Zeitschrift: Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchungen und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 90 (1999)

Heft: 6

Artikel: Rückstände von Styrol in Fleisch aus polyesterbeschichteten Wand- und Bodenbelägen

Autor: Seiler, Kurt / Pfefferli, Hildegard / Biedermann, Roger

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-981797

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

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. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 13.12.2025

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

Rückstände von Styrol in Fleisch aus polyesterbeschichteten Wand- und Bodenbelägen*

Kurt Seiler, Hildegard Pfefferli und Roger Biedermann, Laboratorium der Kantone Appenzell Ausserrhoden, Appenzell Innerrhoden, Glarus und Schaffhausen

Einführung

Kunststoffe enthalten nebst dem eigentlichen polymeren Anteil auch nicht polymere Komponenten wie beispielsweise Antioxidantien, Weichmacher, Monomere oder Polymerisationsnebenprodukte. Aufgrund ihrer hohen Mobilität sind es insbesondere diese Verbindungen, die aus einem Kunststoff in das angrenzende Medium übergehen. Wohlbekannt sind Migrationen aus Verpackungen in Lebensmittel, die nicht nur in vielen Publikationen, sondern auch in der Lebensmittelgesetzgebung über festgelegte Migrationsgrenzwerte Eingang gefunden haben. Solche Grenzwerte gelten gemäss Schweizerischer Gesetzgebung jedoch nur für Gegenstände, die bestimmungsgemäss direkt mit Lebensmitteln in Berührung kommen. In Fällen, in denen diese Voraussetzung nicht gegeben ist, muss auf die allgemeinen Bestimmungen zurückgegriffen werden. Diese besagen, dass Lebensmittel nicht nachteilig beeinflusst werden dürfen und nur Fremdstoffe in gesundheitlich unbedenklichen und technisch unvermeidbaren Mengen enthalten dürfen. In der vorliegenden Arbeit wird über eine Kontamination von Fleisch und Fleischerzeugnissen durch Styrol aus polyesterbeschichteten Wand- und Bodenbelägen in einem Schlachtbetrieb berichtet. Das Styrol wurde von den Polyesterbelägen kontinuierlich an die Umgebungsluft abgegeben und gelangte von dort aus ins Lebensmittel. Obwohl die Polyesterbeläge in keinem direkten Kontakt mit den Lebensmitteln standen, nahmen die Lebensmittel so viel Styrol aus der Raumluft auf, dass sie sensorisch beeinträchtigt wurden. Wie so oft in solchen Fällen waren auch im vorliegenden Fall Reklamationen von Konsumenten und Konsumentinnen der auslösende Faktor für die Aufdeckung dieser Verunreinigungen.

* Vortrag gehalten an der 111. Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Lebensmittel- und Umweltchemie, Stein am Rhein, 3. September 1999

Das vorliegende Beispiel stellt keinen Einzelfall dar (für einen Überblick siehe (1)). Bereits früher wurde beispielsweise über Kontaminationen von Käse durch flüchtige Substanzen aus einem Epoxiharzboden in einem Reifungskeller berichtet (2).

Styrol zählt in der Polymerherstellung zu den häufig eingesetzten Monomeren. Bei der Herstellung von Polyester dient es als Lösungsmittel und Startsubstanz (3). Das Ausgangsmaterial zur Herstellung von Polyesterbeschichtungen enthält normalerweise rund 30–40 % Styrol. Der Restmonomerengehalt von ausgehärteten Polyestern kann bis zu 7 % betragen (3). In der Atmosphäre beträgt die Halbwertszeit für Styrol aufgrund von photochemischen Abbauprozessen lediglich 7 bis 8 Stunden. Es darf also davon ausgegangen werden, dass Styrol nicht weiträumig verfrachtet wird. In städtischen Gebieten, wie beispielsweise im Raum München, wurden Styrolkonzentrationen in der Luft im Bereich von 0,5 bis 6 $\mu g/m^3$ gemessen (3). Aufgrund der Styrolabgabe von Baumaterialien liegen im Gebäudeinnern die Konzentrationen normalerweise um rund einen Faktor zehn höher (3). Damit liegen sie jedoch immer noch deutlich unterhalb des Geruchsschwellenwertes von ca. 400 $\mu g/m^3$. Bei einer korrekt verlegten Polyesterbeschichtung wird nur in den ersten zwei bis drei Tagen nach der Installation der Geruchsschwellenwert von Styrol überschritten (4). Wenn jedoch die spezifischen Verarbeitungsvorschriften nicht eingehalten werden, beispielsweise wenn das Ausgangsmaterial zu stark verdünnt wird oder der vorgeschriebene Temperaturbereich unter- oder überschritten wird, ist mit länger andauernden Geruchsbeeinträchtigungen zu rechnen.

Im Bereich Verpackungsmaterialien sind Migrationen von Styrol direkt oder über die Gasphase in ein Lebensmittel wohlbekannt und eingehend beschrieben (5–8). Mit der vorliegenden Arbeit soll gezeigt werden, dass auch Kunststoffe, die ausschliesslich über die Gasphase mit dem Lebensmittel in Kontakt stehen, zu beträchtlichen Verunreinigungen führen können.

Die Quelle der Emission

Im Herbst 1997 wurde in unserem Kontrollgebiet ein Schlachtbetrieb neu eingerichtet. Sämtliche Böden und teilweise auch die Wände wurden mit Polyesterbelägen ausgestattet. Nach Abschluss der Arbeiten wurde der Betrieb gründlich gelüftet, um den starken, von den frisch gelegten Belägen abgegebenen Geruch zu eliminieren. Anschliessend wurde der Betrieb aufgenommen.

