

Afsmitning fra køkken- og børneservice

- Indkøring af to CEN-analysemetoder
- Måling af migration af melamin og formaldehyd fra melaminplast

(Migration from kitchen- and tableware made of melamine plastic

- Implementation of two CEN methods of analysis
- Migration measurements of melamine and formaldehyde)

Kirsten Halkjær Lund og Jens Højslev Petersen
Institut for Fødevarer, Landbrug og Ernæring
Afdelingen for Kemiske Forureninger

Afsmitning fra køkken- og børneservice

- Indkøring af to CEN-analysemetoder
- Måling af migration af melamin og formaldehyd fra melaminplast

FødevarerRapport 2002:17

1. udgave, 1. oplag, juli 2002

Copyright: Fødevaredirektoratet

Oplag: 400 eksemplarer

Tryk: Schultz

Pris: Kr. 50,- inkl. moms

ISBN: 87-91189-51-9

ISSN: 1399-0829

Id-nummer: 02017

Undersøgelsen er udført af Jette Boyer, Annie Foverskov, Lisbeth Juul Hansen, Lisbeth Krüger Jensen, Tamara Malinovskaia, Jens Højslev Petersen og Kirsten Halkjær Lund.

Forsiden: Billedet viser et udvalg af de analyserede plastgenstande

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

Fødevaredirektoratet

Mørkhøj Bygade 19, DK-2860 Søborg

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

Hjemmeside: www.foedevaredirektoratet.dk

Fødevaredirektoratet 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 Fødevaredirektoratet 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	7
3	Materialer	9
3.1	Prøver	9
3.2	Analyseudstyr	9
3.3	Kemikalier	9
4	Fremgangsmåde og analysemetoder	11
4.1	Rengøring af prøver før analyse	11
4.2	Optagelse af infrarøde spektre	11
4.3	Migrationstest, eksponering af prøver	11
4.4	Analyse for formaldehyd	12
4.4.1	Analyse ved reaktion med chromotropic acid (Hovedmetoden)	13
4.4.2	Analyse ved reaktion med pentan-2,4-dion (Verifikationsmetoden).....	13
4.5	Analyse for melamin	14
5	Kvalitetssikring	15
5.1	Infrarød spektrometri	15
5.2	Migrationstesten	15
5.3	Formaldehyd-bestemmelse	15
5.4	Melamin-bestemmelse	16
6	Resultater og diskussion	19
6.1	Bestemmelse af polymertype	19
6.2	Migration af formaldehyd og melamin	19
6.2.1	Ubrugte genstande, eksponeret én gang	20
6.2.2	Ubrugte genstande, eksponeret 3 gange	20
6.2.3	Ubrugte genstande, eksponeret 10 gange	21
6.2.4	Brugte genstande, eksponeret én gang	23
6.3	Det molære forhold mellem formaldehyd og melamin	24
6.4	Sundhedsmæssige overvejelser	25
7	Konklusion	27
8	English Summary	29
9	Referencer	31
	Bilag 1	33
	Bilag 2	35
	Bilag 3	39

1 Sammen drag

Denne rapport omhandler indkøringen og brugen af to analysemetoder til bestemmelse af plastmonomererne formaldehyd og melamin, som bruges til fremstillingen af melaminplast. Analysemetoderne skal anvendes til kontrol af de fælles EU-grænseværdier for migration af de to monomerer og forventes snart vedtaget som Europæiske CEN-standarder. Metoderne vurderes i store træk at fungere tilfredsstillende.

Melaminplast bruges blandt andet til at fremstille køkken- og børneservice som grydeskeer, tallerkener og kopper. Efter indkøring af metoderne blev 15 forskellige plastgenstande, som efter deres udseende og mærkning at dømme kunne forventes at være fremstillet af melaminplast, undersøgt for migration af de to monomerer. Der er generelt tale om produkter, som anvendes til gentagen brug. Sådanne produkter skal ifølge lovgivningen på området, testes for migration 3 gange i træk under de relevante afprøvningsbetingelser med hensyntagen til den type fødevarer, de kan tænkes at komme i berøring med og med hensyn til temperatur og varighed af kontakten. I denne undersøgelse anvendes 3% eddikesyre som fødevarer simulator, idet denne fødevarer simulator anses som den mest aggressive overfor melaminplast. Det er samtidig den rigtige simulator at vælge, når der skal simuleres kontakt med fødevarer som juice, frugtgrød og andre sure fødevarer. Da migrationen generelt stiger med såvel højere temperatur som ved længere kontakttid med simulatoren, er der også her valgt de testbetingelser som må anses for de strengeste, men alligevel realistiske, for de enkelte genstande.

For mange af produkterne kunne der konstateres en vis migration af monomererne formaldehyd og melamin i de første tests. For en enkelt prøve, et melaminkrus, blev der konstateret en formaldehyd migration på ca. 11 mg/kg, en værdi der kan sammenlignes med den specifikke migrationsgrænse på 15 mg/kg. Migrationen forblev relativ høj i de efterfølgende migrations-tests og var i den tredje test, hvis resultat skal lægges til grund for vurderingen, 10 mg/kg. To andre krus af samme mærke blev også testet og disse viste kun en migration på 2 mg/kg efter tredje test.

Ved gentagen test af nyindkøbte melamingenstande med fødevarer simulatoren 3% eddikesyre, blev der konstateret en vis migration af såvel melamin som formaldehyd ved de første tests. Herefter faldt migrationen hurtigt til under analysemetodernes bestemmelsesgrænser, men steg igen, så der i den tiende test igen blev afgivet målelige mængder. Dette bekræfter oplysninger fra litteraturen om at melaminplast ved brug kan nedbrydes - blandt andet til de oprindelige udgangsstoffer. Test af godt brugte og slidte melaminkopper fra en børneinstitution bekræftede, at afgivelsen tilsyneladende fortsætter gennem hele produktets levetid. Migrationen var dog lav sammenlignet med migrationsgrænserne, ligesom det tolerable daglige indtag af melamin, som fastlagt af EU's Videnskabelige Komité for Fødevarer næppe vil kunne overskrides.

Projektet blev påbegyndt i 1999 og det analytiske arbejde blev afsluttet i 2001.

2 Indledning

Institut for Fødevarer sikkerhed og Ernæring, Afdeling for Kemiske Forureninger (IFE-F), indkører løbende en række metoder til måling af specifik migration fra materialer og genstande beregnet til at komme i kontakt med fødevarer. Metoderne er i dette tilfælde udviklet og delvist afprøvet af EU's Standard Measurement and Testing Program (SMT), og er godkendt som "præ-normer" af Den Europæiske Standardiseringsorganisation (CEN), her arbejdsgruppen CEN TC194/SC1/WG2, hvis arbejde IFE-F deltager i.

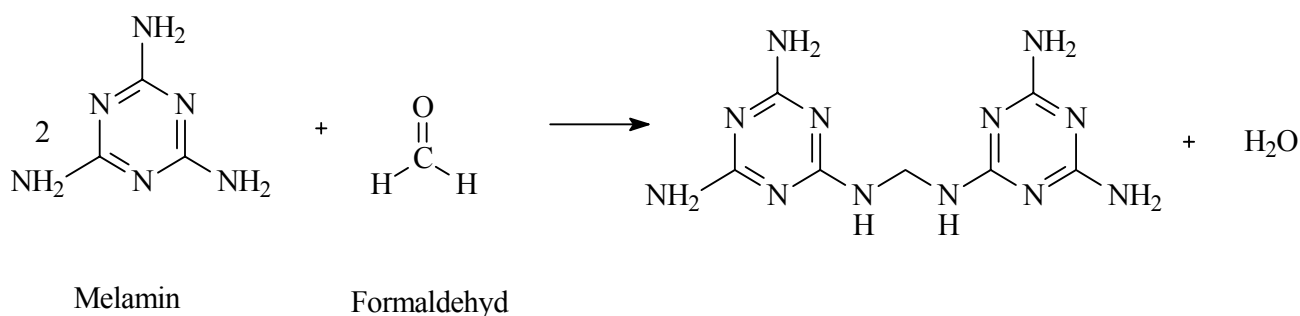
I denne rapport beskrives

- dels vore laboratoriemæssige erfaringer med analysemetoderne til bestemmelse af migration af melamin og formaldehyd,
- dels resultaterne fra en kortlægningsundersøgelse af afsmittningen af de to stoffer fra brugsgenstande af melaminplast.

Efter indkøring af de to analysemetoder deltog IFE-F, med godt resultat, i en præstationsprøvning arrangeret af det engelske Food Analysis Performance Assessment Scheme (FAPAS), (FAPAS, serie XII, runde 10, 2000), hvor melaminplast blev analyseret for migration af monomererne melamin og formaldehyd. Det blev derfor besluttet efterfølgende at undersøge niveauet for migration af disse stoffer fra melaminplast-produkter på markedet i Danmark.

Melaminplast er en hård amino-hærdeplast og benyttes bl.a. til fremstilling af Margrethe skåle, grydeskeer og meget børneservice. Byggestenene i den enkleste form for melaminplast er melamin og formaldehyd, der polymeriseres ved en kondensation under fraspaltning af vand. Se den (forsimplede) reaktion 1. Aminogrupe(-NH₂) i kondensationsproduktet fra reaktion 1 kan reagere videre med mere formaldehyd, og igen med mere melamin, hvorved en polymer opstår.

