

Aus dem Hygiene-Institut Prag  
(Direktor: Doz. MUDr. K. SYMON)

## Die Dämpfung polarographischer Maxima als eines der Kriterien für die Bewertung von Kunststoffen

J. HORÁČEK und Z. MALKUS

Durch die gewaltige Entwicklung der Industrie der Plaste finden diese Stoffe immer mehr Eingang in die verschiedensten Gebiete der menschlichen Tätigkeit. In diesem Zusammenhang werden Angehörige des hygienischen Dienstes in steigendem Maße um die Begutachtung von Kunststoffen und deren Erzeugnissen ersucht. Vom gesundheitlichen Gesichtspunkt aus sind die Fragen der Verwendbarkeit dieser Materialien in der Lebensmittelindustrie, z. B. als Verpackungsmaterial (Formstücke sowie Folien), Dispersion, Transport- und Vorratsbehälter, Armaturen, Maschinenbestandteile oder Filtrationsgewebe, sehr wichtig. Dabei kommen unterschiedliche Stoffe mit Lebensmitteln verschiedenster Zusammensetzung in Berührung. Aus den vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich auch sehr komplizierte und veränderliche Beziehungen zwischen Plasten und Lebensmitteln. Bei der intensiven Erforschung neuer Stoffe, ihrer Technologie und technischen Eigenschaften wurden Fragen der Analytik nur wenig und gesundheitliche Fragen kaum studiert. Dadurch war es möglich, daß die Unterlagen für die Beurteilung der Geeignetheit vieler neuer Stoffe den hygienischen Gesichtspunkten nicht entsprechen oder in vielen Fällen gänzlich fehlen. Erst in den letzten Jahren wurden einige orientierende Prüfungen für die Anwendbarkeit dieser Stoffe vorgeschlagen.

In den USA werden nur solche Stoffe als geeignet betrachtet, aus denen unter definierten Versuchsbedingungen weniger als 2 ppm (mg/kg) herausgelöst werden [1]. Diese einfache Probe ist jedoch zu allgemein und bei ihrer Unspezifität zu streng. Für einige gebräuchliche Polymere (besonders Polyäthylen und Polyvinylchlorid) ist die Beurteilung auf Grund der Kaliumpermanganat reduzierenden Substanzen gut geeignet, die bei Zimmertemperatur in 24 bzw. 48 Std. durch destilliertes Wasser herausgelöst werden. STAUB [2], der diese Methode ausgearbeitet hat, schlägt als maximale Grenze vor, daß aus 100 cm<sup>2</sup> Oberfläche des zu prüfenden Gegenstandes nicht mehr Stoffe herausgelöst werden dürfen, als zur Oxydation von 0,5 mg Kaliumpermanganat notwendig sind. Er empfiehlt weiter — ähnlich wie eine Reihe anderer Fachleute —, die Untersuchung der Veränderungen der organoleptischen Eigenschaften der Extrakte gegebenenfalls durch weitere spezielle Analysen zu ergänzen.

Wie aus dem Gesagten hervorgeht, wurden in der Literatur bisher nur wenige Arbeiten veröffentlicht, die sich mit der allgemeinen Festsetzung von Kriterien für die Beurteilung der Plaste vom gesundheitlichen Gesichtspunkt aus befassen.

Wir widmeten deshalb diesem Problem unsere Aufmerksamkeit und bemühten uns, ein weiteres, routinemäßig verwendbares, unspezifisches Kriterium für einzelne Plaste zu finden. Zu diesem Zweck untersuchten wir die Unterdrückung der polarographischen Maxima durch solche Stoffe, die unter bestimmten Bedingungen durch Wasser herausgelöst werden.