Im Frühling 1998 wurde die Lebensmittelkontrolle darüber informiert, dass seit Inbetriebnahme des Schlachtbetriebes immer wieder einzelne Kunden reklamierten, weil sie an Fleisch und Fleischerzeugnissen einen Geruch nach «Kunststoff» wahrnahmen. Im Rahmen einer Inspektion vor Ort musste tatsächlich in einzelnen Betriebsräumen ein Geruch nach «Kunststoffchemie» festgestellt werden. Es wurde vermutet, dass dieser Geruch von den Polyesterbeschichtungen an Wänden und Böden stammte, und dass die sensorischen Beeinträchtigungen der Lebensmittel letztlich auf diese Quelle zurückzuführen waren.

Mehrere Proben Fleisch und Fleischerzeugnisse wurden erhoben und einer sensorischen Prüfung unterzogen. Da Diffusionsprozesse in festen Lebensmitteln langsame Prozesse darstellen und somit vorwiegend die der Raumluft exponierten Teile Styrol aufnehmen, konnte nicht von einer homogenen Kontamination der Lebensmittel ausgegangen werden. So war denn auch der besagte Fremdgeruch nach «Polyesterchemie» nur an bestimmten Teilproben und nur für einzelne Prüfer erkennbar. Aus denselben Gründen ist es auch nicht weiter erstaunlich, dass nur wenige Konsumenten und Konsumentinnen diesen Fremdgeruch wahrnahmen und reklamierten.

Dank chemischer Analysen verschiedener Proben mittels Headspace-GC-MS konnte die für die sensorischen Beeinträchtigungen verantwortliche Komponente, Styrol, gefunden werden. In der Abbildung 1 ist das Gaschromatogramm einer unbelasteten dem Gaschromatogramm einer mit Styrol verunreinigten Bratwurst gegenübergestellt.

Obwohl es naheliegend war, dass die Polyesterbeläge die Quelle der Verunreinigung darstellten, lehnte das zuständige Unternehmen die Übernahme der Verantwortung ab und wies auf weitere mögliche Verunreinigungsquellen hin. Durch eine analytische Untersuchung der Beläge, ebenfalls mittels Headspace-GC-MS, konnten auch die letzten Zweifel aus dem Weg geräumt werden. Wie der Abbildung 2 entnommen werden kann, dominiert der Styrolpeak das Chromatogramm der Wandbeschichtung. Zudem konnte eine ganze Reihe von weiteren flüchtigen orga-

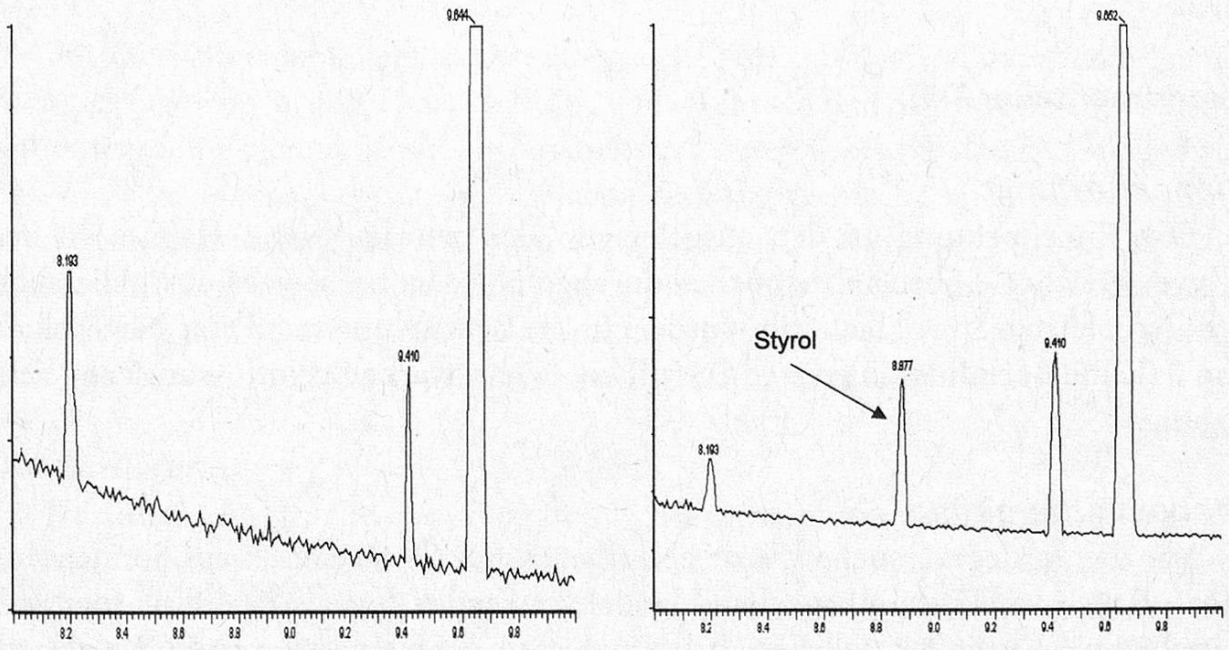

Abbildung 1 **Headspace-Gaschromatogramme von zwei Bratwürsten; links: ohne Verunreinigung durch Styrol; rechts: mit Verunreinigung durch Styrol aus einer Polyesterbeschichtung der Wände und des Fussbodens**