Reaktion 1 (forsimplet):



Efter polymeriseringen kan der i polymeren være et vist restindhold af monomererne i polymeren, som eventuelt kan migrere til de fødevarer som de kommer i kontakt med. Endvidere kan der under særlige forhold ske en nedbrydning af polymeren til de oprindelige monomerer. Det er for eksempel kendt at melaminplast, på grund af et vist restindhold af vand i polymeren, ikke tåler opvarmning i mikrobølgeovn.

Den specifikke migrationsgrænse (SMG) for formaldehyd er, ifølge Fødevareministeriets bekendtgørelse om materialer og genstande bestemt til at komme i berøring med fødevarer, på 15 mg/kg fødevarer og for melamin 30 mg/kg fødevarer [Fødevareministeriet, 2000]. De her undersøgte genstande var beregnet til gentagen brug, og det er derfor resultatet af den tredje af tre på hinanden følgende migrationstests, der ifølge Cirkulære om kontrol med materialer og genstande skal overholde de specifikke migrationsgrænser [Fødevaredirektoratet, 1998]. Migrationen til fødevarer i 3% eddikesyre blev undersøgt. Dette er dels den officielle fødevarer simulator for sure fødevarer som f.eks. juice og frugtmos og dels en ”worst-case” simulator for neutrale vandige fødevarer som (varm) grød eller te. Samtidig er det den simulator, som er mest aggressiv overfor melamin-plast. Da genstandene ofte bruges i kontakt med varme fødevarer i kortere tid, blev migrationsforsøgene udført ved 70°C i 2 timer i henhold til anvisningerne i Cirkulæret. Der blev herudover udført migrationsforsøg ved 95°C i 30 min. med seks tallerkner, for at simulere effekten af ”ophældningen af varm grød”.

I tidligere undersøgelser er der påvist en generel tendens til at migrationen fra melaminplast af monomererne melamin og formaldehyd til 4% eddikesyre stiger med stigende testtemperatur. Kombinationen af en sur fødevarer simulator (eller fødevarer) og varme er afgørende, idet der stort set ikke blev observeret migration til rent vand uanset testtemperaturen [Ishiwata et al., 1986; Sugita et al., 1990a]. Endvidere har undersøgelser vist, at plastmaterialets overflade bliver ru efter gentagen testning med 4% eddikesyre [Ishiwata et al., 1986]. Den samme effekt kunne man forestille sig at gentagen vask ved høj temperatur i en opvaskemaskine med afspændingsmiddel og sæbe kunne have. Elleve maskinopvaskede slidte, brugte melaminplast kopper blev derfor undersøgt. Seks af dem blev undersøgt for migration ved 70°C i 2 timer og de andre fem ved 20°C i 2 dage. Sidstnævnte testbetingelser blev valgt som en *worst case* simulering af, at kopperne ofte benyttes til kold juice eller saft efter at være blevet vasket op.

Denne undersøgelse har været af orienterende karakter med henblik på at kunne vurdere, om der forekommer problemer med for høj migration fra produkter på det danske marked. I så fald ville gennemførelsen af en egentlig kontrolkampagne kunne komme på tale.

3 Materialer

3.1 Prøver

Nyt køkken- og børneservice blev indkøbt i detailbutikker i perioden efterår 1999 til sommeren 2000. Ved udvælgelse af materialerne blev det udnyttet

- at materialerne kan være mærket i tekst med, at de er fremstillet af melamin,
- at materialet kan være mærket med emballagekode nr. 7 (dette er dog ikke en kode for melamin, men for en restgruppe af polymerer. Derved udelukkes almindelige polymerer som polyethylen, polypropylen, polystyren og PVC).
- at materialet kan være mærket med, at det ikke må bruges i mikrobølgeovn (idet melamin pga. et vist vandindhold ikke tåler dette).

Brugte melaminkopper blev udtaget i en børneinstitution i Gladsaxe kommune. Som kompensation blev der indkøbt nye kopper til institutionen.

Af oversigten i tabel 1 fremgår prøvernes udformning. Prøverne IL9902365 (simulator med kendt melaminindhold) og IL9902366 er prøver udsendt i FAPAS præstationsprøvningsprogram (FAPAS, 2000), der er anvendt til kontrol af analysernes kvalitet.

3.2 Analyseudstyr

Termaks Varmeskab, serie 8000 ($\pm 1^\circ\text{C}$).

Termaks Køleinkubator, serie 6000 ($\pm 1^\circ\text{C}$).

Perkin Elmer Spektrometer UV/VIS Lambda 10.

Kvartskuvetter.

Engangskuvetter af polystyren, Bie og Berntsen.

Væskrokromatografi: Hewlett-Packard 1100 series HPLC udstyret med autosampler, degasser, Diode Array Detektor (DAD) og HP ChemStation (ver. A.06.01). Kolonne: Lichrosorb NH2 (4,6 x 200 mm; partikelstørrelse $5\mu\text{m}$) fra Merck, flow 1 ml/min og injektionsvolumen $20\mu\text{l}$. Mobil-fasen var 75% acetonitril og 25% 5 mM fosfatbuffer.

Metason 120 Ultralydsbad.

Infrarødt spektrometer: Perkin Elmer 1725X FT-IR ($400 - 4000\text{ cm}^{-1}$, opløsningsevne 4 cm^{-1}) udstyret med Hummel/Sadtler Polymer-bibliotek version 5 og software Spectrum for Windows (Perkin Elmer) ver. 1.5.

Diverse glasudstyr.

3.3 Kemikalier

Iseddikesyre, 100%, JT Baker UN 2789.

Glasdestilleret vand, Herlev Centralsygehus.

Fødevarsimulatoren 3% (vægt/vol) eddikesyre fremstilles af de ovenstående. Opløsningens densitet sættes beregningsmæssigt til 1.

Millipore vand.

Formaldehyd-opløsning, ca. 38%, Acros. Herudfra fremstilles stamopløsninger på 1,50 til 2,00 mg H₂CO/ml H₂O. Den nøjagtige koncentration af stamopløsningen bestemmes ved titrering, se [SMT-metode 1]. Der fremstilles standardrækker ved fortyndinger på hhv. 1000, 250, 143, 100 og 50 gange.

Dinatrium 4,5-dihydroxy-2,7-naphthalendisulfonat dihydrat (C₁₀H₆Na₂O₈S₂, 2H₂O) (= chromotropic acid), Merck min. 98,5%.

Stivelsesopløsning, Merck, pro analysi.

Iodopløsning, (0,05 mol/l titrisol), Merck.

Natriumhydroxid, Merck 99,0%.

Svovlsyre, Merck 95-97%.

Natriumthiosulfat, 5H₂O, Merck 99,5%.

Pentan-2,4-dion, Acros 99%.

Ammoniumacetat, vandfri, Ferak, Berlin 98%.

Saltsyre, min 37%, pro analysi.

Melamin (= 2,4,6-triamino-1,3,5-triazin), Acros 99,0%.

Herudfra fremstilles standardrækker på ca.: 0,00; 5,00; 10,0; 20,0; 40,0 og 60,0 mg melamin/l.

Acetonitril, Rathburn HPLC Grade S.

Natrium dihydrogenphosphat monohydrat, Merck 99%. 5 mM fosfatbuffer benyttet til HPLC indstillet til pH 6,5 med 10% NaOH.

Kaliumbromid, Graseby Specac Ltd. Spectroscopic grade powder.

4 Fremgangsmåde og analysemetoder

De analyserede prøver blev håndteret i henhold til retningslinierne i CEN 1186, del 1 [CEN, 1994], og ved selve analysen for migration af formaldehyd og melamin blev de respektive SMT-metoder fulgt [SMT 1; SMT 2], og der refereres til disse for en fuld beskrivelse. I afsnit 4.4 og 4.5 ses et kort resume af selve analyseprincippet samt en kort vurdering af metodernes funktion.

4.1 Rengøring af prøver før analyse

Nyindkøbte prøver

Da nogle af prøverne var tilsmudsede blev de vasket i postevand med sulfosæbe og derefter tørret med viskestykke.

Slidte, brugte kopper

Kopperne blev vasket op i en institutionsopvaskemaskine ved et program der varer 7-8 min og hvor vandet kommer op på 90°C. Samme dag blev kopperne eksponeret til fødevarsimulator. Kopperne blev vasket op i den opvaskemaskine de normalt blev vasket op i.

4.2 Optagelse af infrarøde spektre

For at optage infrarøde spektre blev 1-4 mg plast filet af prøven og stødt i en morter, for derefter at blive blandet med ca. 200 mg KBr. Denne blanding blev presset til en tablet på Perkin Elmer tablet-presse. En ren KBr-tablet blev fremstillet til reference, dvs. instrumentet blev nul-stillet på dette spektrum.