Polarographische Strom-Spannungs-Kurven zeigen unter bestimmten Bedingungen anstelle polarographischer Stufen sogen. Maxima [3, 4]; dabei kommt es bei einer bestimmten Spannung zu einem starken Anstieg des polarographischen Stromes, der bei höherem Potential wieder auf den dem Grenzstrom entsprechenden Wert absinkt. Von der Art des Stromabfalls ist die Form der Maxima abhängig (rund, halbrund, spitz). Nach den Potentialen, bei denen sich Maxima bilden, werden sie in positive (bei positiverer Spannung als dem elektrokapillaren Nullpunkt) und negative (bei negativerer Spannung als dem elektrokapillaren Nullpunkt, d. h. — 0,56 V gegenüber der gesättigten Kalomelektrode) eingeteilt. Theoretisch wird die Bildung der Maxima durch die Inhomogenität des elektrischen Feldes in der Umgebung der Tropfelektrode [5] erklärt, wodurch es zur Wirbelbildung des Elektrolyten und dadurch zum erhöhten Transport von Ionen der Depolarisatoren zur Oberfläche der Elektrode kommt.

Die Maxima werden durch oberflächenaktive Stoffe gedämpft, und zwar vor allem durch Kolloide, hochmolekulare Verbindungen und Farbstoffe. Nach HEYROVSKÝ [3] kommt es an der Oberfläche der Tropfelektrode zur Konkurrenzabsorption, wobei die Moleküle des Depolarisators von der Oberfläche des Quecksilbertropfens durch einen absorbierbaren Stoff verdrängt werden. Zur Unterdrückung der Maxima kommt es bereits bei sehr niedrigen Konzentrationen der oben angeführten Stoffe. Je nachdem, welche Maxima (negative oder positive) unterdrückt werden und nach dem Medium (pH) kann man auf den elektrochemischen Charakter des unterdrückenden Stoffes schließen.

Auf Grund theoretischer Erwägungen müßte es möglich sein, bestimmte aus Kunststoffen herausgelöste Substanzen auf Grund der Dämpfung polarographischer Maxima auf analoge Weise orientierend zu charakterisieren, wie bei der Bestimmung der Reinheit von Wasser, Saccharose oder aus Glas herausgelöster Stoffe [4]. Ähnlich studierten VIGNOLI und CRISTAN den Einfluß von Polyvinylpyrrolidon auf polarographische Maxima [7]. Sie stellten fest, daß Polyvinylpyrrolidon (PVP) vom Molekulargewicht 30000—100000 bei einer Konzentration von 20 mg/l das Sauerstoffmaximum unterdrückt, wogegen Bleimaxima schon durch niedrigere Konzentrationen gedämpft werden. Dagegen sind Arsenmaxima noch bei einer Konzentration von 100 mg PVP/l bei gleichzeitiger Erniedrigung der polarographischen Stufe bemerkbar. Außer dieser Arbeit fanden wir in der Literatur keine weiteren Angaben über die Anwendung des Prinzips der Dämpfung von polarographischen Maxima durch aus Kunststoffen herausgelöste Verbindungen. Daher studierten wir zunächst an Polyvinylalkohollösungen (sowie in Wasser löslichen Polymeren) und an  $\epsilon$ -Caprolactamlösungen (sowie an dessen Monomerem) den Einfluß auf verschiedene ausgewählte polarographische Maxima. Wir wählten Polyvinylalkohol für unsere ersten Untersuchungen deshalb, weil er in der Plastikindustrie bei der Herstellung anderer Polymere meist als Schutzkolloid bei der Emulsionspolymerisa-

tion, Färbung usw. verwendet wird. Außerdem verfolgten wir experimentell die Unterdrückung der Maxima durch einige weitere Polymere und Polykondensate. Auf Grund der erworbenen Erkenntnisse versuchten wir, orientierend Kunststoffe auf Grund der Art und besonders der Dämpfungsfähigkeit polarographischer Maxima der Extrakte zu beurteilen. Die durch einige Analysen der Extrakte ergänzten Versuchsergebnisse sind im Versuchsteil der Arbeit angeführt.