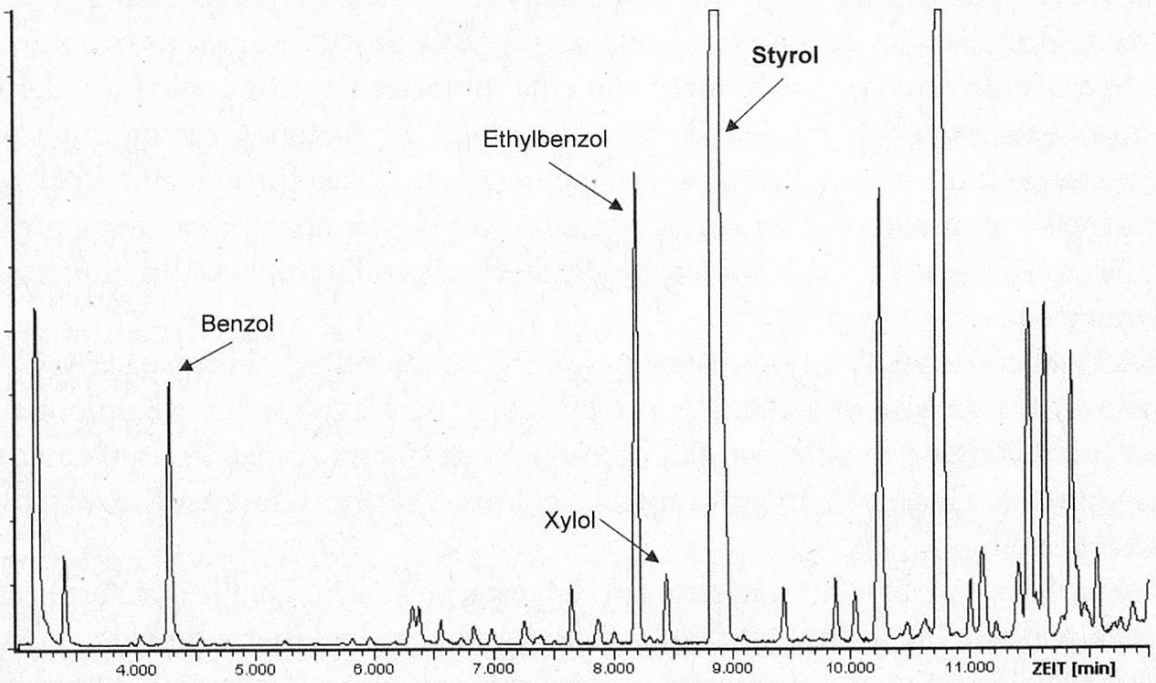

Abbildung 2 **Headspace-Gaschromatogramm der Polyesterbeschichtung**

nischen Verbindungen, wie Xylol, Ethylbenzol und Benzol nachgewiesen werden. Diese Verbindungen stellen typische Verunreinigungen aus der Styrolherstellung dar (3). Xylol könnte allenfalls einer Verdünnung des Ausgangsmaterials entstammen.

Experimenteller Teil

Sinnenprüfung

Die Sinnenprüfung an den ausgelegten Ölen wurde gemäss Kapitel 48 des Schweizerischen Lebensmittelbuches durchgeführt, wobei jeweils ausschliesslich der Geruch nach Styrol beurteilt wurde. Für die Beurteilung stand eine Notenskala von 0 (keine Beeinflussung durch Styrol) bis 4 (sehr starke Beeinflussung) zur Verfügung.

Probenvorbereitung

Für die Auslegeversuche wurde ein pflanzliches Öl (Gemisch aus Sonnenblumen-, Raps- und Distelöl) aus dem Handel verwendet. Jeweils 8 g Öl wurden unmittelbar vor Ort in Kristallisierschalen mit einem Durchmesser von 5,6 cm geleert (Fläche: 24,6 cm^2). Bei einer Dichte des Öls von 0,91 kg/l resultierte eine Schichtdicke in der Kristallisierschale von 3–4 mm. Die Proben wurden nach einer Auslegezeit von 24 bis 48 Stunden wieder in ein dicht abschliessbares Gefäss (105 ml Pharmaglas) zurückgeleert.

GC-MS-Headspace

Folgende Ausrüstung und Geräteeinstellungen wurden verwendet:

- Gaschromatograph: Fisons 8060. Injektion: Split, Splitausgang: 30 ml/min, Temperatur des Injektors: 200 °C. Temperaturprogramm: 1 min konstant bei 50 °C, anschliessend Aufheizrate von 5 °C pro Minute bis 200 °C, dann 1 min bei 200 °C. Trägergas: Helium (110 kPa).
- Säule: DB-VRX-Phase mit Filmdicke von 1,4 µm, Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0,25 mm.
- Detektor: Massenspektrometer Fisons MD 800.
- Headspace: Hewlett-Packard 19395A – Autosampler. Es wurden jeweils 3 g Probe in ein 20-ml-Headspace-Glas abgewogen, gut verschlossen und für genau 126 Minuten in das Headspace-Sampler-Bad (70 °C) gestellt.
- Die Quantifizierung erfolgte über die Flächen und über eine externe Kalibrationskurve (4-Punkt-Kalibration bei zwei verschiedenen Massen).

Sorptionsversuche

Für die Sorptionsversuche wurde ein Aquarium mit einem Volumen von 43 l verwendet. Als Emissionsquelle diente 1 kg Öl mit 91 mg/kg Styrol in einer Kristallisierschale mit einem Durchmesser von 22,5 cm. Sie wurde mindestens 24 Stunden vor Beginn der Versuche ins Aquarium gestellt, um Gleichgewichtsbedingungen zu erreichen. Die Luft im Aquarium wurde nicht umgewälzt. Sämtliche Versuche wurden in einem Kühlwärmeschrank bei 20 °C durchgeführt. Das Öl wurde wie bereits im Abschnitt «Probenvorbereitung» beschrieben in 15 Kristallisierschalen ausgelegt.