4.3 Migrationstest, eksponering af prøver

Eksponering ved 70°C i 2 timer

3% eddikesyre blev benyttet som fødevarsimulator. Denne blev opvarmet i mikrobølgeovn til ca 70°C. Prøverne blev fyldt med så meget fødevarsimulator som muligt – i praksis vil det for beholdere sige til ca. 0,5 cm fra kanten [CEN, 1994]. Prøvenummer IL9902373, en grydeske, blev sat i et smalt bægerglas og dækket med simulator, til hvor skaftet begynder. De forskellige genstande har således ikke i alle tilfælde været i kontakt med præcis lige meget simulator – dette gælder også inden for et prøvenummer. Hver bægerglas blev dækket med en petriskål, på nær grydeskeen, hvor bægerglasset blev dækket med alufolie. Genstandene blev placeret i varmeskab ved 70°C i 2 timer. Efter de 2 timer blev simulatoren hældt fra og genstandene skyllet med 2 gange 10 ml simulator; de tre portioner simulator blev samlet til de videre analyser for formaldehyd- og melaminindhold. Der blev medtaget 1-3 blindværdibestemmelser pr. analyseserie.

Eksponering ved 95°C i 30 min.

Eksponeringen foregik som ovenfor beskrevet (ved 70°C), idet simulatoren dog her først blev opvarmet til ca. 100°C i mikrobølgeovn.

Eksposering ved 20°C i 2 dage

Eksposeringen foregik som ovenfor beskrevet, dog uden at simulatoren blev opvarmet først.

Tabel 1: Oversigt over de analyserede prøver (*Overview of analysed samples*)

Prøvenummer (<i>Sample No</i>)	Antal delprøver (<i>No. of subsamples</i>)	Beskrivelse af genstand (<i>Description of the test material</i>)	Eksposeringstemperatur (°C) (<i>Test temperature °C</i>)	Antal gentagne eksponeringer/ analyse efter eksposering nr. (<i>No. of repeated exposures / analysis after exposure No.</i>)	Bemærkninger (<i>Comments</i>)
IL9902366	3	Tallerken(<i>Plate</i>) ^a	70	3/ 1, 2 og 3	
IL9902367	3	Tallerken(<i>Plate</i>), Tarzan	”	10/ 1 til 10	
IL9902368	3	Skål(<i>Bowl</i>), hvid	”	10/ 1 til 10	
IL9902369	3	”Glas”(<i>Glass</i>), Peter Plys	”	1/1	Ej melamin jfr. afsnit 5.1
IL9902370	3	Tallerken(<i>Plate</i>), Moomin	”	3 ^b /1, 2 og 3	
IL9902371	3	Krus(<i>Mug</i>), Pippi	”	3/ 1, 2 og 3	
IL9902372	1	Kande(<i>Jug</i>), hvid	”	3/ 1, 2 og 3	
IL9902373	3	Grydeske(<i>Ladle</i>)	”	3/ 1, 2 og 3	
IL9902374	3	Madkasse(<i>Lunch box</i>)	”	1/1	Ej melamin jfr. afsnit 5.1
IL9902375	1	Krus(<i>Mug</i>), orange, monster	”	1/1	Ej melamin jfr. afsnit 5.1
IL0001315	1	Kop(<i>Cup</i>), blå	”	1/1	
IL0001316	1	Kop(<i>Cup</i>), hvid	”	1/1	
IL0001317	1	Kop(<i>Cup</i>), hvid	”	1/1	
IL0001318	1	Brugt, hvid kop(<i>Used cup</i>)	”	1/1	
IL0001319	5	Brugt, rød kop(<i>Used cup</i>)	”	1/1	
IL0001318	1	Brugt, hvid kop(<i>Used cup</i>)	20	1/1	
IL0001319	4	Brugt, rød kop(<i>Used cup</i>)	”	1/1	
IL0001320	6	Tallerken(<i>Plate</i>), Postmand Per	95	10/ 1, 2, 3, 5 og 10	

^a Leveret af Food Performance Assessment Scheme (FAPAS) (*Delivered by FAPAS*)

^b En af delprøverne er kun eksponeret en gang (*One of the subsamples only tested once*).

4.4 Analyse for formaldehyd

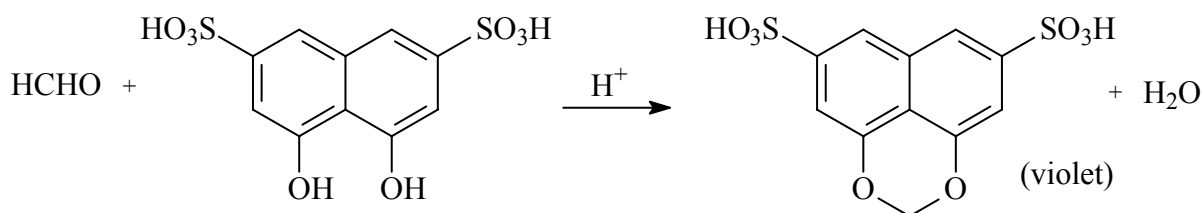
Ved analyse for formaldehyd anvendes i første omgang den analysemetode som er beskrevet i afsnit 4.4.1 (hovedmetoden). Påvises der indhold nær eller over migrationsgrænsen anvendes der efterfølgende den metode som er beskrevet i afsnit 4.4.2 til verifikation. For hver af metoderne angives analyseprincip samt en række kommentarer om metodernes funktion.

4.4.1 Analyse ved reaktion med chromotropic acid (Hovedmetoden)

Princip

Mængden af formaldehyd, der er migreret til 3% eddikesyre, bestemmes spektrofotometrisk (574 nm) efter reaktion med chromotropic acid, idet der dannes en violet forbindelse (en hel-acetal) i 75% svovlsyre, se reaktion 2.

Reaktion 2:



Metodens funktion

Første gang der blev fremstillet en vandig opløsning af chromotropic acid viste det sig, at syren, der er et fast stof, ikke kunne opløses helt - selv ikke efter at have stået i ultralydsbad en halv time. Opløsningen blev filtreret, idet det blev vurderet, at syren alligevel var i overskud i forhold til mængden af formaldehyd. De følgende gange blev syren findelt i en morter inden tilsætning af vand, hvorved næsten al syren opløstes.

Til de første prøver blev der benyttet kvartskuvetter ved måling på spektrofotometer. For at undgå unødigt håndtering af 75% svovlsyre blev der til de resterende prøver benyttet engangskuvetter af polystyren. Engangskuvetterne blev fundet egnede til analysen, idet der ikke skete ændringer i absorbansen ved 574 nm efter at de havde været påfyldt 75% svovlsyre i 4 timer.

Standardkurven nærmer sig den øvre grænse for linearitetsområdet ved koncentrationer over 20 mg/l, idet kurven bøjer af ved de 30 mg/l som SMT-metoden ellers foreskriver. Ved koncentrationsberegninger er der derfor typisk brugt standardkurver med højeste formaldehyd-koncentration på 20 mg/l for at kunne opnå en tilstrækkelig god lineær korrelationskoefficient (>0,996).

Ovenstående forhold vil blive meddelt CEN/SC1/WG2 i forbindelse med omformningen af SMT-metoden til en CEN-standard.

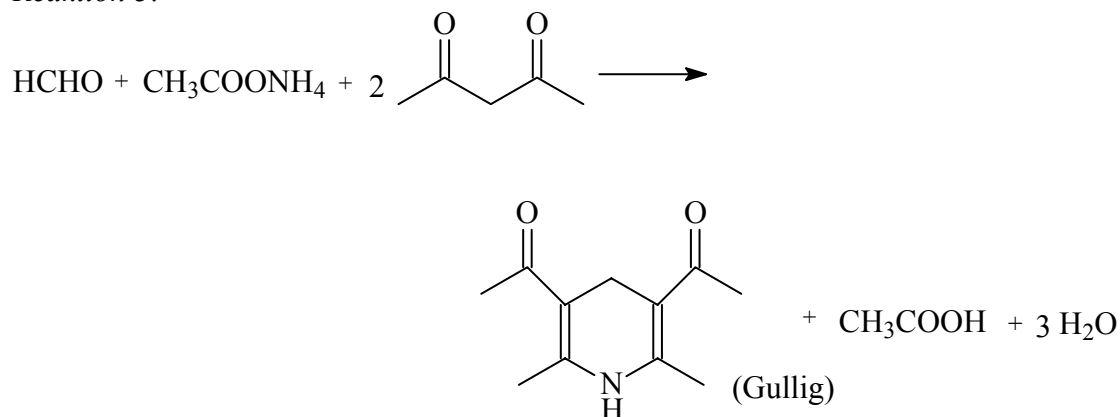
4.4.2 Analyse ved reaktion med pentan-2,4-dion (Verifikationsmetoden)

Migrationen blev for ni delprøver også kvantificeret ved brug af pentan-2,4-dion, der i SMT-metoden er nævnt som verifikationsmetode ved fund af formaldehyd over den specifikke migrationsgrænse.

Princip

Pentan-2,4-dion reagerer med formaldehyd ved tilstedeværelse af ammoniumacetat til 3,5-diacetyl-1,4-dihydrolutidin (gullig). Absorbansen måles ved 410 nm.

Reaktion 3:



Metodens funktion

Det bemærkes, at en analyseserie af praktiske årsager maksimalt kunne bestå af ni prøver, da målingen på spektrofotometer i følge metoden skal foregå indenfor 20 min efter farvereaktionen. Dette er dog et specifikt forhold, der har med IFE-F's laboratorieindretning at gøre. Der var ikke andre bemærkninger til metodens funktion.

4.5 Analyse for melamin

Princip

Mængden af melamin der migrerer til 3% eddikesyre bestemmes på HPLC med diodearraydetektor (DAD), idet absorptionen ved 230 nm benyttes ved kvantificeringen. Retentionstiden for melamin var 3,9 min ved de anvendte betingelser. Alle DAD-spektre blev kvalitativt tjekket for overensstemmelse med melamin-standardens spektrum (max absorption ved 205 nm).

