

Migration af aminer fra lamineret plast II

**Kontrolkampagne om primære aromatiske aminer,
2001/2002.**

(Migration of primary aromatic amines from flexible laminated plastics)

Xenia Thorsager Trier og Jens Højslev Petersen
Institut for Fødevarerikkerhed og Ernæring
Afdelingen for Kemiske Forureninger

Migration af aminer fra lamineret plast II

Kontrolkampagne om primære aromatiske aminer, 2001/2002.

(Migration of primary aromatic amines from flexible laminated plastics)

FødevarerRapport 2002:13

1. udgave, 1. oplag, juli 2002

Copyright: Fødevarerdirektoratet

Oplag: 400 eksemplarer

Tryk: Schultz

Pris: Kr. 50,- inkl. moms

ISBN: 87-91189-46-2

ISSN: 1399-0829

Id-nummer: 02013

Forsiden: Collage indeholdende et udvalg af de analyserede farvestrålende plastlaminater svejset til poser, blandet med indtryk fra laboratoriet
Billeder og forside collage: Jens Højslev Petersen

Prissatte publikationer kan købes i boghandelen eller hos:

Danmark.dk

Tlf. 1881 (Danmark)

Tel.: +45 35 45 00 00 (International calls)

E-mail - Sp@itst.dk

www.netboghandel.dk

Fødevarerdirektoratet

Mørkhøj Bygade 19, DK-2860 Søborg

Tlf. + 45 33 95 60 00, fax + 45 33 95 60 01

Hjemmeside: www.foedevaredirektoratet.dk

Fødevarerdirektoratet er en del af Ministeriet for Fødevarer, Landbrug og Fiskeri. Direktoratet står for administration, forskning og kontrol på veterinær- og fødevarerområdet. Herunder varetages opgaver vedrørende dyreværn for Justitsministeriet.

Regeldannelse, koordination, forskning og udvikling foregår i Fødevarerdirektoratet i Mørkhøj. Kontrollen med fødevarer fra jord til bord og tilsyn med veterinære forhold varetages af de 11 fødevareregioner, som er oprettet pr. 1. januar 2000.

Direktoratet består af ca. 550 årsværk, som er placeret i Mørkhøj og ca. 1.600 årsværk, som er fordelt på de 11 regioner.

Indhold

1	Sammendrag	5
2	Indledning	9
3	Materialer og metoder	13
3.1	Prøvematerialet	13
3.1.1	Prøveudtagningen	15
3.1.2	Forsendelse og transport	15
3.1.3	Modtagelse af prøver i analyselaboratoriet	16
3.2	Migrationstest og analyser	16
3.2.1	Optagelse af infrarødt spektrum	16
3.2.2	Fastlæggelse af testbetingelser og start af migrationstest	16
3.2.3	Analyse af simulator for PAA	17
3.2.4	Kvalitetssikring	17
3.2.5	Procedure for vurdering af analyseresultat	18
4	Resultater og diskussion	21
4.1	Migration af aminer	21
4.2	Infrarøde spektre	23
4.3	Overflade/vægtforhold	25
5	Konklusion	27
5.1	Anerkendelse	28
	English Summary	29
	Bilag 1	31
	Referencer	33

1 Sammen drag

Fleksible plastlaminater anvendes i stort omfang til emballering af fødevarer. Sådanne film kan være fremstillet af mange lag bestående af forskellige polymerer, sammenføjet med lim indeholdende blandt andet aromatiske isocyanater. Disse kan, hvis plastlaminatet bringes i kontakt med fødevarer før limen er fuldt hærdet, migrere til fødevaren og her omdannes til primære aromatiske aminer (PAA). Migrationen af isocyanater mindskes, efterhånden som limen hærdner. Hærdningstiden bliver derfor en kritisk parameter, og Fødevaredirektoratet havde derfor planlagt at gennemføre en kontrolkampagne på området i vinteren 2001/2002.

Medio august 2001 blev der i pressen offentliggjort resultater af en undersøgelse af PAA-indholdet i en række plastemballerede fødevarer på det danske marked. Ifølge denne undersøgelse skulle der ske en væsentlig afsmitning af PAA til fødevarerne. Fødevaredirektoratet kunne dog ved en nærmere gennemgang af undersøgelsen vise, at analyse og prøveudtagning var behæftet med mange fejl, og at resultaterne derfor efter alt at dømme ikke var korrekte. Da hærdningstiden, som nævnt, er en kritisk parameter, kunne man imidlertid ikke afvise, at der kunne være problemer med PAA afsmitning fra plastlaminater til fødevarer. Som en hurtig kontrolforanstaltning besluttede Fødevaredirektoratet derfor omgående at igangsætte en pilotkampagne omfattende et mindre antal prøver. Ved pilotkampagnen, kunne der ikke påvises afsmitning af PAA fra nogle af de testede plastlaminater. Pilotkampagnen tjente samtidig det formål at danne grundlag for planlægningen af den her rapporterede, større kontrolkampagne.

Denne kontrolkampagne adskiller sig fra pilotkampagnen bl.a. ved, at prøverne fortrinsvis er blevet udtaget hos danske plastlaminatproducenter, mens prøverne i pilotkampagnen blev udtaget i det efterfølgende handelsled, dvs. hos de fødevarereproducerende virksomheder. Dermed har det i denne kontrolkampagne været muligt at udvælge limede laminater på det tidligst mulige stadie, nemlig umiddelbart efter at de er frigivet til salg fra producenten. På dette stadie skulle der være størst chance for at finde laminater, hvor limen ikke er fuldt hærdet, og hvor der dermed er den største risiko for at finde migration af PAA. Dog er der i denne kampagne også udtaget prøver ved importører af lamineret plast, typisk fødevarereproducerende virksomheder som foretager egen import. Prøverne blev udtaget af Fødevareregionerne og blev sendt til analyse på Institutet for Fødevarsikkerhed og Ernæring i Søborg, som er kontrollaboratorium på området.

For at bremse hærdningsprocessen og dermed bevare prøvens indhold af ikke polymeriseret isocyanat og PAA fra prøveudtagnings- til analysetidspunktet blev hele prøveruller eller, alternativt, udskårne prøveemner indpakket først i lys, luft- og vandtæt emballage og dernæst transporteret og opbevaret på køl ved +5 °C indtil prøven blev analyseret. Prøveemner bestående af en stak på ca. 50 ikke-adskilte laminat stykker blev udskåret 2 cm inde i rullen, målt fra rullens ydre radius, og midt på rullens bredde. For at analysere materiale som har haft minimal adgang til luft, lys og vanddamp blev delprøver til analysen udtaget midt i stakken.

Fødevarsimulator og testbetingelser ved migrationstesten blev fastlagt i henhold til gældende regler. Efter migrationstesten blev det samlede indhold af primære aromatiske aminer i føde-

varesimulatoren målt med en analysemetode der anbefales af de tyske myndigheder (BgVV). Da den anvendte analysemetode ikke kan bruges til bestemmelse af PAA i fødevarer i olivenolie, blev laminaer beregnet til at komme i berøring med fedtholdige fødevarer i stedet testet med fødevarer i 3% eddikesyre. Denne simulator anses for at være den strengeste ved test af laminaer for migration af PAA. Typisk skulle prøverne i henhold til reglerne testes i en 10 dages migrationstest, men der blev yderligere udført en ”hurtigtest”, ligesom det blev gjort i pilotkampagnen. I tilfælde af signifikante fund af PAA'er i hurtigtesten, skulle prøverne fra 10 dages eksponeringen også analyseres. Fandtes der i hurtigtesten eller 10 dages testen PAA over $\frac{1}{4}$ af grænseværdien på 20 μg anilin/kg fødevarer (dvs. over 5 μg anilin/kg fødevarer), ville ekstra migrater endvidere blive sendt til et tysk laboratorium. Da BgVV-metoden er en uspecifik analysemetode var dette nødvendigt for at sikre, at de mængder af PAA, der blev fundet ikke stammede fra interfererende stoffer. Derfor skulle laboratoriet med en massespektrometrisk analysemetode identificere og kvantificere de aminer, der var i det pågældende migrat.

Parallelt med PAA-analyserne blev der optaget infrarøde (IR) spektre af prøverne. Generelt udviste de undersøgte laminaer som kun havde hærdet i kort tid (under 10 dage) en kraftig absorption ved ca. 2274 cm^{-1} , det karakteristiske bølgetal for isocyanaternes NCO-gruppe. Selvom de fleste film, der havde hærdet i længere tid, udviste ingen eller kun svag absorption, var der enkelte af de film som havde hærdet i helt op til 57 dage, som stadig udviste en middelstærk absorption. Der er derfor anledning til nærmere at undersøge potentialet i at anvende IR-spektrometri til udvælgelse af prøver, som det kunne være aktuelt at kontrollere for indhold/afgivelse af såvel aromatiske som alifatiske isocyanater og deres reaktionsprodukter..

