei 40°C ist der VC-Gehalt des PVC von ursprünglich 0.006 % auf unter 0.0001 % abgesunken. Das Auftreten eines Maximums bedeutet, daß eine Rückwanderung des VC aus dem HB 307 durch das PVC in die Außenatmosphäre eingetreten sein muß. Wegen seiner Flüchtigkeit stellt also das VC einen interessanten Sonderfall der Migration aus Packstoffen in Füllgüter dar.

Mit Hilfe des Fickschen Ansatzes der Diffusionstheorie wurde die Verteilung des VC in PVC und in Fett als Funktion der Eindringtiefe und der Zeit berechnet. Als einfachste Näherung wurde angenommen, daß das PVC auf beiden Seiten mit Luft in Kontakt steht\* (Abb. 3, links). Die Ordinate gibt die Konzentration an VC wieder, die Abszisse den Abstand von der Folienoberfläche. Zu Beginn hat man theoretisch eine exakt rechteckige Kurve, da die Anfangskonzentration als konstant angenommen wurde. Mit zunehmendem Verlust an VC werden die Kurven immer flacher. Zugrundegelegt ist der Berechnung die bekannte Diffusionsgleichung:

$$D_{PVC} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial c}{\partial t} = 0$$

die die Konzentration  $c$  des VC im PVC in Abhängigkeit von Ort  $x$  und Zeit  $t$  beschreibt:  $D_{PVC}$  ist der Diffusionskoeffizient des VC in PVC, der sich mit der Versuchstemperatur ändert.

\* Vgl. z. B. J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Oxford University Press, London, 1967.

Etwas komplizierter werden die Verhältnisse, wenn auf der einen Seite der Folie Luft, auf der anderen Seite dagegen das Testfett HB 307 bestimmter Dicke ist (Abb. 3, rechts). Es wird wieder angenommen, daß auf der Seite der Luft die VC-Konzentration praktisch immer auf Null gehalten wird. Auf der anderen Seite nimmt

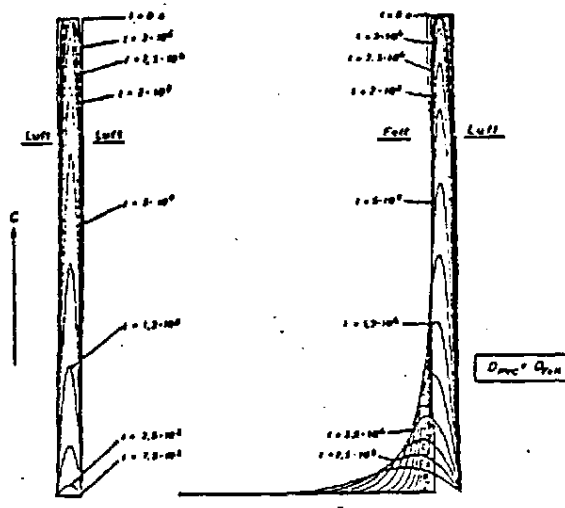


Abb. 3. Abhängigkeit der VC-Konzentration  $c$  von der Eindringtiefe  $x$  zu verschiedenen Zeiten  $t$

die Konzentration des VC im Fett allmählich zu. Hier wurde angenommen, daß die Diffusionskoeffizienten im HB 307 und PVC gleich groß sind, was die mindestens zu erwartende VC-Konzentration im Fett angibt. Abb. 4 gibt den räumlichen Verlauf der VC-Konzentration unter dem anderen Extrem, der Annahme eines unendlich großen Diffusionskoeffizienten des VC im Fett wieder. Dieser Fall tritt z. B. bei flüssigem Fett mit Konvektion auf. Man sieht deutlich, daß nach einer gewissen Zeit eine Rückdiffusion des VC aus dem HB 307 in das PVC und anschließend nach außen eintreten wird.

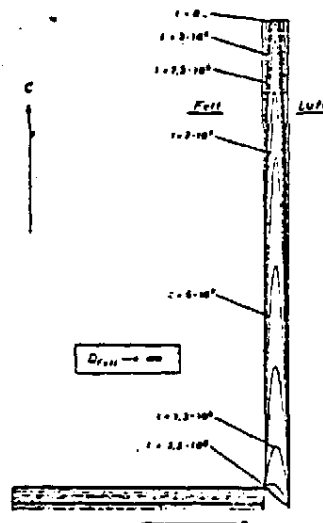


Abb. 4. Abhängigkeit der VC-Konzentration  $c$  von der Eindringtiefe  $x$  zu verschiedenen Zeiten  $t$

Die wahren Verhältnisse werden durch einen Zustand wiedergegeben, der zwischen den Angaben auf der Abb. 3 und Abb. 4 liegt.

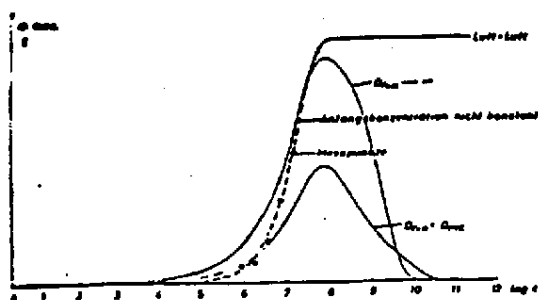


Abb. 5. Mittlere VC-Konzentration im Testfett HB 307 in Abhängigkeit von der Zeit (20°C)

