UDENRIGSMINISTERIET

EUROPAUDVALGET
Alm. del - bilag 50 (offentligt)

Asiatisk Plads 2
DK-1448 København K
Tel. +45 33 92 00 00
Fax +45 32 54 05 33
E-mail: um@um.dk
Telex 31292 ETR DK
Telegr. adr. Etrangeres
Girokonto 300-1806

Medlemmerne af Folketingets Europaudvalg
og deres stedfortrædere

Bilag	Journalnummer	Kontor	
1	400.C.2-0	EU-sekr.	11. oktober 2001

Under henvisning til Europaudvalgets skrivelse af 24. september 2001 (Alm. del – bilag 1725) vedlægges Fødevareministeriets besvarelse af det deri stillede spørgsmål nr. 228.

Ministeriet for Fødevarer, Landbrug og Fiskeri

Folketingets Europaudvalg

København, den 5. oktober 2001
J.nr.: 1999-531-0003
LFM 0556

MODTAGET I UDENRIGSMINISTERIET/EU-SEKRETARIATET
DEN 10/10-01

Folketingets Europaudvalg har i skrivelse af 24. september 2001 (Alm. del – bilag 1725) udbedt sig min besvarelse af følgende spørgsmål 228:

Spørgsmål 228:

"Fødevareministeren bedes – som lovet på Europaudvalgsmødet den 21. september 2001 – sende talepapirene vedrørende samrådsspørgsmål AR om aromatiske aminer i plastemballager og samrådsspørgsmål AS om øget mængde af giftige stoffer i mademballage (bilag 1628)."

Svar:

./. Vedlagt fremsendes til udvalgets orientering talepapiret til samrådet den 21. September 2001, spørgsmål AR og AS.

./. Til udvalgets orientering fremsendes også Fødevaredirektoratet rapport "Migration af aminer fra lamineret plast, september 2001."

Holbergsgade 2
1057 København K

Tlf: 33 92 33 01
Fax: 33 14 50 42

Telex: 27 157 minag dk
Giro: 424 3021

X.400: C=DK;A=DK400;P=FVM;S=FVM
Internet: fvm@fvm.dk

Ministeriet for Fødevarer, Landbrug og Fiskeri/ Samråd den 21. september 2001
Departementet 1.2.
Den 20. september 2001
EER/JHC

TALEPUNKT

Samråd i Folketingets Europaudvalg fredag den 21. september 2001.

Samrådspørgsmål AR og AS:

AR: "Er det korrekt, at EU har godkendt et tidobling af grænseværdierne for indholdet af aromatiske aminer i plastemballager som oplyst i Børsens Nyhedsmagasin den 27. august 2001 (artiklen vedlagt), hvad er det for en beslutning, som den 9. august 2001 er truffet i EU om et nyt plastemballagedirektiv (ifølge vedlagte svar på spørgsmål S 3576), og i hvilket omfang har Folketingets Europaudvalg været forhåndsorienteret om disse EU-beslutninger?"

AS: "Er det korrekt, at EU åbner for en øget mængde af giftige stoffer i mademballage, og at den danske regering ikke har tænkt sig at føre en selvstændig politik på dette område, men vil lade stå til i denne sag?"

TALEPUNKT

Indledning, svar på AR

Da spørgsmålene er tæt forbundne vil jeg med udvalgets tilladelse besvare dem i sammenhæng.

Det er ikke korrekt, at EU har godkendt en tidobling af grænseværdierne for aromatiske aminer i plastemballager. Det danske beskyttelsesniveau er uændret. Det er således heller ikke korrekt, at der med direktivet er åbnet op for en øget mængde giftige stoffer i emballage.

Den beslutning, som den 9. august 2001 er truffet i EU, handler om ændring af Plastdirektivet. Med direktivet er reglerne for migration fra plast gjort mere specifikke ved at man har fastsat en grænseværdi, der udtrykker den analytiske bestemmelsesgrænse. Direktivet fastsætter desuden en række stoffer, som nu er blevet sundhedsmæssigt vurderet af EU´s Videnskabelige Komité for Levnedsmidler, og som derfor må anvendes i plast.

Folketingets Europaudvalg har ikke været forhåndsorienteret om ændringen af fornævnte direktiv. Det skyldes, at vedtagelsen af direktivet ikke har betydning for det danske beskyttelsesniveau, og i Fødevaredirektoratet fandt man derfor ikke, at forslaget opfyldte det krav om "væsentlighed" som Europaudvalget forudsætter for de sager, som det skal orienteres om.

Svar på AS

Det siger sig selv, at afsmitning af kræftfremkaldende aromatiske aminer fra plast til fødevarer er uacceptabelt for den danske regering.

Bagrundsorientering om problemstillingen

I Børsens Nyhedsmagasin har det været anført, at EU har tidoblet grænseværdien for kræftfremkaldende limrester, kaldet aromatiske aminer, i emballage til fødevarer.

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 såkaldt coekstrudering, 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 meget ofte baseret på monomerer af isocyanater, som når de er polymeriseret (hærdet) kaldes 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 de små isocyanatmolekyler når laminatet kommer i kontakt med fødevaren, vil disse kunne afgives til fødevaren. Hvis isocyanaterne kommer i forbindelse med vand, som jo udgør en væsentlig bestanddel af fødevaren, kan der dannes aromatiske aminer.

I Bekendtgørelsen om materialer og genstande bestemt til at komme i berøring med fødevarer optræder de tilladte isocyanaterne på positivlisten over monomerer og andre udgangsstoffer, som må bruges til fremstilling af plast. Da stofferne imidlertid er særdeles sundhedsskadelige, er der den begrænsning på, at summen af isocyanater der er tilbage i plasten, når den bringes i kontakt med fødevaren, ikke må overstige 1 mg/kg plastmateriale (udtrykt som enheder aktive isocyanatgrupper, kaldet NCO).

Da de ligeledes sundhedsskadelige primære aromatiske aminer, som dannes udfra de tilladte isocyanater, ikke er stoffer der bruges i produktionen af plast, er disse stoffer ikke opført på positivlisten over monomerer og andre udgangsstoffer. Hvilke mængder der kan tillades i fødevaren beroede derfor indtil

vedtagelsen af 6. ændring af plastdirektivet på en vurdering af stofferne i forhold til bekendtgørelsens §8, hvoraf det fremgår, at der ikke må afgives sundhedsskadelige stoffer til fødevarerne fra materialerne i en mængde, der kan frembyde en fare for menneskers sundhed. Denne vurdering har taget udgangspunkt i anbefalingerne fra EU´s Videnskabelige Komité.

I EU har man nu i den 6. ændring til plastdirektivet på grundlag af en vurdering fra EU´s Videnskabelige Komité indføjet et bilag om generelle specifikationer for plast. Den 6. ændring blev enstemmigt vedtaget på mødet i Den Stående Levnedsmiddelkomité den 14. – 15. juni i år og blev offentliggjort den 9. august. Alle landene stemte for forslaget. Med 6. ændring af direktivet er listen over stoffer, som må anvendes i plastikemballager blevet udbygget samtidig med, at der er blevet fastsat grænseværdier for en lang række af stofferne.

Forbuddet er i direktivet udtrykt således, at materialer og genstande ikke må afgive skadelige primære aromatiske aminer i påviselige mængder. I 6. ændringsdirektiv er angivet en grænseværdi for primære aromatiske aminer på 0,02 mg. pr. kg fødevare

Ændringsdirektivet præciserer således gældende ret i Danmark, og har således ingen betydning for beskyttelsesniveauet i Danmark.

Ændring af detektionsgrænsen?

Fastsættelsen af grænseværdien er udtryk for, at man nu har vurderet, at denne værdi er den analytiske bestemmelsesgrænse for stofferne, incl. analyseusikkerhed. Samtidig har man ønsket, at analysemetoden, som grænseværdien relateres til, i praksis og med tilstrækkelig sikkerhed, kan anvendes til screening i laboratorier i EU medlemslandene. Screeningen medfører, at et produkt kan frikendes, hvis grænseværdien ikke overskrides. Ved en overskridelse af grænseværdien er det dog nødvendigt med mere specifikke analyser for at identificere, hvorvidt det er en primær aromatisk amin, som er tilladt eller ej.