Metodens funktion

Der var ingen kommentarer til metoden, som fungerede problemfrit.

5 Kvalitetssikring

5.1 Infrarød spektrometri

Overensstemmelse i bølgetal for polystyren referencefilm blev undersøgt hver analysedag.

5.2 Migrationstesten

Ved hver ny eksponering af en prøveserie blev der medtaget 1-3 portioner fødeveragesimulator der blev ført gennem hele analysen og som, bortset fra at den ikke er i kontakt med plasten, fik samme behandling som prøverne (som kontrol for interferenser). Ved selve den kemiske analyse for formaldehyd og melamin er yderligere medtaget et antal reagensblinde i hver serie (se nedenfor).

5.3 Formaldehyd-bestemmelse

Reagensblind

Spektrofotometret blev nulstillet over for analyseseriens reagensblind. Alle prøver og standarder blev målt to gange og et gennemsnit af de to målinger af absorptionen blev benyttet til at beregne koncentrationen.

Standardkurver og bestemmelsesgrænse for hovedmetoden

Der fremstilles to uafhængige standardopløsninger af formaldehyd. Deres koncentration bestemmes ved titrering (se bilag 1) og ud fra begge disse laves separate standardkurver. Ifølge SMT-metodeforskriften må de beregnede indhold af formaldehyd i simulatoren højst afvige 5% fra hinanden, når de to standardkurver benyttes.

Ligeledes ifølge SMT-metodeforskriften, kan en bestemmelsesgrænse på mellem 0,5 og 3 mg/kg fødeveragesimulator opnås ved denne metode. Bestemmelsesgrænsen, dvs. den koncentration hvor afvigelsen mellem de bestemte værdier var mindre end 5%, lå i denne undersøgelse på mellem 0,3 mg/kg og 2,5 mg/kg.

Repetérbarhed for hovedmetoden

Repetérbarheden var bedre end 2%, vurderet ud fra at den relative standardafvigelse for gentagne målinger af en standard på koncentrationsniveau 13,1 mg/kg (n= 17). For at teste om det er muligt at lave farvereaktionen (dvs. reaktionen mellem chromotropic acid og formaldehyd) én dag, og analysere på spektrofotometer den næste dag, blev alle prøver i 2. analyseserie opbevaret ved stuetemperatur natten over, og absorbansen blev målt dagen efter igen over for begge standardkurver. Afvigelsen mellem indhold beregnet efter de to forskellige standardkurver blev lidt større, men stadig opnåedes en bestemmelsesgrænse på 2,5 mg/kg.

Holdbarheden af fortyndede formaldehyd standardopløsninger

Holdbarheden af de fortyndede standarder er i SMT-metoden angivet til at være 3 måneder i køleskab. Efter fire måneders opbevaring blev to sæt opløsninger, som tidligere var brugt til optegning af standardkurver målt igen, og de afveg mere end 5% fra hinanden. Generelt bør denne holdbarhedsfrist derfor overholdes.

Analyse med verifikationsmetoden

Ved fund af høj formaldehyd-migration med hovedmetoden kan bestemmelsen gentages med verifikationsmetoden. For at afprøve verifikationsmetoden analyseredes ni ekstrakter med metoden og resultaterne var i god overensstemmelse med hovedmetodens resultater. Det drejede sig om ekstrakterne fra 1. test af IL9902370, IL9902371 og IL9902374 (ej melamin).

Præstationsprøvning

Tre tallerkener blev fremsendt som en del af en FAPAS afprøvning [FAPAS, 2000]. På grund af manglende homogenitet af tallerkenerne med hensyn til migration af formaldehyd kunne der dog ikke beregnes gennemsnit og z-score på resultaterne fra de deltagende laboratorier. Resultaterne opnået af de fleste deltagende laboratorier var i samme størrelsesorden, og vores resultater lå fornuftigt i forhold til flertallet (tabel 2).

5.4 Melamin-bestemmelse

Reagensblind

Der blev ikke konstateret indhold af melamin ved blindværdibestemmelserne.

Standardkurver og bestemmelsesgrænse

To uafhængige standarddrækker blev fremstillet, og blev vurderet at være tilstrækkelig ens. Vurderingen skete ud fra at indhold bestemt ved brug af de to kurver afveg mindre end 5% fra hinanden ned til 1,8 mg/kg, hvilket er sat til metodens bestemmelsesgrænse for alle analyseserier.

Det skal bemærkes at bestemmelsesgrænsen ved andre analysemetoder ofte fastlægges som 6 gange støjen på basislinjen ved retentionstiden for melamin. Herved opnås en værdi på 0,7 mg/kg.

Kun en standarddrække blev benyttet til bestemmelse af prøvernes indhold for melamin. Alle prøver og standarder blev injiceret to gange og de rapporterede værdier er gennemsnitsværdien.

Repetérbarhed

Repetérbarheden vurderet ud fra den relative standardafvigelse for gentagne injektioner af to standarder var 4% på koncentrationsniveau 5,6 mg/kg (n=8) og 2% på koncentrationsniveau 22,5 mg/ml (n=11).

Præstationsprøvning og rigtighed

FAPAS testopløsning (prøvenummer IL9902365) blev analyseret og en koncentration på 23,2 mg melamin/kg blev målt (gennemsnit af tre målinger). Gennemsnittet for de 11 laboratorier der deltog i FAPAS serie XII runde 10 var 22,9 mg/kg. Resultatet på 23,2 mg/kg gav anledning til en z-score på 0,1 [FAPAS, 2000].

Tre tallerkener blev fremsendt som en del af præstationsprøvningen. På grund af manglende homogenitet af tallerkenerne med hensyn til migration af melamin kunne der ikke beregnes gennemsnit og z-score på resultaterne fra de deltagende laboratorier. Resultaterne opnået af de fleste deltagende laboratorier var i samme størrelsesorden, og vores resultater lå fornuftigt i forhold til flertallet (tabel 2).

Tabel 2: Migration fra de enkelte delprøver efter hver af de 3 eksponeringer til simulator i 2 timer ved 70°C. Kun resultat af 1. test blev rapporteret til FAPAS. (*Migration after exposure to simulant for 2h at 70°C. Only results from the 1. test weres reported to FAPAS*)

Prøvenr. (Sample No)	Delprøvenr. (Subsample No)	Indhold i simulator (mg/kg 3% eddikesyre) (Content, mg/kg 3% acetic acid)					
		Formaldehyd			Melamin		
		1. test	2. test	3. test	1. test	2. test	3. test
IL9902366 (Tallerkener fra FAPAS)	1	5,6	2,3	1,9	2,1	< 1,8	< 1,8
	2	6,2	3,3	3,3	2,5	< 1,8	< 1,8
	3	6,7	<1,7	2,3	3,1	< 1,8	< 1,8

Specificitet

Sugita et al. har undersøgt 6 melaminplast kopper for migration af melamin og tre hydrolyseprodukter af melamin (ammeline, ammelide og cyanuric acid) til 4% eddikesyre efter kontakt i 30 min ved 95°C. De observerede ingen af de tre hydrolyseprodukter, der ellers kan dannes under sure betingelser [Sugita, 1990b]. I nærværende studie blev der kun undersøgt for migration af melamin, der er den eneste forbindelse den benyttede SMT-metode beskæftiger sig med. Der ses dog andre toppe i chromatogrammet, og det kan ikke udelukkes at de stammer fra hydrolyseprodukter af melamin. I Sugita´s metode detekteres melaminen i øvrigt ved en bølglængde på 214 nm, mens der i den her anvendte SMT-metode detekteres ved 230 nm.

6 Resultater og diskussion

I Tabel 1 gives en oversigt over samtlige analyserede prøver. Tabellen viser hvor mange gange i træk genstanden er blevet bragt i kontakt med en ny portion fødevarsimulator, ved hvilke testbetingelser samt hvilke portioner der er blevet analyseret for indhold af formaldehyd og/eller melamin. Endvidere er det angivet når plastprøverne viste sig at være fremstillet af andre polymerer end melamin.

I afsnit 6.2 diskuteres de opnåede resultater separat, alt efter om nyindkøbte prøver er testet 1, 3 eller 10 gange med en ny portion simulator. I dette afsnit diskuteres også den fundne migration fra melamingenstande som har været i brug i længere tid.

6.1 Bestemmelse af polymertype

For nogle af prøverne kunne det ikke umiddelbart, ud fra mærkningen, afgøres om de var fremstillet af melaminplast. For at undersøge dette blev der optaget infrarøde spektre af prøverne IL9902369, IL9902374 og IL9902375. De optagne spektre blev sammenlignet med digitale biblioteksspektre, og det viste sig at de tre prøver bestod af copolymerer indeholdende styren og ikke af melaminplast. Denne del af undersøgelsen er beskrevet i bilag 2. For god ordens skyld blev de tre prøver dog analyseret for afgivelse af melamin og formaldehyd, men de viste sig ikke at afgive disse stoffer. Ved evt. fremtidige undersøgelser vil et ”negativt” infrarødt spektrum derfor bevirke, at yderligere analyser kan udelades.