Für die Untersuchungen an den übrigen Lebensmittelproben wurden folgende Mengen abgewogen: 37 g Fleischkäse, 40 g Hackfleisch und 40 g Speck. Die Lebensmittel wurden gleichmässig in die Kristallisierschalen gepresst, so dass für alle Proben dieselbe makroskopische Oberfläche resultierte. Nachdem die Proben dem Styrol für 24 Stunden ausgesetzt worden waren, wurden sie tiefgefroren und anschliessend in einem Haushaltzerkleinerer homogenisiert. Für die Quantifizierung wurde in erster Näherung eine Kalibrierkurve mit Öl verwendet. An allen Lebensmittelproben wurden zur Qualitätssicherung Blindwerte bestimmt.

Die Sanierung

Nachdem die Quelle der Verunreinigung zweifelsfrei nachgewiesen werden konnte, wurde eine Sanierung ins Auge gefasst. Mit geeigneten Untersuchungsmethoden sollte zudem der Erfolg der Massnahmen verfolgt und beurteilt werden können. Zu diesem Zweck wurde ein einfaches Verfahren gewählt, das bereits früher durch *Grob* et al. (9) beschrieben worden war (siehe auch (10, 11)). In sämtlichen Räumen wurden 3–4 mm dicke Ölfilme für eine bestimmte Zeit (in der Regel für 24 Stunden) an der Raumluft exponiert. Während dieser Zeit nahmen die Ölfilme Komponenten aus der Luft auf. Anschliessend wurden die Ölproben analytisch

(mit Headspace-GC/MS) untersucht. Dieses Vorgehen hatte gegenüber anderen Verfahren den grossen Vorteil, dass die Ölproben gleichzeitig sensorisch beurteilt werden konnten und somit den gesetzlichen Bestimmungen (keine nachteilige Beeinflussung) Rechnung getragen werden konnte.

Vor Beginn der Sanierungen wurden in sämtlichen Räumen Ölproben ausgelegt und anschliessend analytisch untersucht. In allen Proben konnte Styrol nachgewiesen werden. Allerdings wurden grosse Unterschiede festgestellt: Währenddem in allen Ölproben aus nicht gekühlten Räumen die Konzentrationen unterhalb von 4 mg/kg lagen, wurden für die Ölproben aus den gekühlten Räumen Werte deutlich oberhalb von 20 mg/kg gemessen. Dieser analytische Befund konnte durch sensorische Beurteilungen der Öle bestätigt werden. Der Geruch nach Polymerchemie konnte nur an den Ölen aus den gekühlten Räumen festgestellt werden, da der Geruchsschwellenwert nur für diese Proben überschritten wurde (vgl. nächster Abschnitt). Offensichtlich haben in den nicht gekühlten Räumen die höhere Temperatur (Raumtemperatur) und auch die bessere Lüftung dafür gesorgt, dass die Beläge schneller an Styrol verarmten und somit weniger Styrol an die Raumluft abgaben.

In einem ersten Sanierungsschritt, der allerdings gegen unsere Empfehlung erfolgte, wurden sämtliche Räume während 5 bis 6 Stunden auf ca. 80 °C aufgeheizt. Es wurde das Ziel verfolgt, das noch freie Styrol in der Beschichtung zu binden. Drei und zehn Tage nach diesem ersten Sanierungsversuch wurden Kontrollanalysen durchgeführt. Die Ergebnisse liessen für keinen einzigen Raum eine spürbare Verbesserung des Zustandes erkennen. In Abbildung 3 ist für den gekühlten Abhangraum (Temperatur: 0 °C) die durch das Öl aus der Luft sorbierte Menge Styrol dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass auch nach dem Aufheizen der Räume die sorbierte Menge praktisch unverändert im Bereiche von 12 bis 16 $\mu g/cm^2$ in 24 Stunden verblieb. Aufgrund dieser ersten erfolglosen Sanierungsmassnahme wurde beschlossen, die Beläge in den gekühlten Räumen zu entfernen und durch einen fachgerecht verlegten Epoxiharzbelag zu ersetzen.

Wie der Abbildung 3 entnommen werden kann, zeigte erst diese Massnahme den erhofften Erfolg: Die sorbierte Menge konnte auf unter 2 $\mu g/cm^2$ in 24 Stunden gesenkt werden. Zweifelsohne hat die Polyesterschicht im Laufe des ersten halben Jahres Styrol nicht nur an die Umgebungsluft abgegeben, sondern auch an die darunterliegenden Betonschichten. Zudem haben Einrichtungen und Gegenstände im Laufe der Zeit Styrol absorbiert und geben diese nur sukzessive wieder ab (11). Mit einer gewissen Hintergrundbelastung durch Styrol wird wohl auch in absehbarer Zukunft zu rechnen sein.

Es ist davon auszugehen, dass das ursprüngliche Reservoir an Styrol in der Polyesterbeschichtung enorm gross war: Der Abhangraum beispielsweise wies eine mit Polyester belegte Innenfläche von ca. 50 m^2 auf. Wird davon ausgegangen, dass der Restmonomerengehalt in der Beschichtung rund 5 % (3) betrug und pro m^2 rund 2 kg Polyester aufgetragen wurden, so enthielt die Beschichtung in diesem Raum insgesamt rund 5 kg Styrol. Diese Menge Styrol hätte theoretisch ausgereicht, um