Når der refereres til en tidobling af grænseværdien skyldes det, at EU har fastsat en detektionsgrænse på 0,02 mg. pr. kg fødevare mens der i en tysk standard er anført en detektionsgrænse på 0,002.

I den tyske lovgivning har man i mange år haft en grænse for afgivelse af primære aromatiske aminer fra materialerne med en til-

hørende analysemetode. Grænsen lå tidligere på 0,02 mg/kg fødevaresimulator ligesom i den 6. ændring til plastdirektivet og dermed i den kommende danske bekendtgørelse, men har i nogle år været på 0,002 mg/kg, idet man mente at kunne analysere aminerne ned til dette niveau med tilstrækkelig sikkerhed. Ved forhandlingerne i EU har Tyskland imidlertid revideret opfattelse og har stemt for grænsen på 0,02 mg/kg.

De to grænseværdier er teknisk set ikke specielt forskellige. Imidlertid er de dog af flere tekniske grunde heller ikke sammenlignelige:

- For det første skal den tyske grænse forstås således, at et analyseresultat skal have tillagt et tal for analyseusikkerheden, mens EU grænsen skal have fratrukket usikkerheden. Dermed bliver forskellen reduceret.

- For det andet er testbetingelserne forskellige, idet der ikke er sammenfald mellem den ekstraktionsmetode, som sædvanligvis anvendes ved den tyske standard og de testbetingelser, der er foreskrevet i EU lovgivningen. EU's testbetingelser tager i højere grad hensyn til anvendelsesområdet for det pågældende produkt. F.eks. vil emballage, der anvendes til indpakning af agurker i lage blive testet overfor syre, mens laminat beregnet

til indpakning af grøntsager vil blive testet overfor vand.

• Den tredje forskel er, at der i vurderingen efter den tyske standard ikke tages hensyn til, om der er tale om skadelige eller uskadelige aromatiske aminer.

Fremstillingen i Børsens Nyhedsmagasin forholder sig altså kun til en rent numerisk forskel mellem de to detektionsværdier. Der tages ikke hensyn til de metodiske forskelle, der ligger til grund for fastsættelsen af de to detektionsgrænser. Det vigtigt at holde sig for øje, at sagen drejer sig om den metodisk set mest korrekte og anvendelige analytiske detektionsgrænse, og ikke om en ændring af beskyttelsesniveauet.

På trods af, at 6. ændring generelt kun omhandler plast gælder grænseværdien for primære aromatiske aminer dog for alle materialer. Den tyske analysemetode er kun beregnet til plast, og ved anvendelse på andre materialer vil andre stoffer kunne forstyrre analysen, hvorfor detektionsgrænsen vil være højere. Dermed skal grænseværdien selvfølgelig også være højere.

Tyskland har imidlertid stemt for direktivet, da man ikke mener, at der er sundhedsmæs-

sige begrundelser for en grænse lavere end 0,02 mg/kg, samt at der kan være analysemæssige begrænsninger ved en lavere grænseværdi.

EU-grænseværdien er således et udtryk for, hvad Kommissionens eksperter mente om den eksisterende analysemetodes analytiske bestemmelsesgrænse. Kommissionen har opfordret den Europæiske Standardiseringsorganisation til at se nærmere på analysemetoden, og Danmark er ligesom Kommissionen åben overfor en forbedring af metoden.

Det videre arbejde

Den 6. ændring af EU's direktiv om plastmaterialer bestemt til at komme i berøring med levnedsmidler er endnu et skridt imod fastlæggelse af en fuldstændig positivliste for stoffer, der alene tillades anvendt i plast. Når positivlisten er fastlagt betyder det, at der kun må anvendes stoffer til plast, som er vurderet sundhedsmæssigt af EU's Videnskabelige Komité for Levnedsmidler.

Kommissionen har nu påbegyndt arbejdet med den 7. ændring af direktivet, og den skønner, at når denne ændring af direktivet er vedtaget, vil plastmaterialer være reguleret fuldstændigt ved en positivliste, således at

kun stoffer på listen må bruges i plast. Alle stofferne vil da være sundhedsmæssigt vurderet af EU's Videnskabelige Komité for Levnedsmidler.

De sundhedsmæssige vurderinger er hovedhjørnestenen i opstillingen af positivlister. EU-reglerne sikrer således, i overensstemmelse med regeringens holdning, at der kun anvendes stoffer i emballage m.v., der er vurderet sundhedsmæssigt.

Forelæggelse for Europaudvalget

Som led i forberedelserne af mødet i Den Stående Levnedsmiddelkomité den 14. – 15. juni vurderede Fødevaredirektoratet om det var nødvendigt at forelægge forslaget på politisk niveau. Da forlaget ikke ændrer beskyttelsesniveauet i Danmark og samtidig var af meget teknisk karakter, fandt man ikke, at forslaget opfyldte Europaudvalgets krav om væsentlighed.

Under hensyn til den betydelige interesse, der har været omkring forslaget, har jeg imidlertid bedt mit ministerium om at tilsikre et højt informationsniveau i forhold til Europaudvalget i det videre forløb omkring ændring af 7. direktiv.

Bemærkninger vedr. Børsens Nyhedsmagasin

Jeg kan afslutningsvis oplyse, at den laboratoriemæssige undersøgelse foranlediget af Børsens Nyhedsmagasin er behæftet med en række fejl og mangler:

For prøveudtagningen er der uklarhed omkring opbevaring af prøverne. Forkert opbevaring kan resultere i øget migration og dermed give for højt analyseresultat.

Med hensyn til migrationstesten er der foretaget en "worst case test", som er mere skrap end de retningslinier som EU-direktivet foreskriver. Alle prøver er testet med eddikesyre ved 70 grader uanset hvilken fødevare emballagen er beregnet til. Der er således i visse tilfælde anvendt urealistiske testforhold, der ikke afspejler de virkelige forhold, som fødevaren anvendes under.

Analysemetoden er beregnet til grundvand og er hverken velegnet eller valideret til migrationsekstrakter, hvor der kan forekomme rester af fødevarer. Dette vil kunne forøge blindværdierne og vil dermed også give et for højt resultat.

Med hensyn til sporbarheden er det ikke dokumenteret, at de analyserede migrater stammer fra emballagen.

Fødevaredirektoratets undersøgelser

For at få fuldstændig sikkerhed i denne sag og undgå mytedannelse har Fødevaredirektoratet iværksat en undersøgelse af de produkter og produkttyper, som undersøgelsen i Børsens Nyhedsmagasin rejser tvivl om. De første 9 prøver er undersøgt på et tysk laboratorium, ISEGA ved Frankfurt, med særlig ekspertise på området, og der er ikke påvist problemer. Prøverne omfatter emballage til en række forskellige fødevarer som grøntsager, kød, sovs, is, slik, konfekt og ost.

Herefter gennemføres på direktoratets eget laboratorium en undersøgelse omfattende et yderligere antal prøver. Resultaterne afrapporteres løbende ind over efteråret.

Det skal dog understreges, at det er virksomhedernes ansvar at overholde reglerne. Derfor har Fødevaredirektoratet bedt emballagevirksomhederne om at tilvejebringe dokumentation for, at reglerne overholdes.

Opsummering

Sagen kan altså sammenfattes som følger:

• Informationerne i Børsens Nyhedsmagasin baserer sig på en række misforståelser og fejl.

• 6. ændring af plastdirektivet ophøjer gældende dansk administrativ praksis til lov.

Med reglernes vedtagelse bevæger vi os imod en situation, hvor kun stoffer, der er sundhedsmæssigt vurderet må anvendes.

• For at undgå enhver tvivl foretager ministeriet opfølgende undersøgelser og orienterer udvalget om den videre udvikling.