I den gennemførte kampagne blev der i 2 prøver, ud af i alt 33 analyserede prøver, påvist migration af PAA over laboratoriets akkrediterede analysemetodes detektionsgrænse på 1,1 μg anilin/kg fødevarer. Denne detektionsgrænse er baseret på såvel laboratoriets egen interne detektionsgrænse som på metodens eksterne reproducerbarhed, der er fastlagt ved en ringtest med andre, primært danske, laboratorier. Der blev dog i et større antal prøver set spor af PAA over laboratoriets interne detektionsgrænse. Til sammenligning blev der i pilotkampagnen slet ikke set nogen afsmitning. Dette afspejler sandsynligvis at prøverne i denne kampagne generelt er udtaget tættere på lamineringstidspunktet, hvor der er større risiko for at finde migration af PAA. Den fundne migration ligger imidlertid for alle prøver væsentligt under den af EU fastsatte grænseværdi på 20 μg anilin/kg fødevarer.

For en del af de indsamlede prøver gælder, at udformningen af den færdige pakning giver anledning til at et stort emballageareal er i kontakt med en vægtmæssig lille mængde fødevarer. Mens man konventionelt regner med at der bruges 6 dm^2 emballage til indpakning af 1 kg fødevarer, ses her pakninger, hvor der bruges op til 200 dm^2 pr. kg. Det stiller store krav til analysemetodens detektionsgrænse, når det skal sikres at migrationsgrænsen, udtrykt i $\mu\text{g}/\text{kg}$ fødevarer, bliver overholdt.

Konklusionen fra denne kampagne er i overensstemmelse med konklusionen i pilotkampagnen. Der synes ikke at være et generelt problem med en betydelig afsmitning af primære aromatiske aminer fra limede plastfilm. Det er dog klart at der kan forekomme en vis lav migration af disse sundhedsskadelige stoffer. Det er derfor vigtigt at bidrage til det igangværende

arbejde i den Europæiske Standardiseringsorganisation (CEN) med at forbedre den eksisterende BgVV-analysemetode. Afgørende for om grænseværdien kan sænkes, er det dog at detektionsgrænsen for den kommende CEN-analysemetode, som skal anvendes til at be- eller afkræfte om PAA-migrationen stammer fra isocyanater og azofarvestoffer eller fra mere harmløse stoffer, bliver tilstrækkelig lav. Hvis det fagligt kan lade sig gøre at sænke detektionsgrænsen, synes der at være muligheder for, at den fælles EU-grænseværdi kan sænkes.

2 Indledning

Fleksible plastlaminater anvendes i stort omfang til emballering af fødevarer. Selv om disse film virker meget tynde, er de ofte fremstillet af mange lag bestående af forskellige polymerer. I nogle tilfælde kan sådanne flerlagsmaterialer fremstilles ved en co-ekstrudering, hvor lagene sammenføjes alene ved varmepåvirkningen. I andre tilfælde er materialerne i to tilgrænsende lag så uforenelige, at de må sammenføjes med lim.

Den lim som bruges er ofte baseret på monomerer af isocyanater og alkoholer, der i polymeriseret (hærdet) form kaldes for polyurethan. Det er meget vigtigt, at denne polymeriseringsreaktion får lov at løbe til ende, så polyurethanen får tid nok at danne et sammenhængende netværk bundet til de øvrige lag i plastlaminatet. Hvis der endnu er rester af isocyanater tilbage, når laminatet kommer i kontakt med fødevarer, vil disse kunne migrere til fødevarer ved diffusion gennem det inderste lag plast. Hvis isocyanaterne kommer i forbindelse med vand, som typisk udgør en væsentlig bestanddel af fødevarer, kan der dannes aminer. Amindannelsen kan også finde sted i plasten, hvis der er vand til stede i plasten. Hvis der er tale om aromatiske isocyanater kan der dannes primære aromatiske aminer (herefter benævnt PAA). En oversigt over de relevante stoffer er anført i bilag 1. Såvel isocyanater som de herudfra dannede aminer kan være sundhedsskadelige, og er derfor uønskede i fødevarer. Endvidere må det antages, at der kan dannes andre stoffer med uforudsigelige sundhedsmæssige egenskaber, hvis isocyanater kommer i forbindelse med andre indholdsstoffer i fødevarer.

En anden kilde til afsmitning af primære aromatiske aminer fra plast kan være farvestoffer fremstillet ved en såkaldt "diazokobling". Sådanne farvestoffer kan indgå i trykfarver, pigmenter eller bruges til indfarvning af plasten.

Med det 6. ændringsdirektiv (2001/62/EF¹) til "Plastdirektivet" (90/128/EØF²) indføres en generel specifikation for materialer og genstande beregnet til kontakt med fødevarer, som indebærer at disse ikke må afgive påviselige mængder af primære aromatiske aminer til fødevarer. Direktivets bilagstekst lyder som følger:

" 1) Bilag V, afdeling A, affattes således:

»Afdeling A: Generelle specifikationer

Materialer og genstande, der fremstilles ved anvendelse af aromatiske isocyanater eller farvestoffer fremstillet ved diazokobling, må ikke afgive primære aromatiske aminer (udtrykt som anilin) i påviselige mængder (DL=0,02 mg/kg af levnedsmiddel eller levnedsmiddelsimulator, analysetolerance medregnet). Migrationsværdien af de primære aromatiske aminer, der er opført i dette direktiv, er dog ikke omfattet af denne restriktion.« "

Bestemmelsen sigter således især på at forhindre, at materialer beregnet til at komme i berøring med fødevarer afgiver aromatiske isocyanater og reaktionsprodukterne heraf - PAA. Metodens påvisningsgrænse defineres i ændringsdirektivet som 20 µg anilin/kg fødevarer, svarende til en skønnet detektionsgrænse for en fremtidig verifikationsmetode ved test af alle typer materialer og genstande omfattet af plastdirektivet på 10 µg/kg, tillagt en analyseusikkerhed på yderligere 10 µg/kg. Bestemmelsen vil blive

analyseusikkerhed på yderligere 10 µg/kg. Bestemmelsen vil blive implementeret i næste udgave af Bekendtgørelsen om Materialer og Genstande.

Instituttet for Fødevarerikkerhed og Ernæring (IFSE) deltager i udarbejdelsen af analysemetoder gennem det den Europæiske Standardiseringsorganisation (CEN). Da der for nylig er blevet vedtaget en standardiseret analysemetode til brug for kontrol af EU-grænseværdien for restindhold af isocyanater i plast, har det været planlagt at gennemføre en kontrolkampagne med dette tema i vinteren 2001/2002. Herudover deltog Fødevaredirektoratet i 2000/2001 i et nordisk projekt om lim, som primært havde til formål at indsamle viden om dette område. Gennem arbejdet med dette projekt og ved det gennemførte seminar i første halvdel af 2001, blev det klart, at hærningstiden for isocyanatbaserede lime er en kritisk parameter.

Medio august 2001 blev der i pressen offentliggjort resultater af en undersøgelse af PAA-indholdet i en række plastemballerede fødevarer på det danske marked. Ifølge denne undersøgelse skulle der ske en væsentlig afsmitning af PAA til fødevarerne. Som en kombination af den allerede planlagte kontrolkampagne og opfølgning på pressens undersøgelse gennemførte Fødevaredirektoratet umiddelbart efter vedtagelsen af den 6. ændring til plastdirektivet en pilotkampagne hvor migrationen af PAA fra et mindre antal plastlaminater blev målt (Trier og Petersen, 2001³) for at kunne vurdere om afsmitning af PAA'ere var et generelt problem. I den forbindelse blev det også pålagt fødevareregionerne at foretage en ekstra kontrol af, at virksomhederne havde den fornødne dokumentation for, at reglerne for migration af disse stoffer blev overholdt. Ud fra disse data blev det konkluderet at der ikke så ud til at være problemer med for høj migration af PAA, men det blev dog besluttet snarest at gennemføre en kampagne omfattende et større antal prøver udtaget hos producenter og importører af limede plastlaminater for at få et mere repræsentativt overblik over status. Også de hollandske myndigheder gennemførte en mindre undersøgelse af PAA-migrationen fra 12 prøver plastlaminater i efteråret 2001. Migrationen fra to af prøverne oversteg migrationsgrænsen (Bouma and Wijma, 2002⁴).

Ligesom i de to ovenfor nævnte undersøgelser anvendes i denne kontrolkampagne en tysk analysemetode fra Bundesinstitutes für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BgVV). BgVV-metoden⁵ er en uspecifik screeningsmetode, som måler summen af alle tilstedeværende primære aromatiske aminer i vandige fødevarer simulatorer. Hvis man med denne analysemetode finder en PAA-migration der er lavere end migrationsgrænsen kan plastmaterialet derfor "frikendes". Ved fund af en migration højere end den i direktivet definerede detektionsgrænse skal man, som kontrollerende myndighed, foretage yderligere undersøgelser. Dette gøres for at eftervise, at det ikke drejer sig om tilladte stoffer fra positivlisten i plastdirektivet, som i BgVV-metoden kan reagere som PAA'er, men som er regulerede med højere grænseværdier end PAA'erne. Der foregår for tiden i CEN et større udredningsarbejde for at klarlægge hvilke stoffer den kan give anledning til sådanne "falsk positive" resultater.