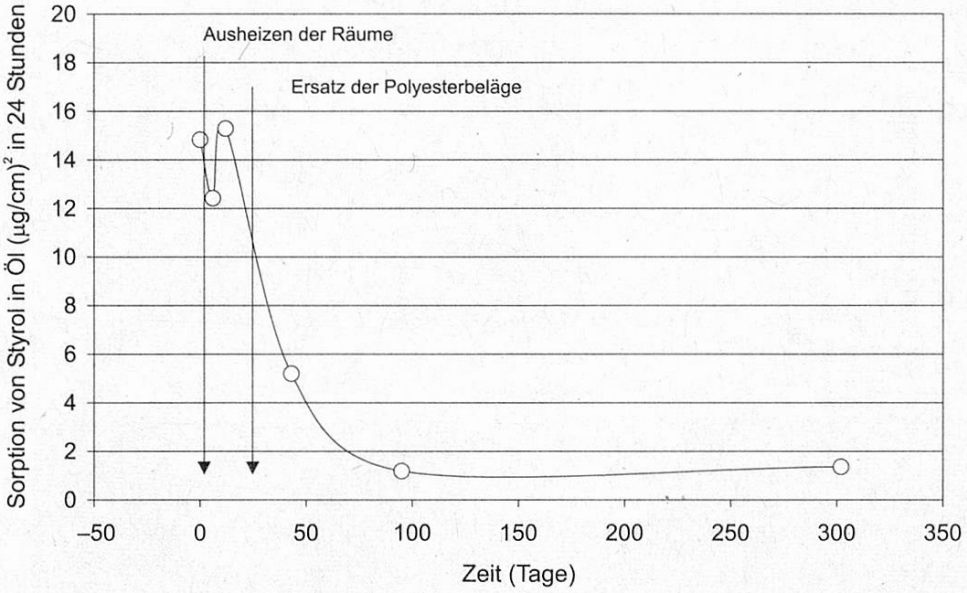

Abbildung 3 **Vom ausgelegten Öl aus der Raumluft im Abhangraum sorbierte Menge Styrol im Laufe der Sanierungsmassnahmen**

rund 250 Tonnen Fett gleichmässig mit 20 mg Styrol pro kg (Beanstandungsgrenze, siehe folgender Abschnitt) zu kontaminieren.

Beurteilung der Kontamination

Eine Reihe von Standardlösungen (Styrol in Öl) wurde einer Geruchsprüfung unterzogen. In der Abbildung 4 sind die von sechs Prüfern gemittelten Geruchsintensitäten als Funktion der Styrolkonzentration dargestellt. Gemäss Schweizerischem Lebensmittelbuch, Kapitel 48, sind Proben mit Geruchsintensitäten ab 2 (deutlich wahrnehmbar) zu beanstanden. Für das verwendete Öl würde die Beanstandungsgrenze somit bei ca. 20 mg/kg liegen. Die Geruchsintensität 1 (schwach wahrnehmbar) liegt bei einer Konzentration von ca. 5 mg/kg. In der Literatur werden für den Geruchsschwellenwert von Styrol verschiedene Konzentrationen angegeben, wobei die Matrix eine entscheidende Rolle spielt. So liegt für Wasser der Wert bei 0,02 mg/kg und für Butter bei 5 mg/kg und somit in der Grössenordnung des verwendeten Öls (für einen Überblick siehe (1)).

Die Styrolsorption von 15 µg/cm^2 in 24 Stunden zu Beginn der Messungen im Schlachtbetrieb entspricht einer Styrolkonzentration im ausgelegten Öl nach 24 Stunden von ca. 46 mg/kg, diejenige von 1,4 µg/cm^2 am Ende der Sanierungsmassnahmen einer solchen von ca. 4 mg/kg. In Übereinstimmung mit den Beurteilungen der Standardlösungen wurde die erste Probe bezüglich Geruch als eindeutig zu beanstanden beurteilt, währenddem bei der letzten Probe keine signifikante Beeinflussung mehr festgestellt werden konnte.

Selbstverständlich geben die beschriebenen Ölversuche nicht die reelle Situation der Belastung des Fleisches in diesem Schlachtbetrieb wieder; denn die Diffusion in

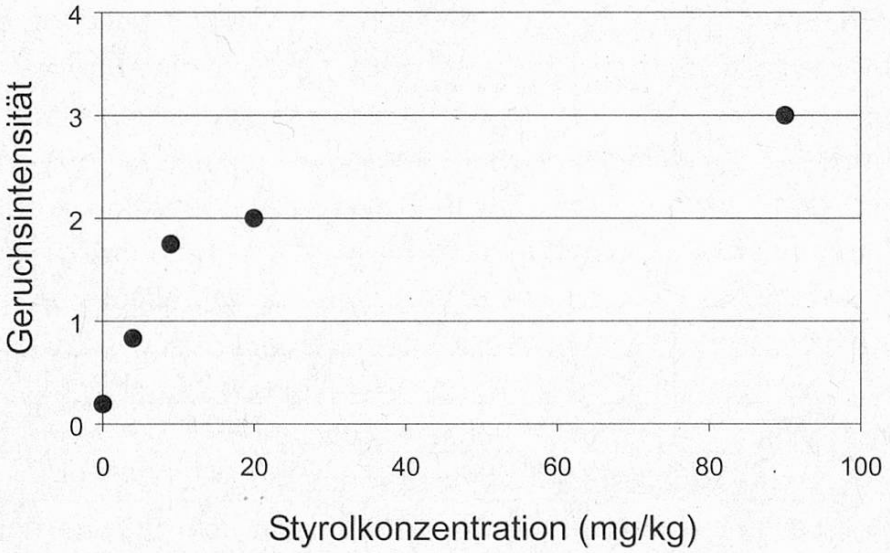

Abbildung 4 **Geruchsintensität von Styrol in pflanzlichem Öl als Funktion der Styrolkonzentration (Mittelwerte von 6 Prüfern; die Standardabweichungen der einzelnen Geruchsintensitäten liegen bei ca. 0,4)**

tierischem Fett ist zweifellos bedeutend langsamer als in Öl (vgl. Abschnitt «Beschreibung des Transferprozesses»). Zudem ist das Fleisch oft länger als 24 Stunden der Raumluft ausgesetzt. Im Abhangraum beispielsweise, wo das Fleisch eine erste Reifung erfährt, beträgt die Verweildauer fünf Tage. Auch die Beschaffenheit des Fleisches lässt keine homogene Kontamination wie im Falle der Ölproben erwarten. Doch das beschriebene analytische Verfahren ist einfach und gibt einen ersten Anhaltspunkt für eine allfällige Belastung. Zudem erlaubt das Verfahren die Durchführung der Sinnenprüfung in einer neutralen Umgebung. Die Nachweisgrenze des Analyseverfahrens liegt für das verwendete Öl bei 90 µg/kg. Die Styrolkonzentrationen liegen für «normal belastete» Lebensmittel deutlich tiefer (12). Für Rindfleisch beispielsweise wurden Werte im Bereich von 5 bis 8 µg/kg gefunden (12).