Migration af aminer fra lamineret plast

Pilotkampagne om primære aromatiske aminer, September 2001

(Migration of primary aromatic amines from flexible laminated plastics,
A pilot enforcement campaign, September 2001)

Xenia Thorsager Trier og Jens Højslev Petersen
Instituttet for Fødevareundersøgelser og Ernæring
Afdelingen for Kemiske Forureninger

Ministeriet for Fødevarer, Landbrug og Fiskeri
Fødevaredirektoratet

Migration af aminer fra lamineret plast - Pilotkampagne om primære aromatiske aminer, September 2001
(Migration of primary aromatic amines from flexible laminated plastics, A pilot enforcement campaign, September 2001)

FødevareRapport 2001:12
1. udgave, 1. oplag, september 2001

Oplag: 240 eksemplarer
Tryk: Fødevaredirektoratet
Pris: Kr. 50,- inkl. Moms
ISBN: 87-90978-81-1
ISSN: 1399-0829 (FødevareRapport)

Publikationer der har en pris købes i boghandelen eller hos:
Statens Information
Kigkurren 10
Postboks 1300
DK-2300 København S.
Tlf. +45 33 37 92 28
Netsted: *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 fødevareområdet. 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. 1.400 årsværk, som er fordelt på de 11 regioner.

Indhold

Forsidebilledet beskriver omdannelsen af en isocyanat (2,4-Toluen-di-isocyanat) til en primær aromatisk amin (2,4-Toluen-diamin), ved reaktion med vand.

1 Sammendrag

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 aromatiske isocyanater. Disse kan, ved diffusion gennem det inderste lag plast, migrere til fødevaren og her omdannes til primære aromatiske aminer (PAA).

Medio august 2001 blev der i pressen offentliggjort en række analyseresultater, der rejste tvivl om at emballerede fødevarer generelt forurenes med PAA. Ved en nærmere gennemgang foretaget af Fødevaredirektoratet, fandtes det dog, at undersøgelsen var behæftet med en række fejl. Man kunne imidlertid ikke afvise, at der kunne være problemer med PAA afsmitning fra plastlaminater til fødevarer, og Fødevaredirektoratet besluttede at igangsætte den nærværende pilotkampagne hurtigst muligt. Pilotkampagnen har endvidere til formål at danne grundlag for planlægningen af en større kontrolkampagne til efteråret.

Prøver blev udtaget af to omgange. I første omgang indkøbte, Instituttet for Fødevareundersøgelser og Ernæring, Forureningsafdelingen (IFE-F) 55 prøver emballerede fødevarer i detailbutikker til en forundersøgelse, hvor prøvemateriale blev screenet for indhold af lim ved infrarød spektroskopi (FT-IR). På baggrund af forundersøgelsens resultater blev der til selve pilotkampagnen udvalgt et mindre antal prøver, som den 5. september 2001 blev udtaget i fødevareproducerende virksomheder af Fødevareregionerne Fyn, Nordøst-Sjælland, Ringsted og Århus.

For at bevare prøvens indhold af PAA fra prøveudtagnings- til analysetidspunktet blev hele prøveruller indpakket først i lys, luft- og vandtæt emballage og transporteret/opbevaret på køl ved +5 °C indtil prøven blev taget i arbejde. Ydermere blev delprøver til analysen udtaget midt i rullen.

Prøverne blev sendt i kølebil til et akkrediteret tysk laboratorium, ISEGA, som har mange års rutine i analysen af PAA fra plastic laminater ved brug af den tyske BgVV metode, og standarderne EN 1186 og EN(V) 13130.

Fødevaresimulatorer og testbetingelser til migrationstestene blev fastlagt i hht. gældende regler. På anbefaling fra ISEGA blev der dog udført en "hurtigtest", idet laboratoriet har konstateret at den største del af migration foregår indenfor de første timer. I tilfælde af fund af PAA'er ved hurtigtesten, skulle prøverne analyseres under de helt korrekte betingelser.

I den gennemførte pilotkampagne er der ikke, selv med en lav detektionsgrænse, konstateret målbar migration af PAA fra de analyserede prøver.

På trods af at prøveantallet i pilotkampagnen lavt og på trods af at betingelserne for "worst case"- undersøgelse ikke har været helt optimale, kan det dog konkluderes at der ikke synes at være et generelt problem med afsmitning af PAA'er fra limede plastfilm.

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, 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 når laminatet kommer i kontakt med fødevaren, vil disse ved diffusion gennem det inderste lag plast kunne migrere til fødevaren. Hvis isocyanaterne kommer i forbindelse med vand, som jo udgør en væsentlig bestanddel af fødevaren, 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). Såvel isocyanater som de herudfra dannede aminer kan være sundhedsskadelige, og er derfor uønskede i fødevarerne. Endvidere må det antages, at der dannes andre stoffer med uforudsigelige sundhedsmæssige egenskaber, hvis isocyanater kommer i forbindelse med andre indholdsstoffer i fødevaren.

En anden kilde til afsmitning af primære aromatiske aminer fra plast kan være farvestoffer fremstillet ved en såkaldt "diazo-kobling". Sådanne farvestoffer kan være anvendt i trykfarver eller til indfarvning af plasten.

På baggrund af en række målinger af afgivelsen af PAA fra plastlaminater, som medio august 2001 blev beskrevet af Børsens Nyhedsmagasin, blev der rejst tvivl om, at der sker en generel forurening af de emballerede fødevarer med disse stoffer. I første omgang foretog Fødevaredirektoratet en nærmere gennemgang af de foreliggende oplysninger om undersøgelsens gennemførelse og fandt, at den på mange punkter var behæftet med fejl (Fødevaredirektoratet, 2001[1]). Undersøgelsens resultater kunne derfor ikke danne grundlag for sanktioner overfor plastlaminat- og fødevareindustrien. Det skal nævnes at en betydelig andel af alle detailpakkede fødevarer er emballeret i plastlaminater.

Fødevaredirektoratet kunne imidlertid ikke afvise, at der kunne være problemer med afsmitning af primære aromatiske aminer. Derfor blev virksomhederne pålagt at tilvejebringe dokumentation for at reglerne for migration af disse stoffer blev overholdt. Samtidig blev det besluttet hurtigst muligt at undersøge sagen nærmere, dels via den nedenfor rapporterede pilotkampagne, dels ved i løbet af efteråret at udføre en større kontrolkampagne. Til pilotundersøgelsen traf man aftale med et tysk laboratorium om at få udført analyser af et mindre antal limede plastlaminater som akkrediteret prøvning.
Instituttet for Fødevareundersøgelser og Ernæring arbejder samtidig på hurtigst muligt at indkøre denne analyse, og forventer at kunne modtage prøver til akkrediteret prøvning fra oktober 2001.

Med det 6. og nyligt vedtagne ændringsdirektiv (2001/62/EF[2]) til "Plastdirektivet" (90/128/EØF) 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 fødevaren. 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 materialerne, når de kommer i kontakt med fødevarer, kan afgive aromatiske isocyanater mv.. Bestemmelsen er utvivlsomt inspireret af den nuværende tyske bestemmelse, hvor der ifølge lovgivningen ikke må kunne påvises aminer med en nærmere defineret analysemetode (BgVV, 1995[3]). Metodens påvisningsgrænse defineres i det nye ændringsdirektiv som 20 µg/kg fødevaresimulator, svarende til et skøn over den tyske analysemetodes bestemmelsesgrænse ved test af *alle typer materialer og genstande* på 10 µg/kg, tillagt en analyseusikkerhed på yderligere 10 µg/kg. Bestemmelsen vil blive implementeret i næste udgave af Bekendtgørelsen om Materialer og Genstande.

Analysemetoden fra BgVV, som også anvendes i denne undersøgelse, er "kun" en uspecifik screeningsmetode, som måler summen af alle tilstedeværende primære aromatiske aminer i simulatoren. Dette betyder at metoden kan bruges til at "frikende" et plastmateriale, mens man ved fund af en migration højere end bestemmelsesgrænsen skal foretage yderligere undersøgelser for at eftervise hvilke stoffer i plastmaterialet aminerne stammer fra. Eksempelvis kan visse antioxidanter med en højere migrationsgrænse blive medbestemt ved denne analysemetode.