### Experimenteller Teil

#### Verwendete Geräte und Chemikalien:

HEYROVSKÝ-Polarograph V 301 A mit Spiegelgalvanometer, Empfindlichkeit  $3,3 \times 10^{-9}$  A/mm

Konstanten der Quecksilberelektrode: Quecksilberbehälterhöhe  $h = 50$  cm;

Tropfzeit  $t = 2,14$  s; Ausströmungsgeschwindigkeit:  $m = 0,0064$  gHg/s

Destilliertes Wasser

0,1 m Lösungen von KCl, HCl, NaOH und 0,01 m-NiSO<sub>4</sub> in 0,001 n-KCl in bi-destilliertem Wasser (p. A.-Präparate)

Standardlösungen von  $\epsilon$ -Caprolactam (Ch. Z. W. P. Žilina, ČSSR) und

Polyvinylalkohol („Gohsenol“ der Fa. Nippon Synthetic Chem. Ind. Co LTD, Osaka, Japan) in destilliertem Wasser

Polyäthylenglykol Mol. Gew. 200 und 4000 (Lachema, Brno, ČSSR)

Polyamidfolie (Ch. Z. W. P., Žilina, ČSSR)

Polyvinylbutyral (Fatra Napajedla, ČSSR)

Harnstoffformaldehydpreßharz in Becherform (VCHZ, Pardubice, ČSSR)

#### Anordnung der Versuche:

Zum Studium des Einflusses der aus Plasten herausgelösten Stoffe wurden Sauerstoffmaxima als positive und Nickelmaxima als negative ausgewählt. Zwecks weiterer Klärung des Charakters der dämpfenden Stoffe wurde das Sauerstoffmaximum sowohl in neutraler 0,00196 m-KCl-Lösung als auch in 0,00099 m-HCl und 0,00157 m-NaOH verfolgt.

Tabelle 1  
Einfluß der Konzentration des Polyvinylalkohols auf  
polarographische Maxima

PVA [mg/l]	% des ursprünglichen Maximums			
	Nickel- maximum	Sauerstoffmaximum in		
		HCl	KCl	NaOH
2,5	66	—	98	—
5,0	47	78	89	87
10	32	50	58	55
20	11	21	31	24
30	2	—	21	—
40	—	5	9	7
50	0	1	6	3
60	—	—	0	—

Tabelle 2  
Einfluß verschiedener Polyvinylalkoholtypen auf polarographische Maxima

Konzentration [mg/l]	% des ursprünglichen Maximums		
	Typ GL (Mol.-Gew. 2500; Hydrolyse 87,5%)	Typ GH (Mol.-Gew. 2000; Hydrolyse 87,5%)	Typ NH (Mol.-Gew. 2000; Hydrolyse 98,5%)
5	84	77	90
10	64	89	93
20	35	48	64
30	15	33	41
50	4	17	17

Tabelle 3  
Einfluß der Konzentration von  $\epsilon$ -Caprolactam auf polarographische Maxima

Konzentration [g/l]	% des ursprünglichen Maximums			
	Nickel- maximum	Sauerstoffmaximum in		
		HCl	KCl	NaOH
0,5	99	—	—	—
1,0	63	52	64	43
2,0	43	38	52	38
4,0	0	17	29	26
6,0	—	—	18	3
8,0	—	—	9	—

Tabelle 4  
Einfluß des Polyäthylenglykols verschiedenen Molekulargewichts auf polarographische Sauerstoffmaxima

Konzentration [mg/l]	% des ursprünglichen Maximums	
	Mol.-Gew. 200	Mol.-Gew. 4000
0	100	100
2,5	—	77
5	73	—
10	58	22
15	—	12
20	42	—
25	—	5
30	38	—
50	32	—

Die Versuche wurden so geführt, daß zu 5 ml destilliertem Wasser oder der Probe mit einer Mikropipette die betreffende Menge (0,05—0,1 ml) eines hinreichend konzentrierten Elektrolyten (0,1 m) zugesetzt wurde; nach Durchmischen — im Falle des Nickelmaxima auch nach Entlüften der Lösung mit Stickstoff — sind die polarographischen Kurven registriert worden. Die Unterdrückung des Maximums wurde in Prozent der ursprünglichen Höhe ausgedrückt; als 100% wurde die

erhaltene Maximumhöhe unter gleichen Versuchsbedingungen in destilliertem Wasser oder in einer anderen verwendeten Lösung angesehen.