Det må vurderes at BgVV-metoden er velegnet til brug i virksomhedernes egenkontrol, hvor man forholdsvis hurtigt skal have svar på, om der kan afgives PAA'er fra et laminat eller ej. Findes der ingen PAA'er med metoden, er lim baseret på aromatiske isocyanater hærnet tilstrækkeligt til at plastmaterialet kan betragtes som lovlig på dette punkt og kan anvendes som fødevareremballage. Også offentlige kontrollaboratorier kan anvende metoden til kontrol-

formål – men her kan metoden ikke stå alene, idet der ved en konstatering af indhold over migrationsgrænsen skal foretages yderligere målinger for at afgøre om reglerne er overholdt.

Til pilotundersøgelsen traf Fødevaredirektoratet aftale med et tysk laboratorium om at få udført analyser af et mindre antal limede plastlaminater som akkrediteret prøvning. Da der var blevet sat spørgsmålstegn ved pressens undersøgelse på grund af den anvendte prøveudtagning samt analyse, blev det besluttet at anvende en metode, som laboratoriet var akkrediteret til for at undgå yderligere diskussioner om dette punkt. Institutet for Fødevarerikkerhed og Ernæring har derfor indkøbt den tyske analysemetode og har opnået akkreditering for såvel migrationstest som analyse. Test og analyser i den her rapporterede kontrolkampagne er derfor foretaget på Institut for Fødevarerikkerhed og Ernæring i Mørkhøj.

Denne rapport beskriver resultaterne af kontrolkampagnen samt omstændighederne ved gennemførelsen.

3 Materialer og metoder

3.1 Prøvematerialet

I alt 33 prøver plastlaminater blev udtaget hos producenter og importører af plastlaminater af Fødevarerregionerne i perioden 19.december 2001 til 20. februar 2002. Prøverne skulle, i henhold til de udsendte retningslinier, være

- limet med aromatiske isocyanater,
- om muligt være friskfremstillede men salgsklare,
- helst være beregnede til vandige fødevarer og
- udtaget hos producenter af laminater eller hos importører.

Data om de udtagne prøver fremgår af tabel 1.

Tabel 1: Prøveudtagningsoplysninger (Sampling information)

IFE-prøvenr. Sample no.	Prøveudtagende region, Prøvens oprindelse Regional Authority, Country of origin for the sample	Fødevarer Type of Food	Polymer- lag med fødevarer- kontakt Polymer in food contact layer	Tykkelse af kon- taktlag Thickne- ss of layer (µm)	Antal limlag No of adhe- sive layers	Andre poly- merlag Other poly- mer layers	Filmens tykkelse Thick- ness of filmlayer (µm)	Anvendte isocyanater Isocyanates used	Typisk film/fødeva- re forhold Film sur- face to weight of food (dm ² /kg)	Hærdnings- tid før analy- se Curing time before analysis (dage/days)
IL01 01368	Odense, DK	Frosne rejer i dej	PE	45	2	m-OPP/OPP	89	MDI, TDI, HDI	i.o.	5
IL01 01369	Odense, DK	Fiskenuggets (dej)	OPP	25	1	OPP	67	MDI, TDI, HDI	18	5
IL01 01370	Odense, DK	Kartoffelchips	OPP	30	1	m-OPP	52	MDI, TDI, HDI	22	6
IL01 01372	Vejle, DK	Ost	LLDPE	60	2	OPA	109	MDI	i.o.	8
IL01 01373	Vejle, DK	Saltgurker	LDPE	90	1	OPA	107	MDI	i.o.	5
IL01 01374	Vejle, DK	Skiver Bacon	PE	50	1	PETP	64	MDI, HDI	i.o.	8
IL01 01375	Vejle, DK	Kødpålæg	PE	51	1	PETP	64	MDI, HDI	i.o.	7
IL02 00007	Herning, Italien	Lågfolie til div. bakker	LLDPE	50	1	PETP	64	i.o.	i.o.	-
IL02 00008	Herning, DK	Slik	PE	40	1	OPP	62	MDI	40	21
IL02 00009	Herning, DK	Kaffe	PE	70	2	m-PET/PET	98	MDI	26	19
IL02 00010	Herning, DK	Ris	PE	80	1	PET	94	MDI	9,8	19
IL02 00011	Esbjerg, Frankrig	Kartoffelbåde	PE	50	1	m-PET/OPP	86	i.o.	i.o.	-
IL02 00012	Esbjerg, Sverige	Kartoffelskiver	PE	50	2 (lak)	m-PETP/c- OPP	86	PU-lak	i.o.	-
IL02 00013	Esbjerg, Finland	Kartoffel	PE	55	1	PA	79	i.o.	i.o.	-
IL02 00014	Esbjerg, Finland	Pasta	PE	i.o.	1	OPA	78	i.o.	i.o.	-
IL02 00015	Ringsted, DK	Pulversuppe	LDPE	25	2	alu/papir	109	MDI-PU	ca. 50	-
IL02 00016	Ringsted, DK	Margarine	LDPE	15	1	papir/alu	84	MDI	3,5	-
IL02 00017	Vejle, DK	Kartoffelchips	OPP	20	1	OPP	40	i.o.	>6	38
IL02 00018	Vejle, DK	Chokolade småkager	PP (cast)	25	2	PET/alu/OPP	50	i.o.	>6	94
IL02 00019	Vejle, DK	Revet ost	PE / EVOH	60	1	OPA	77	i.o.	>6	57
IL02 00020	Vejle, DK	Revet pizza- topping	PE / EVOH	60	1	OPA	74	i.o.	>6	-
IL02 00021	Vejle, DK	Plantemarga- rine	PE (peel)	40	1	m-PET	54	i.o.	>6	58
IL02 00035	Vejle, DK	Frosne rejer	PE	70	1	OPA	87	2,4/4,4 MDI *)	10	12
IL02 00036	Vejle, DK	Ris/majssnacks	OPP	30	1	m-OPP	52	2,4/4,4 MDI *)	200	6
IL02 00037	Vejle, DK	Peber, hel	PE	50	1	PETP	64	2,4/4,4 MDI *)	96	6
IL02 00038	Vejle, Holland	Chokolade kage	OPP	15	1	OPP	32	i.o.	2,25	54
IL02 00039	Vejle, Tyskland	Romkugler	OPP	20	1	met	42	i.o.	1,05	520
IL02 00107	Nordjylland, Østrig	Mælkepulver	PE	?	2	PA	82	i.o.	<6	-
IL02 00121	N.Ø.Sjælland, DK	Kaffe	LDPE	70	1	OPA	87	MDI	>6	10
IL02 00122	N.Ø.Sjælland, DK	Ost	LDPE	30	1	OPA	44	MDI	>6	9
IL02 00161	Vejle, Finland	Ost		i.o.	i.o.	i.o.	449	i.o.	75	20
IL02 00162	Vejle, Sverige	Dækfilm Ost ?	PE (peel)	i.o.	i.o.	APET	109	i.o.	25	28
IL02 00190	Sønderjylland, Finland	i.o.	PE (peel)	50	i.o.	OPA	89	i.o.	i.o.	70

i.o. ”ikke oplyst” (*not stated*)

*) Af de fra producenten medfølgende datablade fremgår denne betegnelse, samt CAS-nummer 26447-40-5 (som ikke er MDI).

MDI: Diphenylmethan 2,4' og/eller 4,4' diisocyanat (aromatisk)

TDI: 2,4 og/eller 2,6 Toluen diisocyanat.(aromatisk)

HDI: Hexamethylen diisocyanat (aliphatisk)

PU Polyurethan

PE: Polyethylen

LDPE: Low Density Polyethylen

LLDPE: Linear Low Density Polyethylen:

PET/PETP Polyethylen Terephthalate

APET: Amorf Polyethylen Terephthalate

EVOH: Polyvinyl alkohol

PA: Polyamid (Nylon)

OPA: Orienteret Polyamid

OPP: Orienteret Polypropylen

3.1.1 Prøveudtagningen

Filmene blev udtaget efter følgende retningslinier:

”Det er vigtigt, at filmene bliver udtaget i situationer, hvor der er størst risiko for at finde overtrædelser af reglerne, hvilket for limede plastlaminater optræder under flg. forhold:

- Kort hærningstid, dvs. udtag en film, der lige er blevet frigjort til salg/fødevareremballering og så kort tid efter at lamineringen har fundet sted som muligt. En typisk hærningstid er 7 dage, men det afhænger af den anvendte limtype. Visse lime kræver op til flere ugers hærningstid.
- Lav temperatur <18 °C i lokalerne hvor filmrullerne opbevares i hærningsperioden.
- Lav luftfugtighed

Prøverne til analyse udtages 2 cm inde i plastrullen (målt fra rullens omkreds). Prøven udskæres midt på rullen. Medbring en solid hobbykniv og afse god tid til prøveudtagningen (især første gang). Aftal med virksomheden om der skal udtages en kontraprøve samtidig.