Som reference blev et infrarødt spektrum optaget af en prøve IL9902367 om hvilken det var oplyst, at den var fremstillet af melamin. Denne prøve gav anledning til en målelig migration af formaldehyd og melamin, og polymeren indeholdt da også ifølge spektret melamin. Imidlertid var der efter spektret at dømme, tale om en formaldehyd-phenol-melamin copolymer og ikke den ”simple” formaldehyd-melamin polymer som er nævnt i indledningen. Der blev ikke optaget spektre af de øvrige prøver der indgår i undersøgelsen, og det kan således tænkes, at også nogle af dem består af lignende copolymerer.

6.2 Migration af formaldehyd og melamin

Der er udført forskellige typer forsøg med prøverne. Når migrationen var meget lav, blev migrationen kun målt en enkelt gang (afsnit 6.2.1), mens der i nogle tilfælde er påfyldt simulator 3 gange i træk (afsnit 6.2.2), som foreskrevet ved test af genstande beregnet til gentagen brug. Enkelte prøver blev eksponeret for simulator op til 10 gange for at undersøge eventuelle langtidseffekter af gentagen eksponering til fødevarsimulatoren, ligesom der blev udført migrationstest på genstande der har været brugt i lang tid (afsnit 6.2.3). Der er i hvert tilfælde valgt de eksponeringsbetingelser, med hensyn til varighed og temperatur, som passer til de(n) konkret(e) anvendelsessituation(er), som man kan forudse er den værst tænkelige for den givne genstand.

De enkelte prøvenumre dækker over samme type genstande af samme mærke; men de enkelte genstande/delprøver kan godt have forskellige batchnumre. Delprøver, inden for samme prø-

venummer, behøver derfor ikke give anledning til helt den samme migration, hvilket også kan ses af forsøgsresultaterne.

6.2.1 Ubrugte genstande, eksponeret én gang

En række prøver blev kun testet en gang for migration og resultaterne heraf er vist i tabel 3. For de tre første prøver gælder, at de slet ikke var fremstillet af melamin (jfr. afsnit 6.1), mens der ikke fra de øvrige prøver kunne påvises migration over analysemetodernes bestemmelsesgrænse. Det blev derfor vurderet, at prøvernes migration ikke ved gentagen testning (som lovgivningen ellers foreskriver) ville komme i nærheden af migrationsgrænserne.

Tabel 3: Migration fra prøver eksponeret én gang til 3% eddikesyre i 2 timer ved 70°C. (*Migration from samples exposed once to 3% acetic acid for 2 hours at 70°C*)

Prøvenr. (Sample No.)	Antal delprøver (No. of subsamples)	Indhold i simulator (mg/kg) (Content in simulant, mg/kg)	
		Formaldehyd	Melamin
IL9902369, glas, (ej melamin)	3	< 0,3	< 1,8
IL9902374, madkasse, (ej melamin)	3	< 0,3	< 1,8
IL9902375, krus, (ej melamin)	1	< 0,3	< 1,8
IL0001315, kop	1	< 2,5	< 1,8
IL0001316, kop	1	< 2,5	< 1,8
IL0001317, kop	1	< 2,5	< 1,8

6.2.2 Ubrugte genstande, eksponeret 3 gange

I tabel 4 ses de prøver som det blev valgt at teste de foreskrevne 3 gange med en ny portion fødevarsimulator. De enkelte portioner blev analyseret for migration af såvel formaldehyd som melamin. Et enkelt af krusene (IL9902371, 1) havde en ganske høj migration af formaldehyd efter første eksponering. Den blev bestemt til 10,7 mg/kg simulator ved brug af hovedmetoden og til 11,9 mg/kg simulator ved brug af verifikationsmetoden. I 3. test blev migrationen for dette krus bestemt til 10,2 mg/kg. To andre krus af samme mærke blev også undersøgt; de gav dog anledning til en langt lavere migration i alle tre tests.

Tabel 4: Migration fra de enkelte delprøver efter hver af de 3 eksponeringer til 3% eddikesyre i 2 timer ved 70°C
(Migration from each subsample in 3 successive tests after exposure to 3% acetic acid for 2h at 70°C)

Prøvenr. (Sample No.)	Delprøvenr. (Subsample No)	Indhold i simulator (mg/kg) (Content in simulant, mg/kg)					
		Formaldehyd (formaldehyde) hovedmetoden / verifikationsmetoden (main method / verification method)			Melamin (melamine)		
		1. test	2. test	3. test	1. test	2. test	3. test
IL9902370 (tallerken)	1	2,7 / 3,0	< 1,4	< 1,7	< 1,8 *	< 1,8	< 1,8
	2	6,2 / 6,1	1,6	3,4	3,1	< 1,8	< 1,8
	3	4,8 / 4,4	i.a.	i.a.	< 1,8 *	i.a.	i.a.
IL9902371 (krus)	1	10,7 / 11,9	7,1	10,2	< 1,8 *	< 1,8	1,9
	2	2,8 / (2,2)	2,2	2,4	< 1,8 *	< 1,8	< 1,8
	3	1,3 / (1,1)	< 1,4	2,2	< 1,8 *	< 1,8	< 1,8
IL9902372 (kande)	1	1,2	1,5	1,9	< 1,8 *	< 1,8	< 1,8
IL9902373 (grydeske)	1	1,6	< 1,4	< 1,7	< 1,8 *	< 1,8	< 1,8
	2	1,1	< 1,4	< 1,7	< 1,8	< 1,8	< 1,8
	3	1,4	< 1,4	< 1,7	< 1,8 *	< 1,8	< 1,8

*) spor af melamin mindre end bestemmelsesgrænsen blev påvist. Dette blev kun undersøgt i 1. test
(Trace of melamine below LOQ. Only looked for in the first test)

i.a.: ikke analyseret. Tal i parentes er under seriens bestemmelsesgrænse. (i.a. = not analysed. Numbers in parenthesis are below LOQ of the series)

Ingen af prøverne overskred den specifikke migrationsgrænse på 15 mg/kg for formaldehyd. Selv om der i alle prøver som minimum kunne påvises melamin efter 1. test, hvor det blev tjekket, lå den fundne migration efter 3. og afgørende test langt under grænsen på 30 mg/kg.

6.2.3 Ubrugte genstande, eksponeret 10 gange

Eksponering ved 70°C i 2 timer.

Tre delprøver af hver af prøverne IL9902367 (tallerkener) og IL9902368 (skåle) blev testet 10 på hinanden følgende gange, og resultaterne af formaldehydbestemmelserne i simulatoren 3% eddikesyre er samlet i Tabel 5.

For fem af delprøverne ses den største migration ved første eksponering mens migrationen i 2. test falder til under bestemmelsesgrænsen. Derudover er det svært at få øje på en klar tendens, men delprøverne af IL9902367 fortsætter dog med at afgive målelige mængder af formaldehyd helt frem til den tiende test.

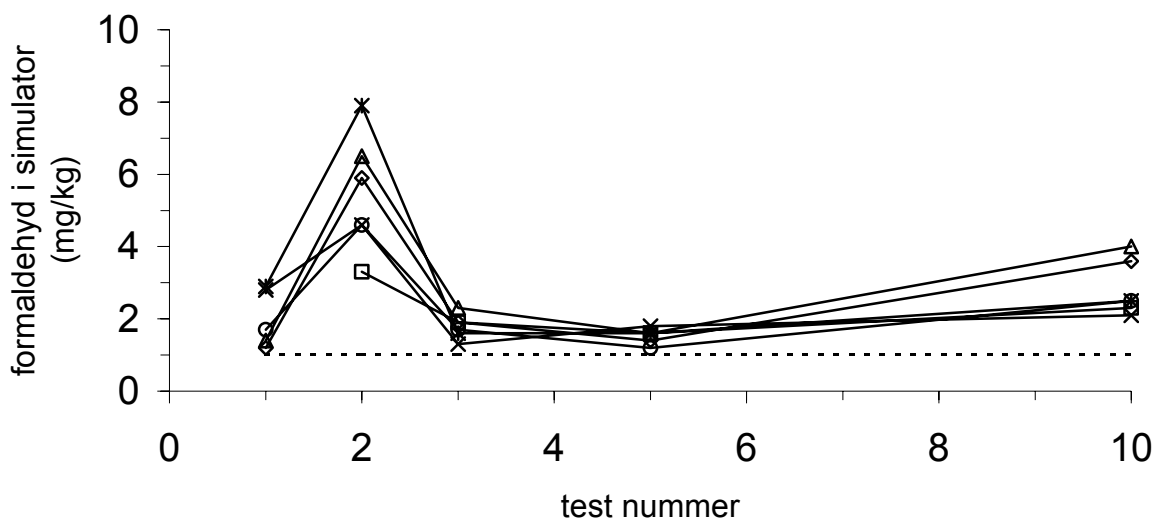
Simulatoren blev også analyseret for melamin, men kun i den første test af IL9902367-1 blev der bestemt et indhold på 2,2 mg/kg. I så godt som alle migrater kunne melamin netop påvises selv i 10. test, men indholdet kunne ikke kvantificeres (< 1,8 mg/kg).