Die aus Modellversuchen mit Lösungen von Polyvinylalkohol,  $\epsilon$ -Caprolactam und Polyäthylenglykolen verschiedener Molekulargewichte gewonnenen Ergebnisse sind aus Tab. 1 bis 4 sowie Abb. 1 ersichtlich. Abb. 2 zeigt ein Polarogramm, bei dem

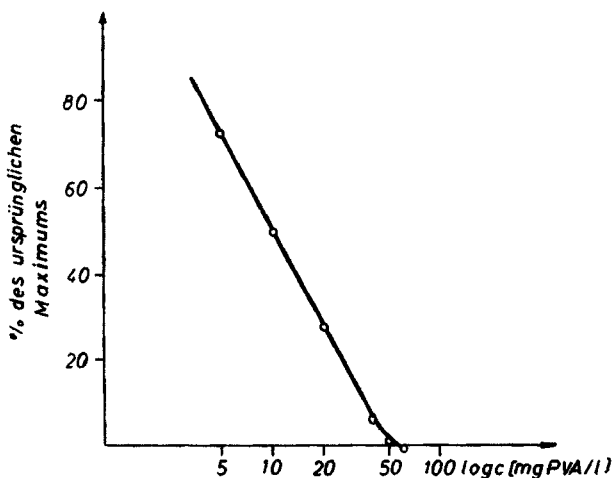


Abb. 1. Dämpfung der Sauerstoffmaxima in Abhängigkeit von der Konzentration an Polyvinylalkohol.

die Unterdrückung der Sauerstoffmaxima durch steigende Zusätze an Polyvinylalkohol erfolgte. Die in den Tabellen angeführten Werte sind die Durchschnitte aus 3—5 Messungen.

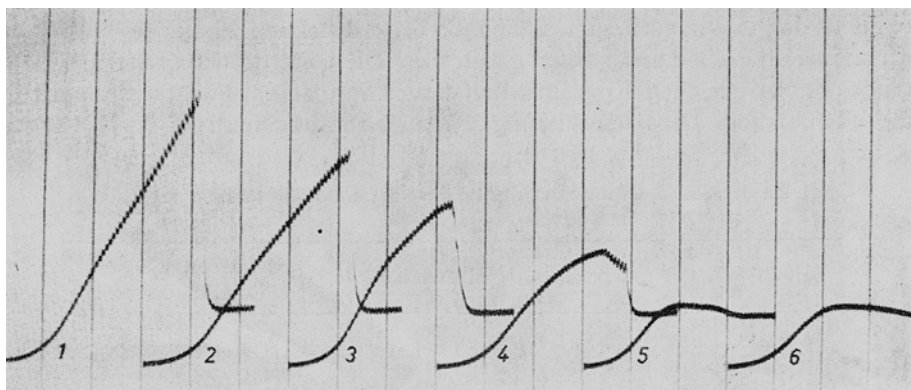


Abb. 2. Dämpfung des Sauerstoffmaximums durch Polyvinylalkohol

Zu 5 ml  $H_2O$  + 0,1 ml 0,1 N-KCl wurde unter Luftzutritt zugegeben:

- 1) 0; 2) 2,5  $\mu g$  PVA; 3) 50  $\mu g$  PVA; 4) 100  $\mu g$  PVA; 5) 200  $\mu g$  PVA;
- 6) 250  $\mu g$  PVA; Empf. 1/150; 200 mV/Absz.