Prøvens dimensioner skal være: Tykkelse ca. 1 cm, bredde 40 cm, længde 30 cm. Prøven består således af en ”stak” af plastlaminat stykker (ca. 50), som ikke må skilles ad, heller ikke under udskæringen. Årsagen er, at luftens fugt accelererer limens hærning, og at luftens ilt nedbryder aminerne. Prøven indpakkes i rent aluminiumsfolie. Udenpå folien påsættes et klistermærke, der viser hvilken side af laminatet, som er beregnet til at komme i kontakt med fødevareren. Aluminiumspakken lægges i en ren, kraftig plastpose (af ren PE eller PP), luften presses ud og posen svejses til. Hvis man i stedet for at skære prøven ud på stedet vælger at udtage hele plastruller, anvendes de allerede udsendte plastposer. Vær opmærksom på at fremgangsmåden med at sende hele rullen til IFE-F næppe er forenelig med udtagelse af en kontraprøve”.

3.1.2 Forsendelse og transport

Retningslinierne for transport af prøver fra regionerne til laboratoriet i Søborg, afd. IFE-F var som følger:

”Transporten til IFE-F skal for de fleste regioners vedkommende starte samme dag som prøven udtages. Prøven skal opbevares og transporteres på køl ved/under 5 °C, og være Fødevareredirektoratet i Mørkhøj i hænde næste morgen inden kl. 10. Til transporten kan der f.eks. anvendes køletasker, hvor der beregnes 1 køleelement pr. prøve. Prøverne kan sendes med

TNT eller et andet pakkeleveringsfirma. Afhentning sker typisk før kl. 14. Prøverne må ikke sendes med fly. IFE-F skal varsles senest samme dag, som prøverne udtages”.

3.1.3 Modtagelse af prøver i analyselaboratoriet

Umiddelbart efter modtagelsen af prøverne i Mørkhøj blev prøverne registreret. Delp prøver til analyse blev udtaget fra stakkene ved at tage laminat stykker midt i stakken, hvor de ikke havde været udsat for lys/luft. Var prøven blevet indsendt som en hel rulle, da blev prøven udtaget 2 cm inde i rullen målt fra den ydre radius. Hvis laget var mindre end 2 cm. tykt, blev prøven udtaget midt i laget. Delp prøver blev udskåret så der var samme trykmønster på hver delp prøve.

Ekstra prøvemateriale blev indsejset i lufttætte poser, og blev sat på frost ved -18°C .

3.2 Migrationstest og analyser

På alle modtagne prøver blev der gennemført en migrationstest og fødevarsimulatoren blev analyseret for indhold af total-PAA ved IFSE, Søborg. Der var endvidere truffet aftale med et eksternt laboratorium om at udføre kvantitativ bestemmelse af de specifikke aromatiske aminer, i tilfælde af at der skulle blive fundet prøver med en væsentlig migration af PAA.

Supplerende blev der af IFSE optaget infrarøde spektre af plastmaterierne før og efter migrationstesten, når dette var muligt.

3.2.1 Optagelse af infrarødt spektrum

Som i pilotkampagnen³ blev der optaget spektre af alle gennemskinnelige film med henblik på at konstatere et evt. indhold af isocyanater og polyurethan inden selve migrationsanalysen gik i gang. Der blev anvendt et Perkin-Elmer 1725X FTIR-Spektrometer med digitale spektrumbiblioteker, blandt andet Hummel polymer-bibliotek⁶. Plaster blev monteret i rammer og transmissionspektre optaget ved gennemlysning.

3.2.2 Fastlæggelse af testbetingelser og start af migrationstest

Straks efter udskæring blev delp prøverne sejset til poser, som blev påfyldt fødevarsimulator og eksponeret i kølerum eller varmeskab under de givne testbetingelse mht. temperatur og tid.

Håndtering af prøverne blev udført i hht. CEN-standard EN 1186 ”Materials and articles in contact with foodstuffs - Plastics“⁷. For hver enkelt prøve blev den relevante fødesimulator, testens varighed og testtemperaturen fastlagt i henhold til Cirkulære om Kontrol med Materialer og Genstande⁸. Disse testbetingelser fastlægges ud fra det oplyste anvendelsesområde for plastmaterialet når det bringes i kontakt med fødevaren. For de fleste prøver resulterer dette i en varighed af testen på



10 dage (Tabel 3), og i de fleste tilfælde var der tale om ensidig test i svejset pose. I enkelte tilfælde blev det ikke oplyst hvilken side som var beregnet til kontakt med fødevarer, derfor blev to prøver testet ved dobbeltsidig test, dvs ved nedsenkning af plasten i fødevarer-simulatoren.

I de tilfælde hvor standarden foreskriver brug af fedtsimulator – som det ikke er teknisk muligt at anvende i kombination med BgVV-metoden – valgtes værste tænkelige betingelser i form af 3% eddikesyre som simulator.

Som det var tilfældet i den tidligere gennemførte pilotkampagne, blev der lavet en tilsvarende ”hurtigtest”, for at kunne vurdere på hvilket niveau PAA afsmitningen fra prøverne lå.

3.2.3 Analyse af simulator for PAA

Efter eksponering af prøverne til den relevante fødevarer-simulator, som beskrevet under 3.2.2, blev indholdet kaldet migratet, straks analyseret for indhold af PAA, eller alternativt overhældt på glas til senere analyse. Glassene blev i nogle tilfælde opbevaret mørkt ved +5 °C i op til 12 dage, idet holdbarhedsforsøg foretaget på Fødevarerdirektoratet har vist, at der ikke sker ændringer i fødevarer-simulatorens PAA-indhold i dette tidsrum.

Koncentrationen af PAA i fødevarer-simulatoren bestemmes ved at tilsætte nitrit under sure betingelser. Herved dannes ved reaktion med evt. tilstedeværende PAA i prøven en diazoforbindelse, som kobles med N-(1-naphthyl)-ethylendiamin til et azofarvestof. Farvestoffet opløses/opkoncentreres ved fastfaseekstraktion, hvorefter opløsningens absorbans (farvestyrke) måles spektrofotometrisk ved 550 nm, og koncentrationen af PAA beregnes som anilinhydrochlorid (AHCl) overfor en standardkurve baseret på kendte koncentrationer af anilinhydrochlorid.

Fremgangsmåden svarer til den officielle tyske BgVV metode⁵ med enkelte modifikationer. En dansk oversættelse af hele metoden er givet i Trier og Petersen, 2001³.

Inden den fundne migration af PAA sammenlignes med migrationsgrænsen, omregnes den ovenstående værdi for AHCl pr 100 ml simulator til µg anilin pr. kg fødevarer-simulator.

3.2.4 Kvalitetssikring

Prøveserier: Der blev ved modtagelsen af hver enkelt prøve startet migrationstest af

- 4 delprøver som blev eksponeret i 20 timer til hurtigtesten. Heraf blev den ene delprøve anvendt til at fastlægge matrix-blindværdien.
- 4 delprøver som blev eksponeret i typisk 10 dage til regelret test efter reglerne. Heraf blev den ene delprøve anvendt til at fastlægge matrix-blindværdien.
- 5 delprøver som om nødvendigt skulle sendes til verifikationslaboratoriet.

For hver prøveserie og simulator blev der endvidere medtaget 2 reagensblind og en kontrolprøve (3 µg 2,4-TDA/100 ml). Den gennemsnitlige responsfaktor for 2,4-TDA var 92,5% ± 1,7% sammenlignet med anilinhydrochlorid (µg AHCl fundet x 100/µg 2,4-TDA tilsat).

Kontrolkort: Kontrolkortet ”Kvalitet 5” (Dansk Hydraulisk Institut, marts 2000) blev anvendt til at følge om analysemetoden var under kontrol. Data for reagensblind, kontrolprøver og standardkurvens parametre blev løbende tastet ind i hvert sit kontrolkort. Det blev i løbet af kampagnen muligt at reducere antallet af punkter på standardkurven fra 7 til 3 niveauer plus en blindprøve. En sådan 3-punkts standardkurve blev medtaget i hver 5. analyseserie. Beregning af migrationen var altid baseret på en gennemsnitlig standard kurve, som blev konstrueret vha. kontrolkortenes beregnede gennemsnitsværdier for hældning og skæringspunkter. En 7-punkts standard kurve blev dog medtaget mindst én gang hver tredje måned.

Analyseusikkerhed: I forbindelse med indkøring af den akkrediterede analysemetode blev den samlede usikkerhed (R) stammende fra såvel selve PAA-bestemmelsen som fra migrationstesten vurderet at ligge på 30% når PAA-mængden var mindst svarende til 0,55 µg anilin/kg fødevarsimulator. Usikkerheden på migrationstesten inkluderer i princippet forhold som er udenfor laboratoriets kontrol, herunder om det testede laminat er homogent med hensyn til limlagets tykkelse. Under kampagnen er der udført en del 3-dobbelte bestemmelser på ”naturlige” prøver, og resultaterne af disse bestemmelser bevirker ikke at vurderingen af analyseusikkerhedens størrelse øges.