Tabel 5: Migration af formaldehyd eksponeret til 3% eddikesyre i 2 timer ved 70°C (Migration in 10 successive tests of formaldehyde into 3% acetic acid for 2h at 70°C)

Prøve- og delprøve-nummer (Sample and sub-sample No)	Indhold i simulator (mg/kg) (Content in simulant, mg/kg)									
	1. test	2. test	3. test	4. test	5. test	6. test	7. test	8. test	9. test	10. test
IL9902367-1	6,5	< 1,4	3,3	3,2	< 1,7	1,8	1,7	< 1,7	2,1	< 1,7
IL9902367-2	5,2	< 1,4	< 1,7	1,8	< 1,7	< 1,7	< 1,7	< 1,7	2,1	1,7
IL9902367-3	4,5	< 1,4	2,3	2,9	< 1,7	2,1	< 1,7	< 1,7	2,1	1,8
IL9902368-1	2,2	< 1,4	< 1,7	< 1,7	< 1,7	< 1,7	< 1,7	< 1,7	< 1,7	< 1,7
IL9902368-2	1,2	< 1,4	< 1,7	< 1,7	< 1,7	< 1,7	< 1,7	< 1,7	< 1,7	< 1,7
IL9902368-3	1,7	< 1,4	< 1,7	< 1,7	< 1,7	< 1,7	< 1,7	< 1,7	< 1,7	< 1,7

Eksponering ved 95°C i 30 minutter.

Seks tallerkener (IL0001320) blev undersøgt for migration efter eksponering ved 95°C i 30 minutter 10 på hinanden følgende gange. Formaldehyd-migrationens størrelse som funktion af antallet af migrationstests er vist grafisk i Figur 4 og rådata er vist i tabellen i bilag 3.



Figur 1: Migration af formaldehyd fra 6 delprøver af IL0001320 (tallerkener) efter test i 30 min ved 95°C. Punkterne viser den målte migration efter 1,2,3,5 og tiende test til 3% eddikesyre. Den stiplede linie angiver bestemmelsesgrænsen. (Migration of formaldehyde to 3% acetic acid from 6 subsamples of IL0001320 (plate) after 30 min at 95°C. The points show the measured migration (mg/kg) after the 1,2,3,5 and 10th test. The punctured line shows the limit of determination)

Den generelle tendens er en stigning fra 1. til 2. test, hvorefter migrationen af formaldehyd falder i 3. og 5. test for igen at stige i 10. test. I tabel 6 er vist de tilsvarende målinger af simulatorens indhold af melamin.

Table 6: Migration af melamin eksponeret til 3% eddikesyre i 30 min ved 95°C for prøvenr. IL0001320. (*Migration of melamine into 3% acetic acid in test No. 1,2,3,5 and 10 for sample No. IL0001320 for 30 min at 95°C*)

Delprøvenr. (Subsample No)	Indhold i simulator (mg/kg) (Content in simulant, mg/kg)				
	1. test	2. test	3. test	5. test	10. test
1	< 1,8	2,0	< 1,8	< 1,8	2,7
2	< 1,8	< 1,8	< 1,8	< 1,8	1,9
3	< 1,8	2,2	< 1,8	< 1,8	3,5
4	2,4	1,8	< 1,8	< 1,8	1,8
5	< 1,8	2,8	< 1,8	< 1,8	2,2
6	< 1,8	1,8	< 1,8	< 1,8	2,2

Sammenlignes resultaterne af melamin målingerne med formaldehyd målingerne på samme prøver (Figur 1) ses en god sammenhæng, omend migrationen af melamin i mange tests ligger under bestemmelsesgrænsen. Generelt ses dog den største migration af begge monomerer til simulatoren ved 2. og 10. test.

Der er tidligere offentliggjort undersøgelser af melaminplastens opførsel ved gentagne test med 4% eddikesyresimulator ved 95°C i 30 min [Sugita et al., 1990a, Ishiwata et al., 1986 og Martin et al., 1992]. Det generelle billede fra de tre studier er, at såvel migrationen af formaldehyd som af melamin stiger fra 1. test og hen til omkring 15. til 20. test, hvor migrationen bliver konstant. I de tre studier er migrationen af formaldehyd ved 20. test mellem 3 og 10 mg/kg og af melamin mellem 10 og 25 mg/kg. Mens niveauet for migration af formaldehyd passer meget godt med det vi har observeret ved gentagne eksponeringer i 30 min ved 95°C, er niveauet for migration af melamin noget højere end i nærværende undersøgelse. Det er ikke undersøgt om forskellen i pH på henholdsvis 3% og 4% eddikesyre ville kunne forklare forskellen. En anden mulighed er forskelle i sammensætningen af plasten (jfr. afsnit 6.3).

Den observerede stigning fra 1. til 2. eksponering i vores studie for prøvenummer IL0001320 kan tænkes at skyldes at producenten har givet tallerkenen en overfladebehandling, der derefter forsvinder i løbet af 1. eksponering. Migrationen af restmonomer kunne herved eventuelt forsinkes til den 2. eksponering.

6.2.4 Brugte genstande, eksponeret én gang

Af de ovenfor citerede undersøgelser fremgår det at migrationen af såvel formaldehyd som melamin kan stige yderligere, når der testes mere end 10 gange. I stedet for at foretage endnu flere ressourcekrævende migrationstest på nyindkøbte melamingenstande, blev det her valgt at teste melaminkopper, som havde været brugt i en længere periode på en børneinstitution. Antallet af undersøgte prøver, testbetingelser og den målte migration til fødevarsimulatoren fremgår af Tabel 7.

Tabel 7: Migration fra brugte kopper eksponeret én gang til 3% eddikesyre. (Migration from used cups exposed once to 3% acetic acid)

Prøvenr. (Sample No.)	Antal delprøver (No. of subsam- ples)	Eksponeringsbetingelser (Test conditions)		Indhold i simulator (mg/kg) (Content in simulant, mg/kg)	
		Tid (timer) (Time, hours)	Temp (°C) (Temp °C)	Formaldehyd (Formaldehyde)	Melamin (Melamine)
IL0001318	1	2	70	< 2,5	< 1,8
IL0001319	5	2	70	2,8; 3,7 og 3 stk. < 2,5	2,5; 2,8; 3,5 og 2 stk < 1,8
IL0001318	1	48	20	< 2,5	< 1,8
IL0001319	4	48	20	< 2,5	< 1,8

Fem slidte, brugte kopper (4 røde og en hvid) blev undersøgt for migration af formaldehyd og melamin til 3% eddikesyre efter 2 dage ved 20°C. I ingen tilfælde sås en migration større end bestemmelsesgrænsen, der for disse forsøg var 2,5 mg/kg for formaldehyd og 1,8 mg/kg for melamin.

Endvidere blev seks andre slidte, brugte kopper (5 røde og 1 hvid) undersøgt for migration til 3% eddikesyre efter 2 timer ved 70°C, dvs. samme testbetingelser, der er benyttet til de fleste genstande i denne undersøgelse. To af de seks kopper viste en migration af formaldehyd over bestemmelsesgrænsen på 2,5 mg/kg, idet koncentrationer på henholdsvis 2,8 mg/kg og 3,7 mg/kg blev målt.

Tre af de seks kopper viste en migration af melamin over bestemmelsesgrænsen på 1,8 mg/kg, idet koncentrationer på henholdsvis 2,5 mg/kg, 2,8 mg/kg og 3,5 mg/kg blev målt.

De slidte, brugte kopper skiller sig således ikke i migrationsmæssig henseende ud fra de nye materialer, der er blevet undersøgt i dette studie.

6.3 Det molære forhold mellem formaldehyd og melamin

Det molære koncentrationsforhold mellem formaldehyd og melamin blev bestemt til at være mellem 8 og 12 efter 1. test ved 70°C i 2 timer af prøvenumrene IL9902366, IL9902367 og IL9902370.

I Tabel 8 ses ændringerne i det molære koncentrationsforhold mellem formaldehyd og melamin ved den gentagne test af den ubrugte tallerken (10 gange 95°C i 30 min, afsnit 6.2.3).

Tabel 8: Molære koncentrationsforhold mellem formaldehyd og melamin for prøvenr. IL0001320
(*Molar concentration ratio of formaldehyde and melamine for unused sample No. IL0001320*)

Delprøvenavn (<i>Subsample No</i>)	Molære koncentrationsforhold (<i>Molar concentration ratio</i>)				
	1. test	2. test	3. test	5. test	10. test
1	i.b.	12	i.b.	i.b.	6
2	i.b.	i.b.	i.b.	i.b.	5
3	i.b.	12	i.b.	i.b.	5
4	5	11	i.b.	i.b.	5
5	i.b.	12	i.b.	i.b.	5
6	i.b.	11	i.b.	i.b.	5

i.b.; kunne ikke beregnes (*could not be calculated*)

Andre undersøgelser har vist, at migrationen af formaldehyd og melamin til 4% eddikesyre (30 min, 95°C) stiger ved gentagen testning af tallerkenen, mens forholdet mellem den molære koncentration af migreret formaldehyd og melamin (F/M) falder, for efter omkring 7. migrationstest at blive konstant omkring 1,5-2,5 [Ishiwata et al., 1986 og Martin et al., 1992]. Det fundne forhold på omkring 5 efter 10. test i nærværende undersøgelse er således lidt højere end i disse undersøgelser. En mulig forklaring kunne være at tallerkenen evt. kan være fremstillet af en anden aminoplast end den "simple" formaldehyd-melamin polymer.

Det molære koncentrationsforhold mellem formaldehyd og melaminmigrationen var 3 for den ene af de slidte, brugte kopper, hvor det var muligt at beregne forholdet. Dette forhold passer meget godt med hvad der er fundet ved andre undersøgelser af migrationen fra melamingenstande der har været brugt i lang tid [Ishiwata et al., 1986 og Martin et al., 1992].