Berechnet man den zeitlichen Verlauf der mittleren Konzentration des VC im Testfett HB 307 nach diesen Modellen, so ergeben sich Kurvenverläufe wie die in Abb. 5 dargestellten (ausgezogene Kurven), wobei hier jedoch die Zeit in einem logarithmischen Maßstab aufgetragen ist. In dieser Abbildung sind auch die Meßwerte der Abb. 2 eingetragen. Wie man sieht, steigt nach der Theorie die VC-Konzentration im Fett zu (früher); außerdem ist der Verlauf zu flach. Der Sachverhalt wird jedoch richtig wiedergegeben, wenn man berücksichtigt, daß die Folie vor dem Versuch einige Zeit gelagert wurde. Dies bedeutet, daß zu Beginn des Versuchs keine Rechteckverteilung, sondern ein Konzentrationsprofil des VC in der Folie vorlag. Bei Berücksichtigung eines solchen Konzentrationsprofils in der PVC-Folie lassen sich die Meßpunkte durch die theoretische Curve (Abb. 5, gestrichelte Kurve) gut annähern. Es lassen sich für beide Versuchstemperaturen die Diffusionskoeffizienten von VC in PVC, die Lagerzeit bis zum Versuchsbeginn und die anfängliche VC-Konzentration bei der Folienherstellung berechnen.

Die so errechneten Diffusionskoeffizienten ( $2.3 \cdot 10^{-12}$  bei 20°C und  $1.5 \cdot 10^{-12}$  bei 40°C) stimmen befriedigend mit den Literaturwerten überein ( $7.7 \cdot 10^{-12}$  bei 20°C und  $4.4 \cdot 10^{-12}$  bei 40°C), wenn man berücksichtigt, daß die letzteren an PVC-Pulvern gemessen wurden; die ersteren dagegen wurden durch Messung an PVC, das von der Verarbeitung her einige Prozent Zusätze enthält, die die PVC-Struktur stören und dadurch zu größeren

Diffusionskoeffizienten führen, erhalten. Die errechneten Lagerzeiten liegen bei  $1 \cdot 10^4$  s bei 20°C und  $2.5 \cdot 10^4$  s bei 40°C.

Abschließend sollen noch einige praktische Folgerungen diskutiert werden. Infolge der linearen Abhängigkeit zwischen VC-Konzentration im Füllgut und der Anfangskonzentration in PVC unter identischen Bedingungen (Menge, Geometrie, Kontaktmedium) lassen sich aus den VC-Konzentrationen im Packstoff die Konzentrationen im Füllgut nach bestimmten Zeiten berechnen.

In Abb. 2 wurden bei 0.006% VC als Ausgangswert im PVC bei 20°C nach 84 Tagen = 12 Wochen 0.03 mg VC/dm<sup>3</sup> als Migratwert gefunden. Bei der Annahme eines Verhältnisses von 6 dm<sup>3</sup> Packstoff je kg Füllgut errechnet sich dann eine Konzentration von 0.00002% = 0.2 mg VC/kg Füllgut. Dies ist ein Fünftel der zur Zeit in Deutschland als tolerierbar angesehenen Konzentration.

Im Durchschnitt werden von einem erwachsenen Menschen pro Tag etwa 1 kg verpackte Lebensmittel gegessen. Wenn man weiter berücksichtigt, daß nur ein Bruchteil dieser Lebensmittel in PVC verpackt wird, so sieht man, daß die Gefahr einer Beeinträchtigung der Verbraucher selbst bei einem PVC mit 0.006% VC tatsächlich noch viel kleiner ist.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß man selbstverständlich die Forderungen stellen kann, den VC-Gehalt der Bedarfsgegenstände weiter zu senken. Man sollte sich dabei jedoch darüber klar sein, daß dies mit zusätzlichen Kosten verbunden ist, wie aus den folgenden Angaben der PVC-Hersteller und -Verarbeiter hervorgeht. Zusätzliche Maßnahmen, um PVC-Gegenstände mit einem VC-Gehalt von < 0.0005% VC herzustellen, erhöhen den Preis um ca. 3%; Kosten für Reinigung der Abluft sind noch nicht berücksichtigt.

Allein die englischen PVC-Hersteller (ohne Verarbeiter) rechnen mit Investitionen von 80 Mill. DM (bei 410 000 t PVC/Jahr), um mit der VC-Konzentration in der Raumluft sicher unter 25 ppm zu bleiben. Nach Angabe von F. D. Snell<sup>3</sup>, US Dept. of Labour, steigen die Kosten für 1 kg PVC bei Einhaltung einer maximal zulässigen Raumluft-Konzentration von 30 ppm um 4 Pf; bei < 25 ppm um 15 Pf und bei < 10 ppm VC in der Raumluft um 44 Pf/kg PVC, d. h. um etwa 30%.

Eingegangen am 29. Oktober 1975.

<sup>3</sup> F. D. Snell, Modern Plastics Inc., Oktober 1974, S. 40.

## AGWA-FOOD in Teheran

Von J. Kalkschmidt\*

Iran erstreckt sich vom Berge Ararat im Westen mit über 5000 m Höhe an der türkisch-sowjetischen Grenze bis zu den Gestaden des Indischen Ozeans im Osten, was einer Luftlinienentfernung von ca. 2500 km entspricht. Das aufstrebende Kaiserreich — älteste Monarchie auf dieser Erde — bedeckt mit 1 645 000 km<sup>2</sup> eine

größere Fläche als Mitteleuropa. Mehr als 30 Mill. Einwohner, davon 2/3 Perser, der Rest Türken, Kurden, Armenier, Araber und einige Nomadenstämme, leben in dem nur zu etwa einem Fünftel landwirtschaftlich genutzten Land. Ein Drittel der Fläche des Landes besteht aus Wüsten, ein weiteres Drittel aus Wald und Gebirge. Mehr als die Hälfte der Bevölkerung des Iran arbeitet in der Landwirtschaft, der die Aufgabe gestellt ist, mit

\* Anschrift des Verfassers: Dr. J. Kalkschmidt, Giggenghauserstraße 21, 8050 Freising.