Die praktische Anwendbarkeit der Verfolgung der Unterdrückung von Sauerstoffmaxima in wässrigen Extrakten von Kunststoffen wird zwecks Stützung der Vorstellungen über das geprüfte Material durch die Analyse einiger Proben, bei denen

auch andere Merkmale verfolgt wurden, demonstriert. Zur Prüfung wurde eine Polyamidfolie (Stärke 0,02 mm; 10×50 cm) in 200 ml destilliertes Wasser gelegt. In bestimmten Zeitabständen wurden Proben zur kolorimetrischen Bestimmung von  $\epsilon$ -Caprolactam und zur Verfolgung der Dämpfung polarographischer Maxima entnommen. Ferner wurde der Einfluß von Polyvinylbutyral verfolgt, wobei jeweils 1,25 g des Stoffes in Kolben aus Geräteglas mit 120 ml destilliertem Wasser versetzt wurden. Die Kolben waren mit Schliffstopfen verschlossen; der Inhalt wurde gelegentlich durchgeschüttelt. Nach einer bestimmten Zeit wurde der Kolbeninhalt abfiltriert (G 3-Fritte) und im Filtrat kolorimetrisch Aldehyde und Polyvinylalkohol, Abdampfrückstand und durch Permanganat oxydierbare Stoffe bestimmt. Gleichzeitig wurde das Sauerstoffmaximum in destilliertem Wasser, mit dem ebenfalls Polyvinylbutyral die gleiche Zeit (Kolben aus demselben Glas) ausgelaugt wurde, verfolgt. Weiterhin wurde ein Becher aus einem Harnstoffformaldehydkondensationsprodukt, der mit 175 ml destilliertem Wasser gefüllt war, geprüft; von Zeit zu Zeit entnahmen wir Proben zur Bestimmung von herausgelöstem Formaldehyd, Harnstoff sowie Ammoniumsalzen und verfolgten gleichfalls die Beeinflussung des Sauerstoffmaximums. Nach 48 Std. wurde die Extraktion beendet und der Abdampfrückstand sowie die Menge der herausgelösten, Permanganat reduzierenden Stoffe bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 bis 7 zusammengestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit sind — mit Ausnahme der Abdampfrückstände und der reduzierenden Stoffe — die Ergebnisse in  $\mu\text{g/ml}$  Extrakt angeführt.

#### *Auswertung der Versuche und Diskussion*

Die Konzentration der Elektrolyten wurde so gewählt, daß hohe, gut ausgebildete Maxima erhalten werden. Aus dem Vergleich der Werte in Tab. 1 und 3 ist erkennbar, daß in den verfolgten Fällen die Unterdrückung der Nickel- und Sauerstoffmaxima im großen und ganzen gleich war. Die Unterdrückung der Sauerstoffmaxima war bei gleichen Konzentrationen an Caprolactam und Polyvinylalkohol nicht pH-abhängig. Die Beeinflussung des Sauerstoffmaximums in der KCl-Lösung

Tabelle 5  
Vergleich der Sauerstoffmaxima der  $\epsilon$ -Caprolactambestimmungen im Extrakt aus Polyamidfolie

Zeit [h]	$\mu\text{g } \epsilon\text{-Caprolactams/ml Extrakt}$	% des ursprünglichen Maximums
1	260	0
2	305	0
4	320	0
8	335	0
24	—	0
48	395	0

wurde in einigen Fällen mit den übrigen analytisch bestimmten Werten der praktisch untersuchten Plaste verglichen. Beim Vergleich der beim Auslaugen der Polyamidfolie gewonnenen Ergebnisse mit Werten der Dämpfung der Sauerstoffmaxima

durch reine  $\epsilon$ -Caprolactamlösung (siehe Tab. 3 und 5) ist zu erkennen, daß bei praktischen Extraktionsversuchen aus Proben eine völlige Unterdrückung der Maxima bei niedrigeren Caprolactamlösungen eintritt als das bei Modellösungen der Fall ist. Diese Erscheinung kann dadurch erklärt werden, daß bei der kolorimetrischen Untersuchung von Modellösungen nur Caprolactam bestimmt wird, während aus der Folie auch niedrigere Oligomere bzw.  $\epsilon$ -Aminocapronsäure und einige anorganische Salze herausgelöst werden können.