Det må antages at den migration af henholdsvis melamin og formaldehyd, som sker i de første tests stammer fra et vist indhold af restmonomerer i plasten. Under den gentagne påvirkning af sur fødevarer simulator ved en relativ høj temperatur, sker senere en egentlig nedbrydning af polymeren til udgangsstofferne. Det molære forhold mellem formaldehyd og melaminmigrationen må derfor forventes at afspejle polymerens sammensætning.

6.4 Sundhedsmæssige overvejelser

EU's Videnskabelige Komité for Levnedsmidler (SCF) vurderer løbende de sundhedsmæssige aspekter ved afgivelsen af kemiske stoffer fra materialer og genstande beregnet til at komme i kontakt med fødevarer. Den tolerable daglige indtagelse (TDI) er for melamin sat til 0,5 mg/kg legemsvægt, hvilket har medført at EU-kommissionen har fastsat en specifik migrationsgrænse (SMG) på 30 mg/kg fødevarer. Denne omregning sker ofte per konvention, idet det antages at en "standard"-person vejer 60 kg. Børn spiser dog mere pr. kg legemsvægt end voksne, og de kan være mere følsomme end voksne over for nogle stoffer. De i denne undersøgelse fundne indhold af melamin i fødevarer simulatorer er dog alle lave, og migrationen fra de afprøvede genstande vil ikke kunne bevirke at den tolerable daglige indtagelse på 0,5 mg/kg legemsvægt overskrides.

For formaldehyd er der ikke fastsat en TDI-værdi af SCF, men EU kommissionen har fastsat en SMG på 15 mg/kg. I denne undersøgelse er der ikke fundet migration på et så højt niveau. Migrationsgrænsen kan sammenholdes med, at nogle fødevarer naturligt indeholder en del formaldehyd. For eksempel er indholdet i pærer bestemt til 60 mg/kg og i æbler til 17 mg/kg (WHO, 1989).

Det må således konstateres at den migration af henholdsvis melamin og formaldehyd, som er fundet i herværende undersøgelse, næppe kan give anledning til sundhedsmæssig bekymring.

7 Konklusion

Kun fra et melaminkrus (ud af de 16 forskellige analyserede genstande) er der konstateret en formaldehyd migration til fødevaresimulatoren 3% eddikesyre, som ligger i nærheden af den specifikke migrationsgrænse. Den fundne migration efter første migrationstest lå på 11 mg/kg og efter den tredje test på 10 mg/kg; en værdi der kan sammenlignes med den specifikke migrationsgrænse på 15 mg/kg.

Ved gentagen test af nyindkøbte melamingenstande med fødevaresimulatoren 3% eddikesyre, er der konstateret en vis migration af såvel melamin som formaldehyd ved de første tests. Herefter faldt migrationen hurtigt til under analysemetodernes bestemmelsesgrænser, men steg igen, så der i den 10ende test igen afgives målelige mængder. Test af godt brugte melaminkopper fra en børneinstitution bekræfter, at afgivelsen tilsyneladende fortsætter gennem hele produktets levetid. Migrationen er dog lav sammenlignet med migrationsgrænserne.

En del af undersøgelsen bestod i at afprøve de analysemetoder, som på europæisk plan skal anvendes til at kontrollere de gældende migrationsgrænser i EU. I det store hele må det konkluderes at metoderne fungerede tilfredsstillende, men nogle mindre ændringer vil blive foresøgt indført i de respektive forslag til CEN-standarder.

8 English Summary

This report deals with the implementation and use of two methods of analysis for the determination of the migration of two monomers, formaldehyde and melamine, from melamine plastic. The two methods of analysis are to be used for enforcement of the EU migration limits for these two monomers and they are expected soon to become CEN standards. In general, both methods are working acceptably.

Melamine plastic is used for kitchenware such as spoons and tableware such as cups and bowls, especially for children. After the two methods were established in the laboratory, 15 different items, which were assumed to be made from melamine plastic, were tested. In general, these items are for repeated use, and according to the legislation it is the result of the third of consecutive test that shall comply with the specific migration limits. Test conditions are to be chosen taking into account the foreseeable use with respect to temperature and duration of contact. In this investigation, 3% acetic acid has been used as food simulant. It is considered to be the most aggressive food simulant towards melamine plastic, and it is the food simulant prescribed for juice, stewed fruit and other acidic foodstuff. In general, migration increases with increasing temperature and contact time and in this study the most severe and yet still realistic test conditions were chosen.

From many of the items a migration of the monomers formaldehyde and melamine was found in the first test. The highest migration of formaldehyde was from a cup (11 mg/kg in the first test and 10 mg/kg in the third test). The result of the third test is the one that shall be compared with the specific migration limit of 15 mg/kg. Two other cups of the same brand, but not necessarily the same batch, were tested as well, and they showed a migration of 2 mg/kg in the third test.

Repeated testing of virgin melamine plastic items showed, generally, that a certain migration of both melamine and formaldehyde could be measured in the first or second test. In the subsequent tests, the migration most frequently dropped below the limit of quantification but subsequently increased, so that measurable quantities were released in the 10th test. This correlates well with information in the literature that upon use melamine plastic can be degraded for instance to its monomers. Testing of well-used cups from a child-care institution confirmed that apparently the release of monomers continues during the lifetime of the product. However, the migration was low compared to the specific migration limits, and also the tolerable daily intake of melamine as determined by the EU Scientific Committee for Food, could hardly be exceeded.

9 Referencer

CEN, 1994, ENV 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.

FAPAS, 2000, Specific Migration, series XII, round 10, Fapas Secretariat, Central Science Laboratory, Sand Hutton, York YO41 1LZ, England.

Fødevareministeriet, 2000, Bekendtgørelse nr. 1215 af 18. december 2000 om materialer og genstande bestemt til at komme i berøring med fødevarer.

Ishiwata H., Inoue T. and Tanimura A., 1986, Migration of melamine and formaldehyde from tableware made of melamine resin, Food Additives and Contaminants, 3(1), 63-70.

Martin R.E., Hizo C.B., Ong A.M., Alba O.M. and Ishiwata H., 1992, Release of formaldehyde and melamine from melamine tableware manufactured in Philippines, Journal of Food Protection, 55(8), 632-635.

SMT 1, Determination of Formaldehyde in Food Simulants. Metode udviklet af SMT i projekt MAT1-CT92-0006 "Development of Methods of Analysis for Monomers". Metoden er godkendt som "præ-norm" af arbejdsgruppen, CEN TC194/SC1/WG2, <http://cpf.jrc.it/webpack/>.

SMT 2, Determination of 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine in Food Simulants. Metode udviklet af SMT i projekt MAT1-CT92-0006 "Development of Methods of Analysis for Monomers". Metoden er godkendt som "præ-norm" af arbejdsgruppen, CEN TC194/SC1/WG2, <http://cpf.jrc.it/webpack/>.

Sugita T., Ishiwata H. and Yoshihira K., 1990a, Release of formaldehyde and melamine from tableware made of melamin-formaldehyde resin, Food Additives and Contaminants, 7(1), 21-27.

Sugita T., Ishiwata H., Yoshihira K. and Maekawa A., 1990b, Determination of melamine and three hydrolytic products by liquid chromatography, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 44, 567-571.

Veterinær- og Fødevaredirektoratet, 1998: Cirkulære om kontrol med materialer og genstande bestemt til at komme i berøring med levnedsmidler, Ministeriet for Fødevarer, Landbrug og Fiskeri.

WHO, 1989, "Formaldehyde", Environmental Health Criteria, 89, World Health Organization, Geneva.

Formaldehyd

Koncentrationen af formaldehydopløsningen blev bestemt ved titrering med natriumthiosulfat efter oxidation af formaldehyd til myresyre med iod. Følgende ligevægte og reaktioner gør sig gældende:

En formaldehyd-stamopløsning fremstilles ved at opløse ca. 0,8 g formaldehydopløsning (min 37%) og fylde op til 200 ml med vand. 10 ml heraf udtages og tilsættes 25,0 ml 0,05 M I₂-opløsning og blandingen gøres basisk med NaOH (aq). Iod disproportionerer i basisk væske, hvorved nedenstående ligevægt skubbes til højre.



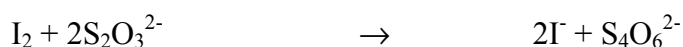
Man kan forestille sig, at det er iodat, der oxiderer formaldehyd. Reaktionen kan dog med samme resultat skrives op med iod.



eller



Der forbruges altså et I₂ eller to I-atomer til at oxidere et formaldehydmolekyle. Dernæst gøres opløsningen sur med HCl (aq) og den resterende I₂ titreres med Na₂S₂O₃ (0,1 M).



Stivelse benyttes til indikator. Farveskift fra violet til farveløs iagttages. Det er I₃⁻ ionen, der laver kompleks med stivelse. I₂ + I⁻ = I₃⁻. Udfra den forbrugte mængde natriumthiosulfat kan koncentrationen af formaldehyd i stamopløsningen beregnes, idet det forbrugte antal ml Na₂S₂O₃ trækkes fra 25 ml (det tilsatte volumen I₂-opløsning) og dette tal ganges med 0,15, hvorved fås antal mg formaldehyd pr. ml i standardopløsningen.