Vergleich mit Migrationsraten aus Verpackungsmaterialien

In Abbildung 5 sind die Wege des Styrols einerseits aus der Verpackung und andererseits aus der Wandbeschichtung ins Lebensmittel schematisch dargestellt.

Für Verpackungsmaterialien, beispielsweise aus Polystyrol, werden normalerweise Migrationswerte (für 24 Stunden) deutlich unterhalb von 0,1 µg/cm^2 gefunden (6, 7). Im Vergleich dazu liegen die Sorptionswerte des ausgelegten Öls mit einigen µg/cm^2 deutlich höher. Dieser grosse Unterschied kann zweifelsohne auf die langsame Diffusion von Styrol in der polymeren Verpackung sowie auf die vergleichsweise tiefen Restmonomerengehalte in den Verpackungen zurückgeführt werden. Selbstverständlich gelten diese Feststellungen nur für den beschriebenen konkreten Fall, und weitere Randbedingungen, wie beispielsweise Temperatur, Luftbewegung, Expositionsort (11), spielen ebenfalls eine wichtige Rolle. Dieser

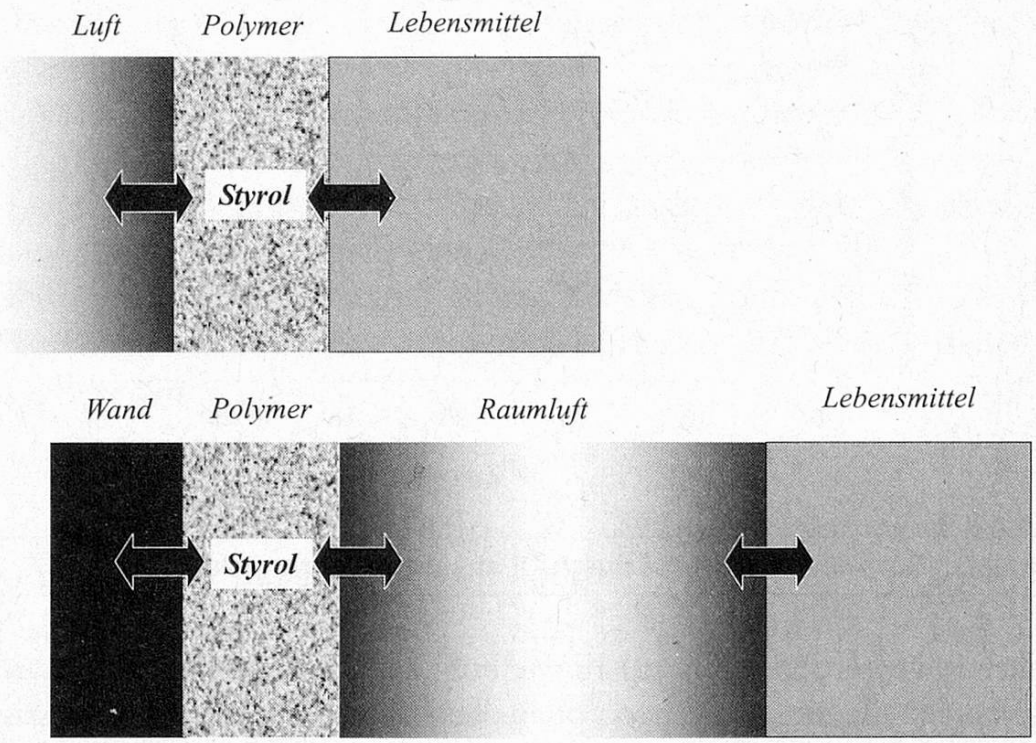

Abbildung 5 **Transfer von Styrol aus einem Kunststoff ins Lebensmittel für eine Verpackung (oben, ohne Berücksichtigung der Gasphasenübertragung) und für beschichtete Wandbeläge ohne direkten Kontakt mit dem Lebensmittel**

Vergleich macht jedoch deutlich, dass gesetzlich festgelegte Migrationsgrenzwerte unter bestimmten Voraussetzungen wenig Sinn machen, wenn sie sich nur auf Kunststoffe beschränken, die bestimmungsgemäss mit Lebensmitteln in Berührung kommen.

Beschreibung des Transferprozesses ins ausgelegte Öl

Um den Transferprozess von Styrol aus der Luft in das Öl zu beschreiben, wurde ein Versuch in einem abgeschlossenen Aquarium durchgeführt. Als Emissionsquelle diente ein Kilogramm Öl, das mit einer Styrolkonzentration von 91 mg/kg versetzt worden war. Dieses wurde 24 Stunden vor Versuchsbeginn im Aquarium deponiert, um in der Aquariumsluft möglichst Gleichgewichtskonzentration für Styrol zu erreichen. Styrolfreies Öl wurde anschliessend in kleinen Kristallisierschalen für bestimmte Zeiten der Aquariumsluft ausgesetzt. Die Abbildung 6 zeigt die Sorption von Styrol durch das Öl als Funktion der Zeit. Aus der Abbildung geht hervor, dass die pro Zeiteinheit sorbierte Menge Styrol im beobachteten Zeitfenster praktisch konstant ist.