Med andre ord er metoden velegnet til brug i virksomhedernes egenkontrol, hvor man forholdsvis hurtigt skal have svar på om der kan påvises PAA'er eller ej: Findes der ingen PAA'er er den isocyanatbaserede lim hærdet, og filmen er klar til at blive solgt som fødevareemballage.

Som offentlig kontrolmetode kan metoden dog ikke stå alene, idet der ved en konstatering af indhold over bestemmelsesgrænsen skal foretages yderligere målinger for at afgøre om reglerne er overholdt.

Denne rapport beskriver resultaterne af pilotkampagnen. Endvidere indgår overvejelser om

- Kriterier for udvælgelse af de undersøgte materialer,
- Metodik ved udtagning af plastrullerne,
- Transport af prøver til analyselaboratoriet,
- Udtagelse af delprøver til analyse
- Fastlæggelse af testbetingelserne for migrationstesten

3 Materialer og metoder

3.1 Prøvematerialet

Der blev udtaget prøver i to omgange: dels ved en indledende forundersøgelse, som blev brugt til at udvælge prøvemateriale indeholdende lim, dels ved selve kontrolkampagnen.

3.1.1 Forundersøgelse af fleksible plastfilm

55 prøver af fødevarer indpakket i fleksible plastfilm blev indkøbt af Instituttet for Fødevareundersøgelser og Ernæring, Forureningsafdelingen (IFE-F) i københavnske detailbutikker. Der blev lagt vægt på at udtage prøver, som i henhold til Cirkulære om Kontrol med Materialer og Genstande (Fødevaredirektoratet, 1998[4]) skal testes med vandige fødevaresimulatorer. Prøverne blev indtil analyse opbevaret ved den af producenten anbefalede opbevaringstemperatur.

3.1.2 Regionernes prøveudtagning

Regionerne blev, den 4-5 september 2001, anmodet om at udtage hele brugsklare ruller af plastlaminat i de fødevareproducerende virksomheder som anvendte de af IFE-F udvalgte emballagetyper. Det blev understreget at undersøgelsen gik ud på finde ud af, om der var ikke-afhærdet lim tilbage i laminatet på det tidspunkt, hvor den er frigivet til at komme i kontakt med fødevaren. Endvidere blev der gjort opmærksom på, at hærdningsprocessen accelereres ved varmepåvirkning, af vanddamp og i dagslys.

Filmene blev udtaget efter følgende retningslinier:

"Prøven skal bestå af en brugsklar rulle plastfilm klar til at sætte på en pakkemaskine, typisk en cylinder med en radius på ca. 40 cm og en højde på omkring 50 cm. Der udvælges den rulle på lageret, som er produceret tættes muligt på prøveudtagningstidspunktet. Rullen pakkes tæt ind i aluminiumsfolie, så intet lys kan komme til. Herefter placeres den aluminiumsindpakkede rulle (sammen med sit datablad) i en polyethylen plasticpose af kraftig kvalitet, som igen vikles om rullen så der er mindst mulig luft i posen. Endvidere lægges et A4-ark med det tydelig angivelse af det prøvenummer, som er anført nedenfor under "prøver", ned i posen med nummeret synligt udefra. Posen foldes hvor den skal lukkes (så den bliver mest mulig lufttæt) og strammes til med bånd (f.eks. elektriker bånd). Prøven transporteres hurtigst muligt til regionen og placeres i kølerum.
(.....)
Ved prøveudtagningen udfyldes sædvanligt prøveudtagningsskema. Det er herudover vigtigt at nedskrive eller medsende eventuelle brugsanvisninger om begrænsninger i filmens brug til forskellige fødevarer. Dette gælder også en eventuel angivelse af en maksimal brugstemperatur, idet testbetingelserne vil kunne afhænge heraf. "

Prøverne blev bragt til IFE-F i Mørkhøj om morgenen den 6. september 2001 og opbevaret på køl ved 5°C.

3.1.3 Forsendelse, transport og prøveopbevaring

Prøverne blev afhentet af en kølebil den 6. september kl. 11 2001 og blev herefter transporteret til ISEGA – Forschungs- & Untersuchungsgesellshaft mbH, Zeppelinstrasse 3, 63741 Aschaffenburg, Tyskland. Delprøver til undersøgelse blev udskåret den 7. september 2001 og opbevaret på køl til 10. september 2001, hvor migrationstestene blev påbegyndt.

3.2 Apparatur og metoder

Kun oplysninger om udstyr anvendt i IFE-F og særlige procedurer foreskrevet af IFE-F er beskrevet her. Da ISEGA er akkrediteret til at udføre migrationstest og bestemmelse af PAA'er gås der ud fra at analyserne er udført i overensstemmelse med forskrifterne herfor.

3.2.1 Optagelse af infrarøde spektre i IFE-F

Der blev anvendt et Perkin- Elmer 1725X FTIR-Spektrometer med digitale spektrum-biblioteker, bla. Hummel polymer-bibliotek[5] .

Gennemskinnelige områder af emballagen, hvor plastfilmen ikke havde haft direkte kontakt med fødevaren, blev udvalgt og skåret fra. Plasten blev monteret i rammer og spektre optaget ved gennemlysning.

3.2.2 Udtagning af delprøver fra plastrulle til migrationstest

For at bevare prøvens indhold af PAA fra prøveudtagnings- til analysetidspunktet blev hele prøveruller indpakket først i stanniol (lystæt), derefter i en luft- og vandtæt, ikke lamineret pose og endelig transporteret/opbevaret på køl ved +5 °C indtil prøven blev taget i arbejde. Ydermere blev delprøver udtaget midt i rullen (i forhold til rullens cylindriske akse), og 10 cm inde i rullen (i forhold til rullens radiale akse, målt ude fra omkredsen af rullen), idet mængden af indtrængende vand eller ilt på dette sted i rullen forventes at være minimal.

Ved ankomst til laboratoriet blev delprøverne udtaget. Delprøve og rulle blev forseglet på ny og opbevaret på køl indtil migrationstesten påbegyndtes.

Udskæringen og håndteringen af testprøverne er af laboratoriet angivet til at have foregået efter CEN-standarderne EN 1186 [6]og ENV 13130 „Materials and articles in contact with foodstuffs - Plastics". Laboratoriet er akkrediteret til disse metoder, og der er ingen yderligere bemærkninger til denne del.

Fastlæggelse af testbetingelser for migrationstest
For hver enkelt prøve blev den relevante fødesimulator, testens varighed og testtemperaturen fastlagt i henhold til Cirkulære om Kontrol med Materialer og Genstande. Disse parametre fastlægges udfra det oplyste anvendelsesområde for plastmaterialet. For de fleste prøver resulterer dette i en varighed af testen på 10 dage (tabel 1).
På anbefaling fra ISEGA blev der fastlagt betingelser for en tilsvarende "hurtigtest". ISEGA har konstateret, dels at den største migration foregår indenfor de første timer, dels at de lange

testtider kan resultere i lavere måleresultater – muligvis fordi de primære aromatiske aminer ikke er stabile i simulatoren. Betingelserne for "hurtigtesten" fremgår af tabel 1.

I tilfælde af fund af PAA'er ved hurtigtesten, skulle prøven analyseres under de helt korrekte betingelser jfr. tabel 1.

3.2.3 Analyse af primære aromatiske aminer i fødevaresimulator

Koncentrationen af PAA i fødevaresimulatoren 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 oprenses/opkoncentreres ved fastfaseekstraktion, hvorefter opløsningens absorbans (farvestyrke) måles spektrofotometrisk ved 550 nm, og koncentrationen af PAA beregnes som anilin hydrochlorid (skal yderligere korrigeres som anilin). Fremgangsmåden svarer til den officielle tyske (BgVV) metode (se Bilag 1).

Resultaterne er opgivet som gennemsnitsværdier af 3-dobbelte bestemmelser.