Detektionsgrænse: I forbindelse med akkrediteringen af metoden kunne der på basis af det daværende datagrundlag fastlægges en detektionsgrænse for analysemetoden på 0,5 µg anilinhydrochlorid (AHCl)/100 ml simulator svarende til 1,1 µ anilin/kg. Ved fastlæggelse af denne detektionsgrænse blev der lagt betydelig vægt på den eksterne reproducerbarhed som blev opnået i en af IFSE arrangeret ringtest⁹ hvor 10 laboratorier deltog.

Gennem kampagnen er der opsamlet et noget større datagrundlag bl.a. i form af gentagne analyser af kontrolopløsninger og 3-dobbelte bestemmelser af prøver som udviste en lav, men målbar, migration af PAA. Den herved opnåede interne reproducerbarhed kunne således beregnes til 0,00034 µg AHCl pr. 100 ml simulator i såvel 3% eddikesyre som i destilleret vand, mens den interne reproducerbarhed blev beregnet til hhv. 0,045 og 0,2 µg AHCl pr. 100 ml i 3% eddikesyre og i vand. En ”intern” detektionsgrænse kan således anslås til hhv. 0,2 µg anilin/kg i 3% eddikesyre og 0,5 µg anilin/kg i destilleret vand, idet det forudsættes

- at der eksponeres 2 dm² plast under testen med 100 ml simulator
- at der i praktisk brug kommer 6 dm² plast i kontakt med 1 kg fødevarsimulator og
- at der omregnes fra anilinhydrochlorid til anilin

Analyseresultater der ligger i området mellem den interne detektionsgrænse og den ”akkrediterede” detektionsgrænse er i Tabel 3 angivet i parentes.

3.2.5 Procedure for vurdering af analyseresultat

Efter gennemførelsen af hurtig testen (typisk af 20 timers varighed) blev der indledningsvis analyseret en poollet prøve bestående af 3 x 33 1/3 ml simulator fra hver af de 3 delprøver. På basis af resultatet heraf blev det besluttet om de enkelte delprøver skulle analyseres separat.

Fra kampagnens start blev der opsat 4 aktionsniveauer. I Tabel 2 ses disse udtrykt, dels i de enheder som umiddelbart bruges i metoden (μg anilinhydrochlorid/100 ml), dels i de enheder grænseværdien er opgivet i (μg anilin/kg fødevarer).

Tabel 2: Aktionsniveauer: PAA-migration som udløser hhv. frikendelse af plastlaminatet og/eller fortsat analyse af prøver. *(Results from the migrationtest, which determines acceptance of sample and/or further analysis).*

Resultat af hurtig test <i>(Result from quick test)</i> µg AHCl/100 ml (µg anilin/kg)	Aktion (Action)
< 0,5 (< 1,1)	<ul style="list-style-type: none"> • Alle prøvens delprøver kan kasseres *. <i>(Further analysis stopped).</i>
0,5 – 2,3 (1,1 – 5,0)	<ul style="list-style-type: none"> • 10 dages forsøget forsættes og analyseres på 10. dagen *. <i>(10 days test continues).</i> • Findes i 10 dages forsøget indhold >5 µg anilin/kg fødevarsimulator, aftappes simulator fra de resterende 10 dages prøver og sendes til verifikationslaboratoriet på køl.
> 2,3 – 9,3 (>5,0 – 20)	<ul style="list-style-type: none"> • Prøverne sendes som poser straks til verifikationslaboratoriet, pakket så de kan holde den ønskede testtemperatur. <i>(Send samples for verification).</i> • 10 dages forsøget forsættes og analyseres på 10. dagen.
> 9,3 (>20)	<ul style="list-style-type: none"> • Prøverne sendes som poser straks til Tyskland, pakket så de kan holde den ønskede testtemperatur undervejs. <i>(Send samples for verification).</i> • Der gives besked til regionen om at tilbageholde partiet af plastlaminat. <i>(Withdraw the product)</i> • 10 dages forsøget forsættes og analyseres på 10. dagen.

* Når der i den poolede prøve blev påvist migration af PAA blev alle tre delprøver analyseret. *(All three single determinations were performed when trace amounts of PAA was seen in the pooled sample).*

4 Resultater og diskussion

De enkelte analyseresultater er vist i Tabel 3 sammen med de testbetingelser som er fastlagt for hver enkelt prøve såvel ved hurtigtesten som ved den konventionelle test. Herudover er der for transparente prøver anført en indikation af hvor stærk IR-absorptionen er ved ca. 2274 cm^{-1} svarende til forekomsten af isocyanaternes frie NCO-grupper.

4.1 Migration af aminer

I 2 ud af i alt 33 analyserede prøver er der påvist indhold af primære aromatiske aminer over eller på den akkrediterede metodes påvisningsgrænse på $1,1\ \mu\text{g}$ anilin pr. kg fødeavaresimulator. I begge tilfælde er der tale om en migration som ligger betydeligt under EU-migrationsgrænsen på $20\ \mu\text{g}$ anilin pr. kg fødeavaresimulator. Den ene prøve, nr. IL 02 0007, er en importeret plastfolie, hvor man ikke har kunnet oplyse, hverken om hvilke isocyanater der er brugt i limen eller om hvor lang hærningstiden har været. Den anden prøve, nr. IL 02 0016, er ikke et rent plastlaminat, idet den udover et plastlag også indeholder lag af alufolie og papir. Heller ikke for denne folie kunne hærningstiden oplyses.

I Tabel 3 er der udover for de to nævnte prøver anført resultater i parentes for yderligere 8 prøver. Her er angivet PAA-indhold der er mindre end den akkrediterede metodes detektionsgrænse, men større end de ”interne” detektionsgrænser i fødeavaresimulatorerne 3% eddikesyre og destilleret vand på hhv. $0,2$ og $0,5\ \mu\text{g}$ anilin pr. kg fødeavaresimulator. Dette har givet et større datagrundlag, som er anvendt til at undersøge om der er en korrelation mellem PAA-migration og parametre som hærningstid, limtype, tykkelsen af det lag plast som er i kontakt med simulatoren og typen af polymer som laget består af. Der har dog ikke med det foreliggende datagrundlag kunnet påvises sådanne umiddelbart tænkelige sammenhænge.

Det er tankevækkende at PAA-migrationen i de fleste tilfælde ser ud til at være lavere når emballagen testes i 10 dage, sammenlignet med når der testes i kun 20 timer på identiske prøver. Samtidig blev det konstateret at PAA-mængden i fødeavaresimulator (uden kontakt til emballagen) holdt sig konstant over 12 dage koncentrationen ved opbevaring i køleskab. En mulig forklaring kunne være, at det er isocyanater, der i første omgang migrerer ud i fødeavaresimulatoren og herefter omdannes til aminer. Hermed kan der muligvis opstå en koncentrationsgradient som kombineret med de aktuelle opløselighedsforhold for PAA i hhv. simulator og polymer bevirker at PAA optages i plasten over tid. Denne problemstilling undersøges pt. nærmere bl.a. ved laboratoriemæssige undersøgelser af indflydelsen af forskellige plastlaminater på genfindning af tilsat PAA.

Tabel 3: Testbetingelser og analyseresultater (*Test conditions and results*)