Nach einer unendlich langen Auslegedauer muss die Konzentration in den einzelnen Ölproben der Ausgangskonzentration von 91 mg/kg abzüglich der emittierten Menge der Emissionsquelle entsprechen. Der Versuch hat gezeigt, dass nach einer Auslegedauer von 48 Stunden erst ca. 40 % der Gleichgewichts- bzw. der End-

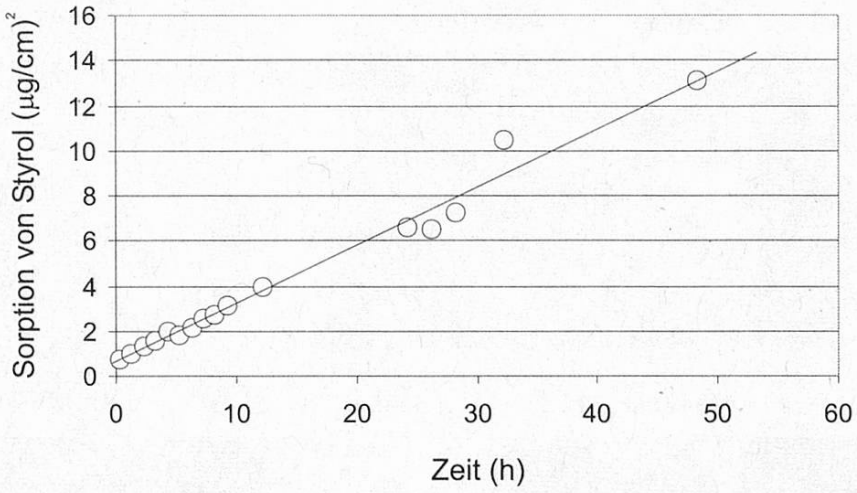

Abbildung 6 **Sorption von Styrol durch Öl aus der Aquariumsluft**

konzentration erreicht ist. Bis zur Einstellung des Gleichgewichtes müsste also die Auslegedauer bedeutend verlängert oder allenfalls die Schichtdicke des ausgelegten Öls verringert werden.

Für die Beschreibung der Migrationen aus Verpackungen in Lebensmittel wird normalerweise eine von *Crank* (13) aus den Fick'schen Gesetzen abgeleitete Gleichung verwendet (vgl. beispielsweise (5, 7)). In diesen Fällen ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Diffusion im Kunststoff. Für die Migration wird eine Abhängigkeit von der Wurzel aus der Zeit erhalten. Im vorliegenden Fall sind mehrere geschwindigkeitsbestimmende Schritte denkbar und eine mathematische Beschreibung aufwendiger (11).

Für drei verschiedene Fleischerzeugnisse (Speck, Fleischkäse und Hackfleisch) wurden unter denselben Modellbedingungen die in 24 Stunden sorbierten Styrolmengen bestimmt. Die sorbierten Mengen lagen für alle drei Lebensmittel ca. um den Faktor zwei unterhalb des Wertes für das pflanzliche Öl und somit noch in der gleichen Grössenordnung.

Schlussfolgerungen

Die Tatsache, dass auch ein halbes Jahr nach Installation der Polyesterbeschichtungen in einigen Räumen noch ein Styrolgeruch in der Luft wahrnehmbar war, ist eindeutig auf einen Baufehler zurückzuführen. Dieser Fehler hatte eine wahrnehmbare Verunreinigung von Fleisch und Fleischerzeugnissen zur Folge. Aufgrund der langsamen Diffusionsprozesse im Fleisch ist allerdings davon auszugehen, dass vorwiegend die Oberflächen der Lebensmittel kontaminiert wurden. Wie die vorliegenden Untersuchungen zeigen, kann die Aufnahme von Styrol aus der Raumluft durch ein Lebensmittel bedeutend grösser sein, als dies von der Migration aus Verpackungsmaterialien bekannt ist. Leider sind in der Schweizerischen Gesetzgebung nur Migrationshöchstwerte für Gegenstände festgelegt, die bestimmungsgemäss

mit einem Lebensmittel in Kontakt kommen. Die durch ein Lebensmittel sorbierten, maximal zulässigen Höchstmengen eines bestimmten Stoffes sollten jedoch unabhängig von der Art der Verunreinigungsquelle festgelegt werden.

Durch Vorsorge gilt es in Zukunft vermehrt Nachlässigkeiten der beschriebenen Art zu begegnen, um die Konsumenten und Konsumentinnen vor unerwünschten Verunreinigungen zu schützen und die riesigen Folgekosten (Warenverlust, Imageverlust, bauliche Sanierung) zu verhindern.

Das Auslegen von Ölproben und die anschliessende analytische und degustatorische Untersuchung hat sich als einfaches Verfahren für eine lebensmittelrechtliche Beurteilung bewährt.

Dank

Die Autoren danken Herrn Dr. *Vincent Dudler,* Bundesamt für Gesundheit, für die sorgfältige Begutachtung des Manuskriptes.