Tabel 1: Prøveudtagningsoplysninger *(Sample information)*

IFE-prøvenr. *(Sample No.)*	Region *(Region)*	Regionens prøvenr. *(Region sample No.)*	Fødevarevirksomhed *(Food industry)*	Plastlaminat producent *(Plastic laminate producer)*	Handelsnavn *(Trading name)*	Materiale sammensætning *(Material composition)*	Filmrullens fremstillingsdato *(Production date of reel)*	Filmrullens prøvetagningsdato *(Sampling date of reel)*
1	Ringsted	Prøve 1	Agrova Food/ Gasa Snitgrønt Nykøbing F. a.m.b.a.	Polyprint, Danmark	Salat grundblanding	25 my OPP tr. / 25 my OPP m. acryl / PVOH	2001.08.29	2001.09.05
2	Ringsted	Prøve 2	International Tarm Import	WIPAK, Finland	Saltede tarme i lage	12 my BOPA/ 65 my PE	2000.10.29	2001.09.05
3	Ringsted	Prøve 3	Den Danske Saucekok	Danisco Flexible, Danmark	Persillesovs	11-223 PETP /LLDPE 71 PEP	Ikke oplyst *(info. not supplied)*	2001.09.05
4	Ringsted	Prøve 4	E. Blomberg & Co. A/S	Schur Flexibles, Tyskland	Swipper Frys selv is	12 my PETP / 60 my LLDPE	2001.07.27	2001.09.05
6	Nordøst-Sjælland	Prøve 6	Pingvin Lakrids A/S (Toms)	Mobil Plastics Europe, Luxemburg	Karamellastang	25 my RGP / 21 my MB777	Ikke oplyst	2001.09.05
7	Nordøst-Sjælland	Prøve 7	Pingvin Lakrids A/S (Toms)	Mobil Plastics Europe, Luxemburg	Hit-Mix	25 my RGP / 21 my MB777	Ikke oplyst	2001.09.05
8	Århus	Prøve 1	DK International A/S	Danapak Flexibel A/S, Danmark	Pizza-Topping	Ikke oplyst	2001.02.06	2001.09.05
9	Århus	Prøve 2	Tulip International A/S	Cryovac Inc., Sealed Air Denmark A/S	Cryovac	CSD Structure	2001.03.14	2001.09.05
10	Ringsted	Prøve 10	Birkum Ost	Danapak Flexibel A/S, Danmark	Lillebror Ostehaps	SARAN FILM 19E Clear	Ikke oplyst	2001.09.05

OPP: Orienteret polypropylen
BOPA: Biaxialt orienteret polyamid (nylon)
PETP: Thermoplastisk polyester
PEP: Flere muligheder *(several options)*
MB77: Biaxialt orienteret polypropylene film, lamineret på den ene side med 1 my acryl coating og på den anden side med 2 my PVdC coating.

PVOH: Polyvinyl alkohol
PE: Polyethylen
LLDPE: Plast lavet af "Linear Low Density Polyethylen"
RPG: Biaxialt orienteret polypropylene (BOPP) film, co-extruderet på begge sider med polyolefin copolymerer
CSD: Ukendt *(unknown)*
SARAN FILM: Vinylidene chloride / Vinyl chloride copolymer

4 Resultater og diskussion

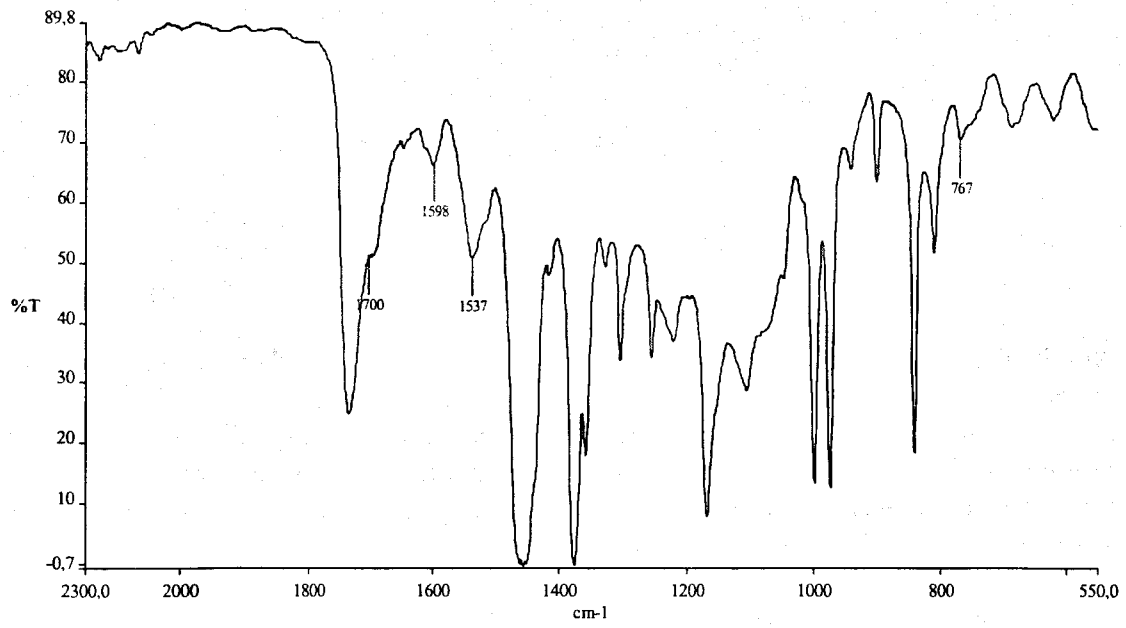
Strategien i denne pilotkampagne har været at udtage prøver til analyse for primære aromatiske aminer på de fødevareproducerende virksomheder. Dette er begrundet i følgende forhold:

- At udtage prøverne i detailbutikker er ikke nogen reel mulighed, da analysemetoden kun egner sig til prøvemateriale som ikke har været i kontakt med fødevarer (jfr. bilag 1). Ligesom stoffer fra emballagen kan migrere ind i fødevaren, kan ingredienser fra fødevaren migrere ind i emballage - for senere under testen at afgives til fødevaresimulatoren. Den følsomme, men uspecifikke, analysemetode kan let give fejlreaktioner ved tilstedeværelse af fødevarerester i fødevaresimulatoren.
- Det optimale sted at udtage prøverne vil være på færdigvarelageret hos laminatproducerende virksomheder og hos importører af laminater. Her må man normalt forvente at finde prøver med størst indhold af ikke-afhærdet lim, ligesom det her vil være let at finde ud af om prøvematerialet reelt indeholder lim. Imidlertid har der siden medio august, hvor problemstillingen har verseret i pressen, været en meget stor opmærksomhed om problemet hos producenter og importører. Fødevaredirektoratet har derfor vurderet at det er usandsynligt at finde ikke-hærdet film på disse lagre nu og her. Prøver vil naturligvis blive udtaget på disse virksomheder ved kommende kontrolundersøgelser.
- Det muliges kunst for en "worst case" undersøgelse på nuværende tidspunkt har så været at udtage prøverne i fødevareproducerende virksomheder. Da der her løbende er et forbrug af emballagematerialer af speciel udformning (med påtrykt varedeklaration o.l.) har der formentlig ikke været mulighed for at trække produkter tilbage i perioden fra sagens start til prøveudtagningstidspunktet. En undersøgelse af produkter udtaget i dette handelsled ville også kunne sammenlignes med den af Børsens Nyhedsmagasin offentliggjorte undersøgelse.

Det skal nævnes at tidspunktet for denne undersøgelse ikke er heldigt valgt når man ønsker at finde rester af ikke-hærdet lim. Sommervarmen accelererer således hærdningen og en prøveudtagning i vinterperioden, i kølige færdigvarelagre, kunne være mere relevant set ud fra et kontrolmæssigt synspunkt.