Tabelle 6  
Vergleich einiger Werte im Extrakt aus reinem Polyvinylbutyral

Zeit [Tage]	PVA [ $\mu\text{g/ml}$ Extrakt]	Butyraldehyd [ $\mu\text{g/ml}$ Extrakt]	Abdampf- rückstand [mg/10 g]	Oxydierbare Stoffe [mg $\text{KMnO}_4/\text{g}$ ]	% des Sauerstoff- maximums
1	0	0,35	2	—	84
2	0	0,35	5	0,08	92
3	0	0,35	5	0,08	100
7	0	Spuren	5	0,47	98
10	0	0	9	0,23	98
14	0	0,73	11	0,23	92
30	0,7	0,54	2	0,23	92
60	0,5	0,73	2	0,31	

Die Schwankung der Werte bei Polyvinylbutyral wird vermutlich dadurch bewirkt, daß für jede Extraktionsdauer neue Proben angesetzt wurden. Trotzdem zeigt sich jedoch die Unterdrückung der Maxima als sehr empfindlich. Eine gute Übereinstimmung wurde zwischen der Unterdrückung des Sauerstoffmaximums und den übrigen Werten der Extraktionen des Harnstoffformaldehydharz-Preßstückes festgestellt.

Die Bedeutung der vorgeschlagenen Methode beruht darin, daß sie nicht nur die herausgelösten hochmolekularen Verbindungen empfindlich erfaßt, sondern in größerem Maße die herausgelösten ionogenen Substanzen miterfaßt, die ebenfalls die Höhe des Maximums durch Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit der Lösung beeinflussen. So kann man auch kleine Substanzmengen nachweisen, die man durch ähnliche orientierende Methoden (Oxydation, Abdampfrückstand) nur schwer erfassen kann und die mit einem größeren experimentellen Fehler behaftet sind, als dem bei der Bestimmung der Maxima auftretenden. Demgegenüber ist die Anwendbarkeit dieser Methode nur auf Extrakte mit destilliertem Wasser beschränkt. Die vorgeschlagene Methode darf jedoch nicht als universeller Ersatz für chemische Analysen der Kunststoffextrakte angesehen werden, sondern ist ein empfindliches, rasch durchführbares zusätzliches Verfahren zur Beurteilung von Platten.

Auf Grund einer größeren Anzahl von Analysen, die mit dieser Methode in unserem Laboratorium bei der praktischen Beurteilung einer Reihe von Kunststoffen vom gesundheitlichen Gesichtspunkt aus durchgeführt wurden, kann unter standardisierten Bedingungen (50 ml Flüssigkeit/100 cm<sup>2</sup> Oberfläche bzw. 2,5 g des Kunststoffes während 10 Tagen bei Zimmertemperatur) als zulässiges Maß die Herabsetzung der ursprünglichen Höhe des Maximums auf 50% vorgeschlagen

Tabelle 7  
Vergleich einiger bei mehrfacher Extraktion aus dem Harnstoffomaldehydpreßstück bestimmter Werte