Zusammenfassung

Konsumenten und Konsumentinnen haben bei Fleisch aus einem renovierten Schlachtbetrieb einen Fremdgeruch nach «Kunststoff» festgestellt und reklamiert. Mittels Headspace-GC/MS-Analyse konnte in verschiedenen Proben Fleisch und Fleischerzeugnissen aus diesem Betrieb Styrol nachgewiesen werden. Als Quelle der Kontamination wurden die polyesterbeschichteten Böden und Wände identifiziert. Die Beschichtung war offensichtlich nicht fachgerecht aufgetragen worden, so dass ein hoher Restmonomerengehalt in der Beschichtung verblieb. Durch ein nachträgliches Aufheizen der Räume wurde versucht, Styrol in der Beschichtung zu binden. Da diese Massnahme nicht den gewünschten Erfolg zeigte, wurden die Polyesterbeschichtungen entfernt und ersetzt. Die Auswirkungen der Sanierungsmassnahmen wurden durch Messung der durch ein Öl aus der Raumluft sorbierten Menge Styrol verfolgt. Im Abhangraum beispielsweise konnte die anfänglich sorbierte Menge (bei 0 °C, 24 Stunden) von ca. 14 $\mu g/cm^2$ auf unter 2 $\mu g/cm^2$ gesenkt werden. Der Transfer von Styrol aus der Luft in Öl wird mit der Migration aus Verpackungsmaterialien verglichen.

Résumé

Des consommateurs ont réclamé après avoir constaté une odeur de plastique dans de la viande provenant d'un abattoir rénové. En utilisant la technique d'analyse headspace-GC-MS, du styrène a pu être détecté dans plusieurs échantillons de viande et de produits transformés. Un revêtement polyester sur les murs et le sol a été identifié comme la source de la contamination. A l'évidence, la couche n'a pas été appliquée avec les précautions nécessaires et une grande partie du styrène n'a pas polymérisé. Il a été tenté de lier le styrène dans la couche en chauffant les locaux. Cette mesure s'est avéré inefficace et le revêtement a du être enlevé et remplacé. L'influence de cette opération a été contrôlée par des mesures de migration du styrè-

ne de l'air dans l'huile. Dans un local de réfrigération la migration du styrène (à 0 °C, 24 heures) a diminué d'environ 14 μg/cm^2 à moins de 2 μg/cm^2. Cette migration est comparée à la migration connue pour les emballages.

Summary «Residues of Styrene in Meat from Polyestercoated Surface»

Consumers have complaint about an odour of plastic in meat from a renovated slaughterhouse. By means of headspace-GC-MS styrene could be detected in several samples of meat and meat products from this factory. The source of this contamination was found to be the polyester coated surface of floor and wall. Obviously, the coating has not been installed with the necessary care and therefore a high concentration of the monomer styrene was left in the coating. By heating up the rooms it was tried to bind the styrene in the coating. Unfortunately, this attempt was of no success and the polyester coating had to be removed. By determing the amount of styrene taken up by oil from air the effect of the redevelopment measure was observed. In the room, where meat is hung after the slaughtering, the migration (at 0 °C, 24 hours) dropped from about 14 μg/cm^2 down to below 2 μg/cm^2. The migration is compared with those known from packaging.

Key words

Styrene, Migration, Food, Polyester, Taint

Literatur

1 *Saxby, M.J. (Ed.):* Food taints and off-flavors (2nd edition). Blackie Academic and Professional, London 1996.

2 *Bosset, J.O., Biedermann, R., Gauch, R.* und *Pfefferli, H.:* Aromafehler in der Rinde von Emmentalerkäsen, verursacht durch die Emission flüchtiger Substanzen des Epoxiharzbodens eines Reifungskellers. Schweiz. Milchw. Forschung **22**, 8–11 (1993).

3 *Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA):* Stoffbericht 48, Styrol. Gesellschaft Deutscher Chemiker, Verlagsgesellschaft VCH, Weinheim, März 1990.

4 *Rohner, R.,* Vorsitzender der Fachgruppe Bodenbeläge des Verbandes «Bautenschutz – Kunststoffe im Bau». Persönliche Mitteilung (1998).

5 *Lickly, T.D., Lehr, K.M.* and *Welsh, G.C.:* Migration of styrene from polystyrene foam food-contact articles. Food Chem. Toxicol. **33**, 475–481 (1995).

6 *Tawfik, M.S.* and *Huyghebaert, A.:* Polystyrene cups and containers: styrene migration. Food Addit. Contam. **15**, 1661–1665 (1994).

7 *Lehr, K.M., Welsh, G.C., Bell, C.D.* and *Lickly, T.D.:* The «vapour-phase» migration of styrene from general purpose polystyrene and high impact polystyrene into cooking oil. Food Chem. Toxic. **31**, 793–798 (1993).

8 *Vandenburg, H.J.* and *Gramshaw, J.W.:* Comparison of migration from thermoset polyester into olive oil, air and food at high temperature. Dtsch. Lebensm. Rundsch. **93**, 219–223 (1997).

9 *Grob, K., Frauenfelder, Ch.* and *Artho, A.:* Uptake by foods of tetrachloroethylene, trichlorethylene, toluene, and benzen from air. Z. Lebensm.-Unters.-Forsch. **191**, 435–441 (1990).

10 *Zimmerli, B.* und *Zimmermann, H.:* Einfaches Verfahren zur Schätzung von Schadstoffkonzentrationen in der Luft von Innenräumen. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **70**, 429–442 (1979).

11 *Zimmerli, B.:* Modellversuche zum Übergang von Schadstoffen aus Anstrichen in die Luft, Luftqualität in Innenräumen. In: Aurand, K., Seifert, B. und Wegner, J. (Hrsg.). Gustav Fischer Verlag, Stuttgart – New York 1982.
12 *Steele, D.H., Thornburg, M.J., Stanley, J.S., Miller, R.R., Brooke, R., Cushman, J.R.* and *Cruzan, G.:* Determination of styrene in selected foods. J. Agric. Food Chem. **42**, 1661–1665 (1994).
13 *Crank, J.:* The mathematics of diffusion, second edition, Oxford University Press, Oxford 1975.

Korrespondenzadresse: Dr. Kurt Seiler, Laboratorium der Kantone AR, AI, GL und SH, Mühlentalstrasse 184, Postfach, CH-8201 Schaffhausen, E-Mail: kurt.seiler@ktsh.ch