4.1 Udvælgelse af prøver

Med henblik på at udvælge relevante prøver til pilotkampagnen blev der i detailbutikker indkøbt 55 prøver fødevarer i emballager af fleksible plastfilm. IFE-F undersøgte filmene ved infrarød spektroskopi, og fandt herved frem til 10 emballager som indeholder polyurethan baseret på aromatiske isocyanater. For en del af filmene kunne der ikke optages spektre ved gennemlysning, og tidspresset tillod ikke at andre teknikker blev taget i anvendelse. Alle udvalgte prøver består derfor af klar plast. Figur 1 viser et typisk spektrum af en sådan film med angivelse af de bølgelængder som er karakteristiske for aromatisk polyurethan.



Figur 1: FTIR-spektrum af plastlaminat indeholdende aromatisk polyurethan. Den karakteristik kombination af bølgetal er angivet.

Spektret er naturligvis domineret af absorptionsbånd fra de øvrige indgående plastpolymerer mens båndene (omkring 1700, 1598, 1537 og 767 cm^{-1})fra den få µm tykke polyurethanfilm lige netop kan skimtes.

Denne udvælgelse af film skete for at sikre at kun limede laminater indgik i undersøgelse. Det kan være vanskeligt at skelne co-ekstruderede film fra limede film, og eftersom der (jfr. afsnit 4.2) blev udtaget hele ruller ville det være urimeligt at udtage forkerte film hos de fødevareproducerende virksomheder.
Fødevareregionerne kunne udtage 6 af de 10 udvalgte film udfra oplysninger på emballagen om prøvens oprindelse. De øvrige produkter viste sig at blive pakket på udenlandske virksomheder. Ved besøg på virksomhederne lykkedes det imidlertid Fødevareregionerne at finde yderligere 3 typer limede plast, så undersøgelsens råmateriale i alt bestod af 9 plastruller.

4.2 Håndtering og udskæring af testprøver fra ruller

Kontrolkampagnens formål var at kontrollere, om der udfra en "worst-case" betragtning, kunne findes overskridelser af grænseværdien. Delprøverne blev derfor udtaget i det område af plastrullen hvor der efter Fødevaredirektoratets vurdering var størst chance for at limen hærder langsomst - og dermed mulighed for at finde høje indhold af PAA'ere (se afsnit 3.2.2). Desværre findes der p.t. ingen fuldstændige undersøgelser af de optimale prøveudtagningsbe-

tingelser for forskellige typer lamineret plast (forskellige typer og tykkelser af plast og lim) fremstillet under forskellige produktionsformer. Det var derfor nødvendigt at tage alle forholdsregler for at forhindre et evt. tab af PAA'ere. Forholdsreglerne tog udgangspunkt i et en række faktorer, som isocyanat-baseret lim og/eller aminer er følsom overfor:

- *Temperatur:*
  Nogle typer lim hærder meget langsomt hvis temperaturen kommer under 18 °C (reference, Henkel);
  hærdningen forbedres med øget temperatur og med tiden.
- *Fugt:*
  Limen hærder hurtigere ved tilstedeværelse af vand;
  Aromatiske isocyanater omdannes til PAA ved tilstedeværelse af vand
- *Ilt*
  PAA kan nedbrydes ved tilstedeværelse af ilt
- *Lys*
  PAA kan nedbrydes ved tilstedeværelse af lys

4.3 De opnåede analyseresultater

Af Tabel 2 fremgår det, at der ved den udførte, hurtige test ikke blev fundet indhold af PAA i indhold over den aktuelle detektionsgrænse på 2 µg/kg fødevaresimulator.

Tabel 2: Valg af testbetingelser og resultater *(Choice of test conditions and results)*

IFE-prø-venr. *(Sample no)*	Prøveidentifikation *(Sample id.)* Handelsnavn *(Trading name)*	Max. temp. (°C)	Fødevaregruppe	Testbetingelser, Hurtig test *(Testing condition, initial test)*	Testbetingelser, Fuld test *(Testing conditions, final test)*	Resul-tater,Hurtig test *(Results, initial test)*	Resul-tater,Fuld test *(Results, final test)*	Bemærkninger *(Comments)*
1	Salat grundblanding	20 °C	04.05.B.	24h, 20 °C, distilled water	10d, 20 °C, distilled water	-	i.g.	
2	Saltede tarme i lage	20 °C	06.05.A	24h, 20 °C, 3% acetic acid	10d, 20 °C, distilled water	-	i.g.	Af hensyn til saltlagen er den skrappe test 3% eddikesyre valgt *(3 % acetic acid test applied because of the brine).*
3	Persillesovs	Ikke oplyst	08.06.A	2h, 100 °C, 3% acetic acid	1½h, 100 °C, distilled water followed by 10d, 5 °C, distilled water	-	i.g.	Kogepose til opvarmning ved at komme i kogende vand (Max. temp.: 100 °C). Af hensyn til evt. syrlig sovs er den skrappe test 3% eddikesyre valgt *(Bag for boiling. 3 % acetic acid test applied because of sourich suace).*
4	Swipper Frys selv is	Ikke oplyst	08.09.A	24h, 40 °C, 3% acetic acid	10d, 40 °C, 3% acetic acid	-	i.g.	Sodavandsis, der ligger ved stuetemp. indtil de fryses. (Max. temp: 40 °C i direkte solskin på en varm dag). Af hensyn til evt. syrlig is er den skrappe test 3% eddikesyre valgt *(Lolly, to be kept at room temperature, until freezing. (Max. temperature 40 °C on a hot summer day). 3 % acetic acid test applied because of potentially acidulous solution).*
6	Karamellastang	Ikke oplyst	03.02.A.II	24h, 40 °C, distilled water	10d, 40 °C, distilled water	-	i.g.	Slik, der ligger ved stuetemp. (Max. temp: 40 °C i direkte solskin på en varm dag). *(Candy, to be kept at room temperature. (Max. temperature 40 °C on a hot summer day).*
7	Hit-Mix	Ikke oplyst	03.02.A.II	24h, 40 °C, 3% acetic acid	10d, 40 °C, 3% acetic acid	-	i.g.	Slik, der ligger ved stuetemp (Max. temp: 40 °C i direkte solskin på en varm dag). Af hensyn til evt. syrlig vingummi er den skrappe test 3% eddikesyre valgt. *(Candy, to be kept at room temperature. (Max. temperature 40 °C on a hot summer day. 3 % acetic acid test appliedbecause of sourish winegum).*

8	Pizza-Topping	Ikke oplyst	07.04.B	24h, 20 °C, distilled water	10d, 5 °C, distilled water	-	i.g.	Ost, der opbevares på køl (Max. temp: 20 °C når posen tages frem til brug). *(Grated cheese, to be kept cool. Max. temperature 20 °C when ready for use at room temperature).*
9	Cryovac	75 °C	06.05.A	2h, 100 °C, distilled water	6h, 76 °C, distilled 6h, 76 °C, distilled water followed by 10d, 40 °C, distilled water	-	i.g.	Testbetingelser valgt ud fra skinkens tilberedings-vejledning. *(Test conditions chosen accordingly to conditions prescribed for preparation of the ham).*
10	Lillebror Ostehaps	Ikke oplyst	07.04.B	24h, 20 °C, distilled water	10d, 20 °C, distilled water	-	i.g.	Ost, der opbevares på køl (Max. temp: 40 °C når osten medbringes på en varm dag). *(Cheese, to be kept cool. Max. temperature 40 °C e.g. for camping on a hot summer day).*

Fødevaregruppe: Refererer til valg af fødevaresimulator, som beskrevet i "Cirkulære om Materialer og Genstande" *(refers to choice of foodsimulants as described in the danish "Cirkulære om Materialer og Genstande")*

- : Betyder mindre end den akkrediterede detektionsgrænse på 0,3 µg/dm², svarende til 2 µg/kg fødevare eller fødevaresimulator *(means less than the accredited detection limit of 0,3 µg/dm², corresponding to 2 µg/kg)*

i.g. : Ikke gennemført, idet der ved den hurtige test ikke blev påvist indhold over detektionsgrænsen.