IFE-prøvenr. (Sample no.)	Fødevarer type (Type of food)	Hurtigttest (Quick test)				Standardtest (Standard test)				FT-IR-data
		Timer (Hours)	°C	Simulator (Simulant)	Resultat (Result) (µg anilin(e)/kg)	Dage (Days)	°C	Simulator (Simulant)	Resultat (Result) µg anilin(e)/kg	Ikke (not) transparent/NCO-signal (2274 cm ⁻¹)
IL0101368	Dej, andet bagværk	20	5	dest. vand	i.p.	10	5	dest. vand	i.a.	Ikke transparent
IL0101369	Dej, andet bagværk	20	20	dest. vand	i.p.	10	5	dest. vand	i.a.	Ikke transparent
IL0101370	Snittet grønt/fedt*	20	40	3% syre	i.p.	10	40	3% syre	i.a.	Ikke transparent
IL0101372	Ost	20	40	dest. vand	i.p.	10	5	dest. vand	i.p. (a)	stærk (<i>strong</i>)
IL0101373	Forarbejdet grønt	20	40	3% syre	(0.2)	10	40	3% syre	(0.4) (a)	medium
IL0101374	Røget kød	20	20	dest. vand	i.p.	10	5	dest. vand	i.a.	stærk
IL0101375	Fersk/røget kød	20	20	dest. vand	i.p.	10	5	dest. vand	i.a.	stærk
IL02 00007	Generelt brug	2	100	3% syre	1,7 (a)	¹ / ₂ t+ 9 d og 23 ¹ / ₂ t	100 40	3% syre	1,1 (a)	medium
IL02 00008	Konfektur (fedtet)	20	40	3% syre	i.p.	10	40	3% syre	i.a.	stærk
IL02 00009	Kaffe	20	40	3% syre	i.p.	10	40	3% syre	i.a.	Ikke transparent
IL02 00010	Ris	20	40	3% syre	(0.2)	10	40	3% syre	i.a.	medium
IL02 00011	Stegte kartofler	20	40	3% syre	i.p.	10	5	3% syre	i.a.	Ikke transparent
IL02 00012	Stegte kartofler	20	40	3% syre	i.p.	10	5	3% syre	i.a.	Ikke transparent
IL02 00013	Stegte kartofler	0,5	100	dest. vand	(0.5)	10	20	dest. vand	i.p. (a)	svag (<i>weak</i>)
IL02 00014	Pasta	20	40	dest. vand	i.p.	10	5	dest. vand	i.a.	i.p.
IL02 00015	Suppepulver	20	40	3% syre	i.p.	10	40	3% syre	i.a.	Ikke transparent
IL02 00016	Margarine	20	40	3% syre	(0.3)	10	40	3% syre	1,9 (a)	Ikke transparent
IL02 00017	Chips	20	40	3% syre	i.p.	10	40	3% syre	i.a.	Ikke transparent
IL02 00018	Bagværk	20	40	3% syre	i.p.	10	40	3% syre	i.a.	Ikke transparent
IL02 00019	Smelteost	20	40	dest. vand	i.p.	10	20	dest. vand	i.a.	medium
IL02 00020	Smelteost	20	40	dest. vand	i.p.	10	20	dest. vand	i.a.	svag
IL02 00021	Margarine	20	40	3% syre	(0.45)	10	20	3% syre	(0.34) (a)	Ikke transparent
IL02 00035	Krebsdyr	2	40	dest. vand	i.p.	10	5	dest. vand	i.a.	medium
IL02 00036	Snaks	20	40	3% syre	i.p. (a)	10	40	3% syre	i.a.	Ikke transparent
IL02 00037	Krydderi	20	40	3% syre	(0.2) (a)	10	40	3% syre	i.a.	stærk
IL02 00038	Kage	20	40	3% syre	i.p.	10	40	3% syre	i.a.	Ikke transparent
IL02 00039	Kage	20	40	3% syre	i.p.	10	40	3% syre	i.a.	Ikke transparent
IL02 00107	Mælkepulver	20	40	3% syre		aflyst (<i>cancelled</i>)				svag
IL02 00121	Kaffe	20	40	3% syre	i.p.	10	40	3% syre	i.a.	Ikke transparent
IL02 00122	Ost	20	40	3% syre	(0.2)	10	20	3% syre	i.a.	stærk
IL02 00161	Ost	20	40	3% syre	(1.0)	10	20	3% syre	(0.56) (a)	svag
IL02 00162 (b)	Ost	20	40	3% syre	i.p.	10	20	3% syre	i.a.	i.p.
IL02 00190 (b)	Ost	20	40	3% syre	(0.2)	aflyst (<i>cancelled</i>)				svag

(resultat): resultater angivet i parenteser ligger under metodens akkrediterede detektionsgrænse, men er større end eller lig den "interne" detektionsgrænse. *Results in parenthesis is above the "internal" detection limit but below the detection limit of the accredited method.*

(a): 3 delprøver analyseret, resultatet er et gennemsnit. *Mean value of three individual sub samples.*

(b): Prøver testet dobbeltsidigt ved nedsænkning i simulator. *Double sided test by total immersion*

i.p.: ikke påvist, dvs i 3% eddikesyre < 0,2 µg og i destilleret vand < 0,5 µg anilin/kg simulator. *Not determined.*

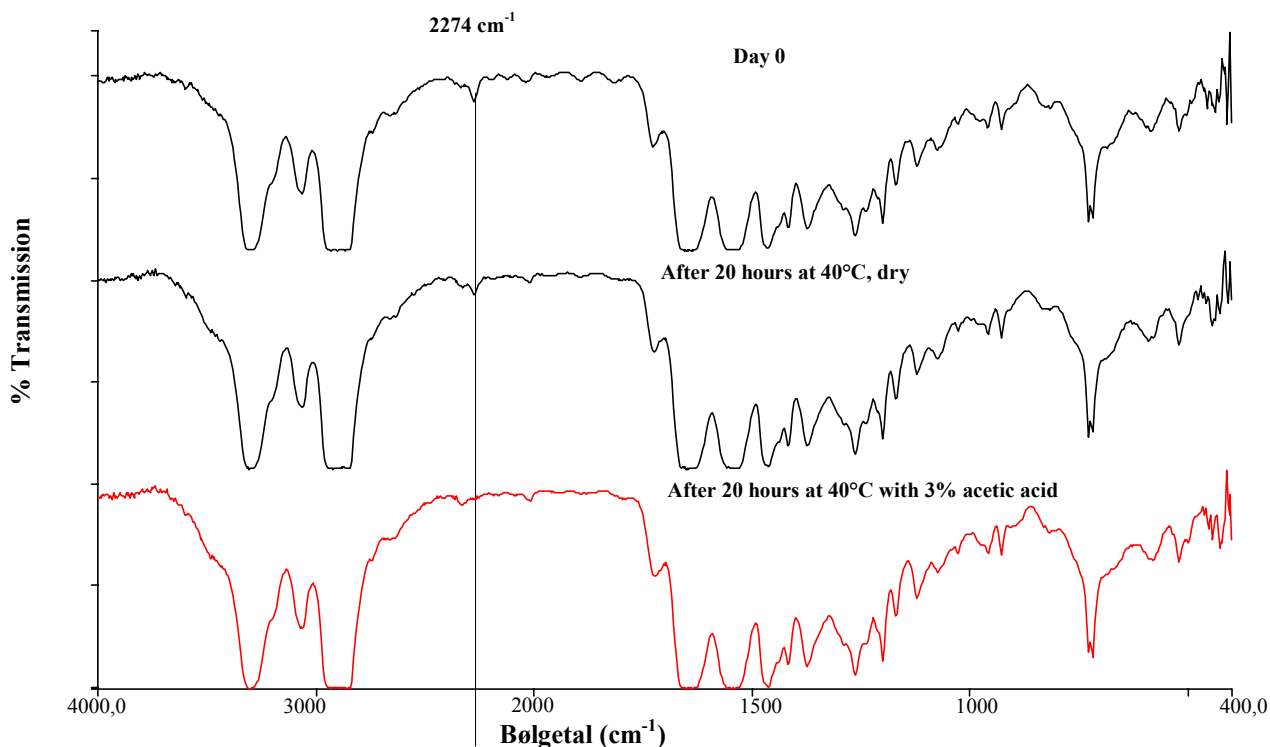
i.a.: ikke analyseret (pga. resultat i hurtigttest). *Not analysed.*

4.2 Infrarøde spektre

I forbindelse med den i efteråret 2001 gennemførte pilotkampagne³, blev påvisning af aromatisk polyurethan i de undersøgte detailemballager brugt som udvælgelseskriterium for de plastfilm der skulle analyseres for afgivelse af PAA. Det viste sig da også, at alle de film som blev udtaget til analyse på fødevarerproducerende virksomheder efter dette kriterium, faktisk indeholdt lim og/eller polyurethanlak baseret på isocyanater.

I denne kampagne er der stor sikkerhed for at de udtagne film indeholder lim, da de er udtaget i et handelsled, hvor de relevante produktoplysninger må formodes at eksistere. Der blev derfor optaget spektre af alle transparente film med henblik på at kunne konstatere om der kunne eftervises aromatisk polyurethan i alle de film der angiveligt var limet med aromatiske isocyanater (Tabel 3). Det viste sig ikke at være tilfældet. I mange af laminaterne er det ikke muligt med den her anvendte metodik at skelne polyurethanen på grund af dominerende absorptionsbånd fra de øvrige polymerer. Det kan skyldes at limen typisk påføres i et lag på kun ca. 2 μm , mens den gennemsnitlige totaltykkelse af de her analyserede laminater er på 83 μm .

Til gengæld var det i mange film muligt at se en betydelig absorption ved bølgetal ca. 2274 cm^{-1} som er karakteristisk for isocyanaternes NCO-gruppe⁶. Ved at optage spektre af filmen både ved modtagelsen i laboratoriet og efter migrationstestens gennemførelse kunne man følge NCO-gruppens forsvinden over tid. Ved supplerende at følge en ekstra prøve af filmen som blev opbevaret uden kontakt med fødevarer simulator, men ved identiske betingelser mht. tid og temperatur, kunne det konstateres at NCO-gruppen reagerer (absorptionen reduceres) hurtigst når plasten er i kontakt med en fødevarer simulator. Generelt reagerede (forvandt) NCO-gruppen hurtigere når plasten var i kontakt med 3% eddikesyre end når simulatoren var destilleret vand. Dette indikerer at 3% eddikesyre er den skrappeste simulator, da det må antages at isocyanaterne omdannes til aminer ved kontakt med simulatoren. I Figur 1 er vist tre spektre af den samme film hhv. ved modtagelsen, efter 20 timers kontakt med fødevarer simulator ved 40°C og efter opbevaring i tør tilstand ved tilsvarende betingelser.