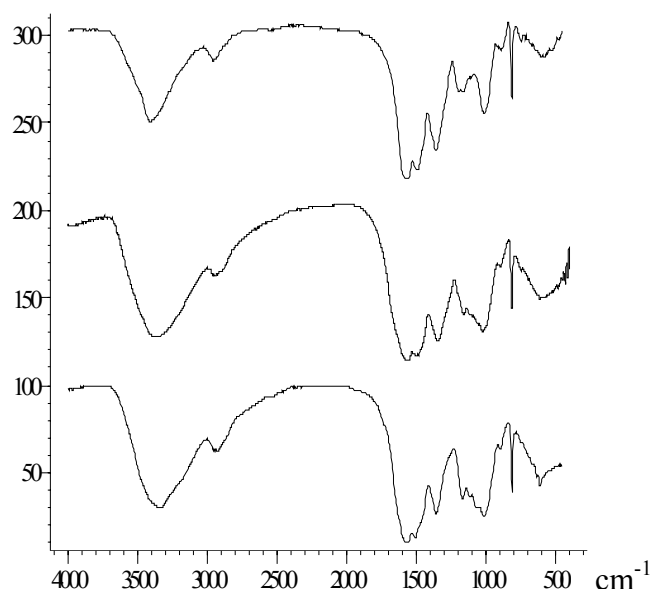
Bilag 2

Polymer-bestemmelse ved infrarød spektrometri

For nogle af prøverne kunne det ikke umiddelbart, udfra mærkningen, afgøres om de var lavet af melaminplast. For at undersøge dette blev FT-IR-spektra optaget af prøverne IL9902369, IL9902374 og IL9902375. Som reference blev et FT-IR-spektrum optaget af en delprøve af prøvenummer IL9902371; denne prøve gav anledning til den højeste migration af formaldehyd.

IL9902371, Krus med Pippi motiv

IR-spektret af prøvenummer IL9902371, der er et krus med Pippi motiv, svarer til IR-spektret af melaminplast – sandsynligvis en copolymer af formaldehyd-phenol-melamin, se Figur 2.

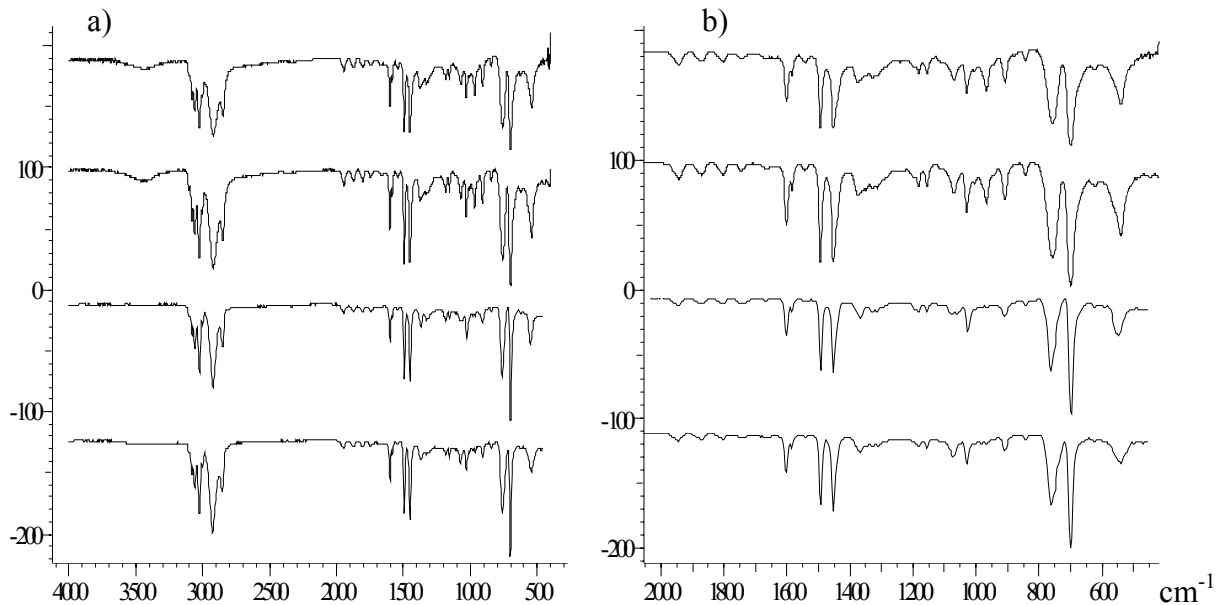


Figur 2: Transmissions FT-IR spektra af øverst: melamin-formaldehyd kondensationsprodukt (Hummel bib HU#1474), midterst: Pippi krus, IL9902371 og nederst: melamin-phenol-formaldehyd kondensationsprodukt blandet med cellulose (Hummel bib HU#3115). (*Transmission FT-IR spectra of, top: melamine-formaldehyde condensation product (library spectrum); middle: Sample IL9902371; bottom: Melamine-phenol-formaldehyde condensation product mixed with cellulose (library spectrum)*)

IL9902374, madkasse og IL9902375, orange krus

IR-spektret af bunden af madkassen med prøvenummer IL9902374 (emballagekode 7) og et orange krus med prøvenummer IL9902375 (ingen emballagekode) viste, at polymeren var en polystyrentype, evt. polystyren (PS) med noget distyren methylenpolymer iblandet, se Figur 3. Hvis det var et rent polystyren-materiale, burde det have været mærket med emballagekode 6. Mærkningen med emballagekode 7 i madkassebunden understøtter således resultatet fra FT-IR analysen, der viser, at spektret ikke helt svarer til ren polystyren. Absorptionen omkring 3300 cm^{-1} kunne tyde på OH-stræk, dvs vand eller en anden hydroxylforbindelse, even-

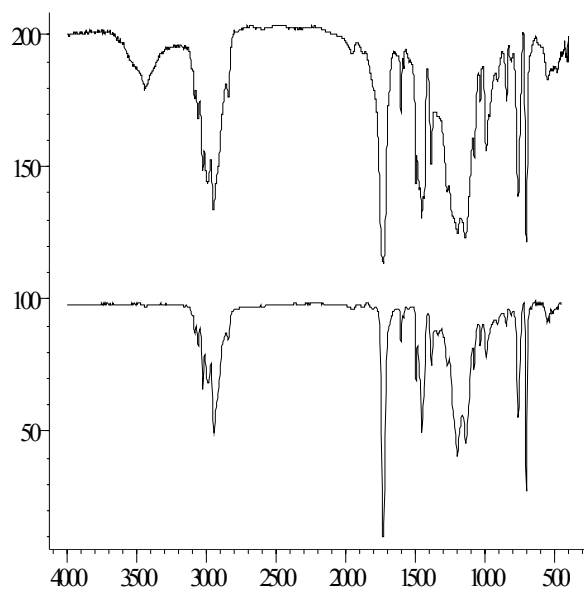
tuelt fra et additiv i plasten. Ved 960 cm^{-1} er der også et bånd, der ikke ses i de to biblioteks-spektre.



Figur 3: Transmissions FT-IR spektra af fra oven: madkasse (IL9902374), orange krus (IL9902375), isotaktisk PS (Hummel bib, HU# 5075) og distyren-methylen copolymer (Hummel bib, HU#158). a) $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, b) $2000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$. (Transmission FT-IR spectra of from the top: Sample IL9902374, sample IL9902375, isotactic polystyrene (library spectrum) and distyrene-methylene copolymer (library spectrum). a) $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, b) $2000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$).

IL9902369, glas med Peter Plys motiv

IR-spektret af prøvenummer IL9902369, der er et glas med Peter Plys motiv, viste tydelig $\text{C}=\text{O}$ stræk absorption ved 1729 cm^{-1} . Søgning i Hummels polymerbibliotek gav anledning til at tro, at materialet kan være en copolymer af methylmethacrylat og styren – se Figur 4. Denne prøve er mærket emballagekode 7. Igen er der en absorption omkring 3300 cm^{-1} , der kunne tyde på OH-stræk, dvs. vand eller en anden hydroxylforbindelse, eventuelt fra et additiv i plasten.



Figur 4 Transmissions FT-IR spektrum af øverst: Peter Plys krus (IL9902369) og nederst: methylmethacrylat - styren copolymer (Hummel bib, HU#818). (*Transmission FT-IR spectra of top: Sample IL9902369 and bottom: methyl methacrylate styrene copolymer (library spectrum).*)

Bilag 3

Rådata, prøve IL0001320 (jfr. afsnit 6.2.3)

Migration af formaldehyd eksponeret til 3% eddikesyre i 30 min ved 95°C for prøve IL0001320
(Migration of formaldehyde from IL0001320 exposed to 3% acetic acid for 30 min at 95°C)

Delprøvenr. (Subsample No)	Indhold i simulator (mg/kg) (Content, mg/kg after 1,2,3,5 and 10 tests)				
	1. test	2. test	3. test	5. test	10. test
1	1,2	5,9	1,9	1,4	3,6
2	< 1,0	3,3	1,9	1,6	2,3
3	1,4	6,5	2,3	1,6	4,0
4	2,8	4,6	1,3	1,8	2,1
5	2,9	7,9	1,6	1,6	2,5
6	1,7	4,6	1,7	1,2	2,5