Denne detektionsgrænse er lavere, end hvad den tyske BgVV metode foreskriver. Dette forhold kan forklares ved, at det tyske laboratorium har mange års rutine i analysemetoden, samt at der blev analyseret på klar plast, hvor blindværdierne er minimale.

Detektionsgrænsen har her indregnet analyseusikkerhed, og kan derfor direkte sammenlignes med EU grænseværdien på 20 µg/kg (der også har indregnet analyseusikkerheden). Der blev med andre ord ikke fundet spor af PAA indhold på et niveau 10 gange lavere end EU grænseværdien. Ifølge ISEGA findes der typisk 90% af indholdet i en formel (10 dages) test ved de udførte, hurtige tests. På den baggrund var gennemførelsen af de fulde test unødvendige: Der ville med stor sandsynlighed ikke findes indhold af PAA i migrationsvæskerne, og slet ikke i nærheden af grænseværdien på 20 µg/kg.

Spørgsmålet er da, om man med denne undersøgelse kan afvise, at PAA'ere kan migrere fra emballage til fødevarer?

Den første overvejelse er, om antallet af prøver er tilstrækkeligt stort til at undersøgelsens resultater er universalt gældende. Ni prøver kunne have været nok til at udtale sig med en statistisk sikkerhed, hvis alle film var ens. Det er de imidlertid ikke, for der er både forskel på selve materialet (typen og tykkelsen af plast, limtype og tykkelse) og de ydre påvirkninger som filmene har været udsat for (f.eks. hærdningstid, opbevaringstemperatur, -fugtighed og udsættelse for lys).

Havde der været et stort problem med indhold af PAA op til og over grænseværdien, ville det dog være usandsynligt at ingen af prøverne ved den udførte test afgav målelige mængder af PAA'ere. Undersøgelsens omfang er således stor nok til, at havde der været et meget stort problem med overskridelser op til og over grænseværdien, da ville også bare nogle af prøverne have vist overskridelser.

5 Konklusion

I den gennemførte pilotkampagne er der ikke, selv med en meget lav detektionsgrænse, konstateret målbar migration af primære aromatiske aminer fra de analyserede prøver.

På trods af, at prøveantallet i kampagnen er lavt og på trods af at betingelserne for "worst case"- undersøgelse ikke har været helt optimale, kan det konkluderes at der ikke synes at være et generelt problem med afsmitning af PAA'er fra alle limede plastfilm.

Mange særlige hensyn skal tages for at kunne udføre en korrekt kontrol af limede materialer for at hindre at limen hærder fra det tidspunkt hvor laminatet er frigivet som fødevareemballage indtil analysen kan foretages. De indhøstede erfaringer kan udnyttes ved tilrettelæggelsen af den kommende, større kontrolkampagne.

Bilag 1 (analysemetode)

Januar 1995

Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG		
L	Untersuchung von Lebensmitteln Bestimmung von **primären aromatischen Aminen** in **wäßrigen Prüflebensmitteln**	00.00 6

1 Zweck und Anwendungsbereich

Diese amtliche Methode beschreibt ein Verfahren zur photometrischen Bestimmung von primären aromatischen Aminen in wäßrigen Prüflebensmitteln (destilliertes Wasser, 3-%ige Essigsäure, 10- und 15-%iger Ethanol).

2 Begriff

Primäre aromatische Amine (z. B. 2,4-Toluylendiamin, 4,4'-Diaminodiphenyl-methan) können als Bestandteile von Bedarfsgegenständen nach Kontakt mit Lebensmitteln auf diese übergehen.

Unter dem Gehalt an primären aromatischen Aminen der im Abschnitt 1 bezeichneten Prüflebensmittel wird der nach dem hier beschriebenen Prüfverfahren ermittelte Gehalt an Anilin-hydrochlorid als Bezugssubstanz verstanden. Er wird in µg/100 ml angegeben.

3 Kurzbeschreibung

Die gegebenenfalls in der Probenlösung vorhandenen aromatischen Amine werden in salzsaurer Lösung diazotiert und anschließend mit N-(1-Naphthyl)-ethylendiamindihydrochlorid gekuppelt, wobei eine violettfarbene Lösung entsteht. Eine Anreicherung des Farbstoffs erfolgt mit Festphasen-Extraktionssäulen. Der Gehalt an primären aromatischen Aminen, berechnet als Anilin-hydrochlorid, wird photometrisch bei einer Wellenlänge von 550 nm ermittelt.

4 Chemikalien

Soweit nicht anders angegeben;

- sind analysenreine Chemikalien zu verwenden,
- ist unter „Lösung" eine wäßrige Lösung zu verstehen.

Das Wasser muß entweder destilliert oder von entsprechender Reinheit sein.

4.1 Prüflebensmittel

- destilliertes Wasser
- Essigsäure, $\varrho = 3$ g/l [1]
- Ethanol, $\sigma = 10$ %, $\sigma = 15$ % [1]

4.2 Anilin-hydrochlorid-Stammlösung, $\varrho = 50$ mg/l

10,0 mg Anilin-hydrochlorid werden abgewogen, in wenig Prüflebensmittel (Abschnitt 4.1) gelöst und quantitativ in einen 200-ml-Meßkolben überführt. Der Kolben wird mit dem entsprechenden Prüflebensmittel bis zur Eichmarke aufgefüllt.

4.3 Verdünnte Anilin-hydrochlorid-Stammlösung, $\varrho = 0{,}5$ mg/l

5,0 ml der nach Abschnitt 4.2 hergestellten Stammlösung werden in einen 500-ml-Meßkolben pipettiert und mit dem entsprechenden Prüflebensmittel bis zur Eichmarke aufgefüllt.

4.4 Salzsäure, $c = 1$ mol/l (1 N), $c = 0{,}5$ mol/l (0,5 N), $c = 0{,}1$ mol/l (0,1 N) [1]

4.5 Elutionslösung

80 Volumenteile Methanol werden mit 20 Volumenteilen Salzsäure (0,5 N) gemischt.

4.6 Natriumnitrit-Lösung, $\varrho = 0{,}5$ g/100 ml

4.7 Ammoniumsulfamat-Lösung $\varrho = 2{,}5$ g/100 ml

4.8 Kupplungsreagenz

1 g N-(1-Naphthyl)-ethylendiamin-dihydrochlorid wird in Wasser gelöst; die Lösung wird im 100-ml-Meßkolben bis zur Eichmarke mit Wasser aufgefüllt. Sie ist täglich frisch herzustellen.

5 Geräte und Hilfsmittel

5.1 Spektralphotometer mit Filter bei 550 nm

5.2 Glasküvetten, Schichtdicke 2 oder 4 cm

5.3 Festphasen-Extraktionssäulen (ODS, 1000 mg, z. B. Bond Elut)

5.4 Vakuum-Einheit

6 Probenahme

6.1 Probenahme-Prüfplan

(liegt im Rahmen der Amtlichen Sammlung z. Z. noch nicht vor)

7 Durchführung

6.1 Vorbereitung der Probe

Die Migration ist mit einem geeigneten Prüflebensmittel und unter praxisnahen Bedingungen durchzuführen. Unmittelbar im Anschluß daran sind für die Untersuchung 100 ml Migrationslösung in ein 150-ml-Becherglas zu überführen (Probenlösung).

---

[1] ϱ = Massenkonzentration
σ = Volumenkonzentration
c = Stoffmengenkonzentration

7.2 Derivatisierung

Die Probenlösung wird mit 12,5 ml Salzsäure (1 N) und 2,5 ml Natriumnitrit-Lösung versetzt. Nach 10 min erfolgt die Zugabe von 5 ml Ammoniumsulfamat-Lösung und nach weiteren 10 min von 5 ml des Kupplungsreagenzes. Nach jeder Reagenzienzugabe wird durchmischt. 120 min nach der Zugabe des Kupplungsreagenzes wird die Anreicherung des Farbstoffes an Festphasen-Extraktionssäulen mit Hilfe der Vakuum-Einheit vorgenommen.