Figur 1. FTIR-spektrer af prøve IL 02000122 ved modtagelsen og efter 20 timer.
(*Infrared spectra of a sample on receipt and after 20 hours*).

Graden af absorption ved 2274 cm⁻¹ er naturligvis forsøgt korreleret med den fundne PAA-migration fra de tilsvarende prøver. Disse parametre udviste imidlertid ikke nogen klar sammenhæng. Dette kan skyldes flere forhold, men de anvendte limtypers forskellighed må formodes at være en del af forklaringen. Mange moderne limtyper angives at være PAA-migrationsfri få timer eller dage efter de er påført. Dette kan opnås, dels ved at påføre isocyanaterne på delvist polymeriseret form (som præpolymerer/oligomerer med mindre tilbøjelighed at migrere pga. høj molekylvægt), dels ved at anvende alifatiske isocyanater (evt. som præpolymere). Såvel den terminale NCO-gruppe i oligomerer som monomere alifatiske isocyanater udviser den karakteristiske absorption, men dette resulterer ikke (nødvendigvis) i et påviseligt PAA-indhold i fødevarsimulatoren.

Der synes for de analyserede prøver at være en vis sammenhæng mellem en kort hærningstid og en kraftig NCO-absorption. Således udviser de transparente film som har hærdet under 10 dage en kraftig absorption. Omvendt er der dog også enkelte film som har hærdet i hhv. 19, 21 og 57 dage som stadig har en middel til kraftig absorption. Dette kan tages som en bekræftelse på, at der er mange forskellige lim-typer med forskellige nødvendige hærningstider på markedet.

Endelig er der en ikke overraskende tendens til, at reduktionen i NCO-absorption sker langsommere jo tykkere det plastlag er, som er beregnet til at komme i kontakt med fødevareren. Dette gælder uanset om plasten henstår i luft eller om der er simulatorkontakt. Årsagen er

sandsynligvis, at simulatoren er længere om at trænge ind i plasten og reagere med isocyanaterne i laminatet, ligesom diffusionsvejen for isocyanater til fødevarsimulatoren bliver længere.

4.3 Overflade/vægtforhold

Grænseværdien for migration af PAA udtrykkes som den mængde af PAA, der må afgives til et kg fødevarsimulator. Det fremgår af Cirkulæret om kontrol med materialer og genstande⁸, at der ved omregning af migrationen fra mængde pr. dm² til mængde pr. kg fødevar skal tages hensyn til overflade/vægt forholdet ved laminates reelle anvendelse i kontakt med fødevareren. For at give en sammenlignelig præsentation af analyseresultaterne er analysens slutresultater i Tabel 3 dog beregnet ved at følge den konventionelle fremgangsmåde, dvs. migrationen fra et prøveareal på 2 dm² analyseres, og dette omregnes til den tilsvarende koncentration der vil være i 1 kg fødevar, som er emballeret i 6 dm² emballage. Dette skyldes at det for et stort antal laminater ikke var muligt at få oplyst det typiske forhold mellem emballageoverflade og fødevar.

Imidlertid er der i forbindelse med kampagnen trods alt indsamlet en del oplysninger om de emballageoverflade/fødevarvægt-forhold som er aktuelle for en række emballagematerialer. Der er angivet forhold helt op til 200 dm²/kg fødevar for et enkelt produkt (prøve IL02 00036), altså ca. 33 gange højere end normalt. For at sikre at migrationsgrænsen er overholdt, skal emballagen derfor i princippet analyseres med en analysemetode med en lavere detektionsgrænse end den detektionsgrænse som laboratoriet er akkrediteret til (0,3 i forhold til 1,1 µg anilin), for at sikre at migrationsgrænsen er overholdt.

I tabel 3 er prøve IL 02 00161 et yderligere eksempel på et ekstremt emballageoverflade/fødevar forhold. Det drejer sig om enkeltvis indpakkede osteskiver (til cateringformål) hvilket giver en faktor 75. Hvis man anvender analyseresultatet opnået ved brug af laboratoriets ”interne” detektionsgrænse fås en PAA-migration svarende til 6,7 µg/kg.

5 Konklusion

Strategien i denne kampagne har været at udtage prøver til analyse for primære aromatiske aminer på færdigvarelagrene hos de laminatproducerende virksomheder og hos importører af laminater. Her måtte man forvente at kunne finde prøver med størst indhold af ikke-afhærdet lim, ligesom det her burde være muligt at finde ud af om prøvematerialet reelt indeholder isocyanatbaseret lim.

I den gennemførte kampagne blev der påvist migration af primære aromatiske aminer fra 2 ud af de 33 analyserede prøver med en akkrediteret analysemetode. Fra yderligere 8 prøver kunne der påvises spor af aminer over laboratoriets ”interne” detektionsgrænse i fødevaresimulatoren. I alle tilfælde er der dog tale om en migration langt under den af EU fastsatte migrationsgrænse. Da prøverne er udtaget tidligst muligt efter lamineringen har fundet sted, kan det konkluderes, at der ikke synes at være et generelt problem med afsmitning af PAA'er fra limede plastfilm beregnet til fødevareemballage. Dette bekræfter den konklusion som blev draget i en tidligere gennemført pilotkampagne.

Det skal dog bemærkes, at limede plastlaminater er et komplekst prøvemateriale. Kombinationen af flere polymerer med hver deres barriereegenskaber og forskellige typer af lim med varierende hærdningstider, stiller store krav til virksomhedernes egenkontrollsystemer. De gennemførte undersøgelser med IR-spektrometri viser, at salgsklare emballage produkter, som kun har hærdet i få dage, stadig kan indeholde isocyanater om end der ikke sker en væsentlig migration af PAA. Dette kunne tyde på at der anvendes andre limtyper end monomere aromatiske isocyanater; f.eks oligomerer/præpolymerer med terminale isocyanatgrupper og/eller alifatiske isocyanater. I andre typer prøver er der efter alt at dømme anvendt andre limtyper og konstateret isocyanater i plasten selv efter 20 dages hærdningstid. IR-spektrometrisk analyse af produkterne, kan således vise sig at være en hurtig og effektiv metode til at selekttere prøver, der kan mistænkes for at indeholde ikke-hærdet lim. Der kan derfor være grund til lejlighedsvis at kontrollere plastlaminater, blandt andet for at få afklaret eventuelle problemstillinger med alifatiske isocyanater, som ikke fanges af den her anvendte analysemetode.

Hensigten med at fastsætte migrationsgrænsen for PAA som ”ikke påviselig” er naturligvis at PAA ud fra en sundhedsmæssig vurdering er uønskede i fødevarer og migration bør ikke finde sted. I den forbindelse er det vigtigt, at virksomhederne tager hensyn til, hvordan plastmaterialerne anvendes i praksis. Særlig opmærksomhed er påkrævet ved kontrol af plastlaminater, som bruges til fødevareemballager hvor der er et meget stort emballageforbrug pr. kg emballeret fødevarer. Blandt de her analyserede prøver er der fundet eksempler på emballageforbrug op til 200 dm² pr kg fødevarer.

Mange særlige hensyn skal tages for at kunne udføre en korrekt kontrol af limede materialer. Det er vigtigt at hindre at limen hærdner fra det tidspunkt, hvor laminatet er frigivet til salg som fødevareemballage, indtil analysen kan foretages. Det kan dog konkluderes, at det i betydeligt omfang er lykkedes fødevareregionerne at udføre prøveudtagning i overensstemmelse

med de foreskrevne retningslinier, ligesom migrationstest og analyser er forløbet planmæssigt.

5.1 Anerkendelse

Afslutningsvis skal vi takke, dels kolleger i Fødevarerregioner som har udtaget prøverne selv om det ikke passede helt i deres arbejdsprogram, dels laboranterne i IFE-F's emballagegruppe for at udvise stor ihærdighed og fleksibilitet i kampen for at få prøverne håndteret korrekt

English Summary

Flexible plastic laminates are used extensively for packaging of foodstuffs. Such plastic films may be produced from many layers of various polymers, joint by adhesives containing aromatic isocyanates. Aromatic isocyanates may, when the plastic is brought into contact with a foodstuff before the adhesive is fully cured, migrate by diffusion through the inner layer of the laminate to the food and react with water to form primary aromatic amines (PAA). The migration is lowered along with the curing of the adhesive. Therefore, the curing time becomes a critical parameter and for that reason an enforcement campaign on this topic was planned by the Danish Veterinary and Food Administration (DVFA) to take place in the winter 2001/2002.