Zeit [h]	Formaldehyd [ $\mu\text{g/ml}$ ]	Harnstoff [ $\mu\text{g/ml}$ ]	Ammoniumsälze [ $\mu\text{g/ml}$ ]	Übrige Werte	% des ursprünglichen Sauerstoff- maximums
1. Extrakt					
2	1,3	—	—		—
4	—	8,5	—		0
8	3,2	8,5	2		0
24	7,0	15,0	—		0
48	13,0	19,5	3,5	Abdampfdruckstand: 30 mg/100 cm <sup>2</sup> oxydierbare Stoffe: 0,12 mg KMnO <sub>4</sub> /100 cm <sup>2</sup>	0
2. Extrakt					
2	0	—	—		—
4	0	0	—		82
8	0	0	0		80
24	0	7	0,6		51
48	1,4	3,7	2,9	Abdampfdruckstand: 10 mg/100 cm <sup>2</sup> oxydierbare Stoffe: 0,12 mg KMnO <sub>4</sub> /100 cm <sup>2</sup>	6
3. Extrakt					
2	0	7,7	—		—
4	0	16,0	—		—
8	0	—	0		80
24	0,4	20,0	0		69
48	0,9	20,0	0		44
72	3,5	—	2,1	Abdampfdruckstand: 16 mg/100 ml oxydierbare Stoffe: 0,36 mg KMnO <sub>4</sub> /100 cm <sup>2</sup>	33



werden. Wenn auch die Unterdrückung des Maximums geringer ist, ist es trotzdem notwendig, die extrahierten Substanzen näher zu untersuchen, da diese in gesundheitlicher Hinsicht von unterschiedlicher Bedeutung sein können. Deshalb ist die beschriebene Methode nur eines der geeigneten Kriterien orientierenden Charakters für die hygienische Beurteilung der mit Lebensmitteln in Berührung kommenden Kunststoffe.

#### Zusammenfassung

Es wird vorgeschlagen, die Unterdrückung von Sauerstoffmaxima polarographischer Kurven durch wäßrige Extrakte von Plasten als eines der allgemeinen Kriterien zur Beurteilung der herausgelösten Substanzen heranzuziehen. Auf Grund von Modellversuchen und Untersuchungen an Kunststoffen wird vorgeschlagen, daß bei gesundheitlich unbedenklichen Plasten — unter standardisierten Bedingungen — die Unterdrückung des Sauerstoffmaximums 50% nicht übersteigen sollte.

#### Summary

Authors propose to apply as one of the general criteria to evaluate the extracted substances the suppression of oxygen maxima of polarographic curves by aqueous extracts of plastics. With regard to model tests and investigations with plastics it is suggested that the suppression of the oxygen maximum in plastics being sanitary unobjectionable — at standard conditions — should not exceed 50 per cent.

#### Резюме

Подавление кислородных максимумов полярографических кривых при помощи водных экстрактов синтетических смол предлагается использовать в качестве одного из общих критериев для охарактеризовывания экстрагированных веществ. На основании моделирования и исследований пластмасс предлагается установить, что для безвредных для здоровья пластмасс в стандартизированных условиях подавление кислородного максимума не должно превышать 50%.

#### Literatur

- [1] LEHMAN, A. J., Modern Packaging, Encyklopedia Issue 54 (1959).
- [2] STAUB, M., Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] **49**, 1 (1958).
- [3] HEYROVSKÝ, J.: Polarographie, theoretische Grundlagen, praktische Ausführungen und Anwendungen der Elektrolyse mit tropfender Quecksilberelektrode. Springer-Verlag, Wien 1941.
- [4] VAVRUCH, I.: Polarografická maxima v teorii a praxi (Polarographische Maxima in Theorie und Praxis). Verlag Spich, Praha 1949.
- [5] HEYROVSKÝ, J., Chem. zvesti **8**, 823 (1954).
- [6] HEYROVSKÝ, J., u. P. ZUMAN: Úvod do praktické polarografie (Einführung in die praktische Polarographie). Verlag ČSAV, Praha 1953.
- [7] VIGNOLI, L., u. B. CRISTAN, Chim. analytique **40**, 458 (1958).

J. HORÁČEK und Z. MALKUS, Hygiene-Institut Prag, Prag 10, Šrobárova 48. ČSSR.

Eingegangen 13. 4. 1962.