7.3 Anreicherung

Die Konditionierung des Festphasen-Extraktionssäulen erfolgt mit 12 ml Methanol, 12 ml Elutionslösung und mit 12 ml Salzsäure (0,1 N). Mit Hilfe eines Reservoirs werden die derivatisierten Probenlösungen (Abschnitt 7.2) über die Säulen gegeben, wobei das Becherglas zweimal mit je 3 ml Salzsäure (0,1 N) nachgespült wird. Danach spült man Reservoir und Säule zweimal mit je 3 ml Salzsäure (0,1 N) und saugt die Säule kurz trocken (1 min). Schließlich wird der Farbstoff mit 4 bis 5 ml Elutionslösung von der Säule in einen 5-ml (10-ml)-Meßkolben überführt. Nach Auffüllen mit der Elutionslösung wird in einer 2-cm (4-cm)-Küvette die Extinktion der Lösung bei 550 nm gegen eine parallel aufgearbeitete Blindlösung gemessen.

7.4 Blindlösung

Da die Migrationslösungen gefärbt sein können, muß für jede Probe ein Blindwert erstellt werden. Hierzu werden 100 ml Probenlösung mit allen Derivatisierungsreagenzien gemäß Abschnitt 7.2 mit Ausnahme der Natriumnitrit-Lösung versetzt und nach Abschnitt 7.3 angereichert.

7.5 Erstellung der Kalibrierkurven

Für jedes Prüfmedium wird eine Kalibrierkurve erstellt. Dazu werden je 1, 2, 3, 4, 6, 8 und 12 ml der Anilinhydrochlorid-Standardlösung (Abschnitt 4.3) in je ein 150-ml-Becherglas pipettiert und auf der Waage mit dem jeweiligen Prüflebensmittel auf eine Masse von 100 g ergänzt. Die Konzentrationen der Lösungen liegen somit in einem Bereich von 0,5 bis 6 µg/100 ml. Derivatisierung und Anreicherung erfolgen nach den Abschnitten 7.2 und 7.3. Eine Blindlösung aus 100 ml Prüfmedium wird parallel zu jeder Kalibrierkurve aufgearbeitet.

8 Auswertung

8.1 Berechnung

Die Meßwerte der Kalibrierungsreihe und die Konzentrationen der Lösungen werden einer Regressionsrechnung unterzogen. Mit den so ermittelten Faktoren a und b wird der Gehalt ϱ an primären aromatischen Aminen, ausgedrückt als Anilin-hydrochlorid in µg/100 ml, nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$\varrho = a + b \cdot \text{Meßwert}$$

8.2 Zuverlässigkeit und Nachweisgrenze der Methode

8.2.1 Wiederholbarkeit (r) und

8.2.2 Vergleichbarkeit (R)

(Angaben in µg Anilin-hydrochlorid/100 ml)

	Wasser	3 % Essigsäure	10 % Ethanol	15 % Ethanol
r	0,087	0,097	0,130	0,205
R	0,239	0,196	0,287	0,401

8.2.3 Nachweisgrenze (NWG)

NWG = 0,2 µg Anilin-hydrochlorid/100 ml in den unter Abschnitt 4.1 genannten Prüflebensmitteln

9 Untersuchungsbericht

Im Untersuchungsbericht sind unter Hinweis auf diese amtliche Methode mindestens anzugeben:

Art, Herkunft und Bezeichnung der Probe

Art und Datum der Probenahme

Eingangs- und Untersuchungsdatum

Untersuchungsergebnis

Begründung, falls von dieser amtlichen Methode abgewichen worden ist

10 Erläuterungen und Hinweise

10.1 Auf die im Rahmen der „Anleitung zur Abfassung der Methoden" im einleitenden Teil der Amtlichen Sammlung gegebenen allgemeinen Erläuterungen wird verwiesen.

10.2 Mit dieser amtlichen Methode wurde im Auftrag der Kunststoffkommission des ehemaligen Bundesgesundheitsamtes im Analysenausschuß der genannten Kommission die Methode L 00.00–6 (Stand November 1982) der Amtlichen Sammlung mit dem Ziel der Senkung der Nachweisgrenze überarbeitet.

Die Methode wurde in einem Ringversuch an 6 Lösungen Anilin-hydrochlorid (0,25, 0,5, 0,75, 1,00, 1,5 und 2,0 µg/100 ml) geprüft.

10.3 Aus den Ergebnissen des vorgenannten Ringversuchs wurden die Wiederholbarkeit (r) und die Vergleichbarkeit (R) nach ISO/DIN 5725 ermittelt.

Die Nachweisgrenze wurde nach dem Kalibrierkurvenverfahren ermittelt. Die Berechnung der Vertrauensbereiche erfolgte auf der Basis von 95 % statistischer Sicherheit.

10.4 Nach dieser amtlichen Methode werden primäre aromatische Amine in Migraten aus Bedarfsgegenständen nach Kontakt mit den Prüflebensmitteln destilliertes Wasser, Essigsäure (w = 3 %), und Ethanol (σ = 10 %) bestimmt. Die Methode ist anwendbar auf alle Bedarfsgegenstände, bei denen ein Übergang von primären aromatischen Aminen auf Lebensmittel denkbar ist.

11 Schrifttum

Bratton, A. C., Marshall, E. K., Babitt, Ir. D. und Hendrickson, A. R.: J. Biol. Chem. **128**, 537 (1939)

Brauer, B., Funke, T.: Deutsche Lebensm. Rdsch. **87**, 280 (1991)

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 migrate by diffusion through the inner layer of the laminate to food and react with water to form primary aromatic amines (PAA).

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 Danish Veterinary and Food Administration showed, however, that the applied analytical process had several flaws. As it generally could not be rejected, that migration of PAA from flexible plastic laminates to foodstuffs might be a problem, the Danish Veterinary and Food Administration decided to initiate the present pilot study fastest possible. Moreover, the pilot study serves as basis for the planning of a larger control campaign later in 2001.

Samples were picked twice. Firstly, the Danish Veterinary and Food Administration picked 55 samples of packaged foods in retail shops in order to test the packaging materials for contents of adhesives by infrared spectroscopy (FT-IR). Based on the results, relevant samples of packaging material were picked on September 5th, 2001 by the local authorities in food producing industries.

In order to conserve the potential content of PAA in the sample from the moment of sampling to the analysis could be performed, entire rolls of the sample materials were packed in airtight, water-tight and opaque material and kept, also during transport, at 5 degrees centigrade. Moreover, sample material for analysis was selected from within the middle of the roll.

The samples were sent in a refrigerated van to an accredited German laboratory, ISEGA. ISEGA has years of experience in the analysis of PAA from plastic laminates, using the German BgVV method and the standards EN 1186 and EN(V) 13130.

The food simulants used for the migration tests were selected in accordance with EU regulations. Following ISEGA recommendation, a 'fast test' was conducted, because according to the laboratory's experience, the major part of any migration occurs during the first hours of a test. In case of any findings of PAA by the 'fast test', a full test was to be performed under the formally correct test conditions.

In spite of the low detection limit of the present pilot study, no detectable migration of PAA was found from any of the samples analysed.

It may therefore be concluded, that even though the number of samples in this pilot study is limited and that the test period (summer/early autumn) is not ideal for a 'worst case'-study, that there seems not to be a general problem concerning the migration of PAA from flexible plastic laminates.

Referencer

1. Fødevaredirektoratet, 2001, Notat om Børsens Nyhedsmagasins undersøgelse af limrester og heraf dannede aromatiske aminer, 17. august 2001, http://www.fdir.dk/diverse/aminer/frameset.html

2. 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.

3. BgVV, 1995, Bestimmung vom primären aromatischen Aminen in wassrigen Prüflebensmitteln, L00.006, Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG, Beuth Verlag GmbH, Berlin.

4. Fødevareministeriet, 1999, Cirkulære om kontrol med materialer og genstande, Fødevaredirektoratet, Søborg.

5. Hummel and Sadtler, 1991, Polymer Library (1900 digitaliserede spektre), Bio-Rad Laboratories, Maylands Avenue, Hemel Hempstead, Herts HP2 7TD, England.

6. 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.