In August 2001 analytical results were published in the press, raising doubts whether packaged foods in general were contaminated by PAA. A study of those results by the DVFA showed, however, that the applied analytical procedure had several flaws. As it could not be ruled out, that migration of PAA from flexible plastic laminates to foodstuffs might be a problem, the DVFA decided to initiate a pilot study fastest possible. A limited number of samples were sampled in the food industry but no migration of PAA was detected from any of the samples. The pilot study also served as a basis for the planning of the larger control campaign, which is reported here.

As in the pilot campaign, the strategy applied in this enforcement campaign was to analyse samples of multilayer plastics containing isocyanate-based adhesives. Sampling of films (ready for sale), however, took place in the laminating industries and at importers of such multilayer materials (some of them food producing industries). At this distributive stage, it was expected that the risk of finding samples containing adhesives that was not fully cured was the highest. Furthermore, at this stage it ought to be easier to determine if, and which, adhesives had been used in the production of the material. Samples were picked by the local authorities and analysed at the Institute of Food Safety and Nutrition (IFSE), DVFA, Søborg.

In order to conserve the potential content of not polymerised isocyanates in the sample from the moment of sampling to the analysis could be performed, entire rolls or large samples of material were packed in air-tight, water-tight and opaque material and kept at 5°C also during transport. The samples consisted of a stack of about 50 plastic sheets cut from within the middle of the roll and 2 cm from the outside perimeter of the roll. Sub samples for analysis were taken from the middle of the stack to ensure that the material had a minimum of exposure to air, light and water vapour before analysis.

The food simulants used for the migration tests were selected in accordance with the current EU regulations. In addition hereto a quick 20-hour exposure test was conducted, as it was done in the pilot campaign. After the migration test the total amount of PAA in the food simulant was determined using an analytical method recommended by the German authorities (BgVV). This analytical method cannot be applied to olive oil, the official simulant for fatty foodstuffs. Instead, the food simulant 3% acetic acid was selected since this food simulant is considered to be the worst case simulant for PAA. In case of any significant findings of PAA by the quick test, a full test was to be performed under the formally correct test conditions.

Furthermore, a migration above 25% of the migration limit for PAA of 20 µg aniline/kg would trigger, that more samples were analysed for the specific migration of individual PAA at an external laboratory.

In parallel to the PAA analyses, infrared spectra of the samples were recorded when possible. A strong absorbance from the NCO-moiety of the isocyanates was seen in some of the ready for sale-laminates, free from PAA-migration, especially when they had been cured for only a short period. Also in a few samples cured for a longer period (57 days at the highest) free isocyanate groups could absorb rather strong. It would be of interest to investigate further if pre-polymers/oligomers with terminal NCO-groups or monomeric aliphatic isocyanates are responsible for the absorption.

The PAA-migration from 33 samples was analysed in the present enforcement campaign. In two samples the PAA migration was found to be higher than the detection limit of the accredited analytical method of 1.1 µg aniline/kg food simulant. From further 8 samples migration of trace amounts of PAA above the “internal” detection limit (of 0.2 µg aniline/kg in acetic acid and 0.5 µg aniline/kg in distilled water) were seen in the food simulant. These results probably reflect that the samples have been taken shortly after the lamination process when compared to the samples analysed in the pilot study. However, in all migration tests performed the resulting PAA migration was far below the migration limit of 20 µg aniline/kg food simulant.

By convention 6 dm² of food contact material per one kg of packaged foodstuff is used in the calculation of the final result. In this campaign the local authorities were asked to determine, when possible, the actual proportion of the packaging surface area to weight of foodstuff. Proportions up to 200 dm² per kg were seen, a value that set demands for a low detection limit when the migration limit (expressed as a fixed value in µg/kg foodstuff) is to be controlled.

The conclusion from this enforcement campaign, as well as from the pilot study, is that migration of PAA from flexible plastic laminates seems not to be a general problem. However, it is clear that a certain, low but unwanted, migration of these substances, which are considered harmful to human health takes place. It is therefore important actively to contribute to the current activities in CEN to lower the detection limit and improve the screening method. And it is of outmost importance to adapt a sensitive method for verification purposes. Only when the analytical methods are sufficiently sensitive will it be a possibility to lower the EU migration limit.

Bilag 1

Oversigt over relevante regulerede stoffer

Isocyanater og de tilsvarende primære aminer (stammende fra reaktion med vand) som er reguleret i EU eller USA .
(Isocyanates and their equivalent reaction products with water to primary amines)

Alifatiske isocyanater (PAA dannes ikke)					
Stofnavn	For-kortelse	PM/REF-NR. for isocyanat	CAS NR. for isocyanat	Stofnavn på primær alifatisk amin	CAS NR. for amin
Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat		13560 15700	5124-30-1	Dicyclohexylmethan-4,4'-diamin	
Hexamethylen diisocyanat	HMDI	18640	822-06-0	Hexamethylen diamin	124-09-4
Isophorondiisocyanat (1-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexan)	IPDI	19110 19147	04098-71-9	Isophorone diamin (1-amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethyl cyclohexan)	2855-13-2
Diisocyanater, der anvendes i PUR lime i USA, men som ikke er på EU's positivliste					
m-Xylene-diisocyanate (1,3-bis-(isocyanato-methyl)benzene)	m-XDI		25864-16-4	Meta-Xylene diamin (1,3-bis-(aminomethyl)-benzen)	1477-55-0

Aromatiske diisocyanater (PAA kan dannes)					
Stofnavn	For-kortelse	PM/REF-NR. for isocyanat	CAS NR. for isocyanat	Stofnavn på primær aromatisk amin	CAS NR. for amin
Diphenylether-4,4'-di-isocyanat		16570	004128-73-8	4,4'-Diaminodiphenylether	101-80-4
Diphenylmethan-2,4'-di-isocyanat	MDI	16600	005873-54-1	2,4'-Diaminodiphenyl-methane	1208-52-2
Diphenylmethan-4,4'-di-isocyanat (MDI)	MDI	16630	000101-68-8	4,4'-Diaminodiphenyl-methane (MDA)	101-77-9
1,5-Napthalen-di-isocyanat		22420	003173-72-6	1,5-Napthalen-diamin	2243-62-1
2,4- Toluene-di-isocyanat	TDI	25210	000584-84-9	2,4- Toluene-diamin (TDA)	95-80-7
2,6- Toluene-di-isocyanat	TDI	25240	000091-08-7	2,6- Toluene-diamin (TDA)	823-40-5
2,4- Toluene-di-isocyanat, dimer		25270	026747-90-0	2,4- Toluene-diamin, dimer	
Monoisocyanater, der er reguleret (ikke relevant for PUR-lime)					
Cyclohexylisocyanat		14950	3173-53-3	Cyclohexylamin	108-91-8
Cyclodecylisocyanat		22570	112-96-9	Cyclodecylamin	

Referencer

1. EU Kommissionen, 2001, Direktiv 2001/61/EF af 9. august 2001 om ændring af direktiv 90/128/EØF om plastmaterialer og –genstande bestemt til at komme i berøring med levnedsmidler, De Europæiske Fællesskabers Tidende, L221/18 17. august 2001.
2. EØF, 1990, Direktiv 90/128/EØF " Kommissionens direktiv af 23 Februar 1990 om plastmaterialer og genstande beregnet til at komme i kontakt med levnedsmidler". De Europæiske Fællesskabers Tidende, L 75, p. 19 (21.3.1990), rectified by L 349, p. 26, (13.12.90). (Amendments 92/39/EEC, 93/9/EEC, 95/3/EC and 96/11/EC).
3. Trier X.T. og Petersen J.H., 2001, Migration af aminer fra plast, Pilotkampagne om primære aromatiske aminer, September 2001, Fødevarerapport 2001:12, Fødevarerdirektoratet, Mørkhøj Bygade 19, DK-2860, Søborg.
4. Bouma K and Wijma E., 2002, Migration of primary aromatic amines from multilayer films for food packaging, Inspectorate for Health Protection and Veterinary Public Health, Regional Service North, P.O. box 465, 9725LL Groningen, The Netherlands.
5. BgVV, 1995, Bestimmung von primären aromatischen Aminen in wässrigen Prüfmitteln, L00.06, Amtlichen Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG, Beuth Verlag GmbH, Berlin
6. Hummel and Sadtler, 1991, Polymer Library (1900 digitaliserede spektre), Bio-Rad Laboratories, Maylands Avenue, Hemel Hempstead, Herts HP2 7TD, England.
7. CEN, 1994, EN(V) 1186 : Materials and articles in contact with foodstuffs - Plastics: ENV 1186-1. Guide to the selection of conditions and test methods for overall migration samt ENV 1186, del 2-10 indeholdende de enkelte testmetoder, European Committee for Standardization, Rue de Stassart 36, B-1050 Brussels.
8. Fødevarerministeriet, 1999, Cirkulære om kontrol med materialer og genstande, Fødevarerdirektoratet, Søborg.
9. Institut for Fødevarsikkerhed og Ernæring 2001, Rapport om resultaterne fra ringtest af primære aromatiske aminer, 10-20. september 2001, Bearbejdet af Rikke L L. Bille, afd. IFE-F. Institut for Fødevarsikkerhed og Ernæring, Søborg.