

# **Migration af blødgøreren DEHA fra PVC strækfilm**

**2. kontrolkampagne, 2000/2001**

**(Migration of the plasticiser DEHA from PVC stretch  
film, 2<sup>nd</sup> enforcement campaign, 2000/2001)**

Jens Højslev Petersen  
Instituttet for Fødevareundersøgelser og Ernæring,  
Afdelingen for Kemiske Forureninger

**Ministeriet for Fødevarer, Landbrug og Fiskeri**  
Fødevaredirektoratet

**Migration af blødgøreren DEHA fra PVC strækfilm  
2. kontrolkampagne, 2000/2001  
(Migration of the plasticiser DEHA from PVC stretch film, 2<sup>nd</sup> enforcement campaign,  
2000/2001)**

FødevareRapport 2001:05  
1. udgave, 1. oplag, januar 2001  
Copyright: Fødevaredirektoratet  
Oplag: 200 eksemplarer  
Tryk: Fødevaredirektoratet  
Forside: Jeppe Hammerich  
Pris: Kr. 58,- inkl. Moms  
ISBN: 87-90978-63-3  
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](http://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](http://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. 1.400 årsværk, som er fordelt på de 11 regioner.

# Indhold

<b>1</b>	<b>Sammendrag</b> .....	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Indledning</b> .....	<b>6</b>
<b>3</b>	<b>Materialer og metoder</b> .....	<b>7</b>
3.1	Prøvematerialet.....	7
3.2	Reagenser, apparatur og metoder .....	8
3.2.1	Kemikalier og analyseudstyr .....	8
3.2.2	Infrarøde spektre til bestemmelse af polymertype og filmtykkelse .....	9
3.2.3	Migration af DEHA til isooktan (Metode L 40031).....	10
3.2.4	Migration af DEHA til olivenolie (Metode FA 069.1/FA 069.2) .....	10
3.3	Kvalitetssikringsdata .....	10
<b>4</b>	<b>Resultater og diskussion</b> .....	<b>11</b>
4.1	FTIR-spektre .....	11
4.2	Alternativ test med isooktan som simulator .....	11
4.3	Test med olivenolie som fødevarsimulator .....	12
4.4	Overensstemmelse mellem den alternative test og olietesten .....	15
<b>5</b>	<b>Konklusioner</b> .....	<b>16</b>
	<b>English Summary</b> .....	<b>17</b>
	<b>Referenceliste</b> .....	<b>19</b>

Det analytiske arbejde og en betydelig del af databearbejdningen er udført af laboratoriefuldægtig Annie Foverskov, afdeling IFE-F.



# 1 Sammen drag

I denne kontrolkampagne blev det undersøgt om den sundhedsmæssigt begrundede migrationsgrænse på 3 mg di-(2-ethylhexyl)adipat (DEHA) pr. dm<sup>2</sup> blødgjort PVC-strækfilm blev overholdt. I kampagnen udtog Fødevaredirektoratets regioner prøver af strækfilm hos importører og grossister landet over. Prøverne blev udtaget fra midten af november 2000 til starten af december 2000. Det viste sig, at flere af de udtagne strækfilm var utilstrækkeligt mærket, hvorfor de relevante testbetingelser for kontrolanalysen ikke kunne fastlægges straks. Ved dialog mellem importør/grossist og den involverede region blev supplerende mærkning af omkring halvdelen af filmene aftalt efter at filmene var blevet udtaget. Den supplerende mærkning omfattede enten et klarere defineret anvendelsesområde (typisk anvendelse til mindre fedtholdige produkter) eller en angivelse af en maksimal anvendelsestemperatur. Testbetingelserne ved kontrolanalyserne og fastlæggelse af den relevante reduktionsfaktor er sket i henhold til denne ændrede mærkning.

Ved analyserne blev der konstateret et betydeligt antal overskridelser af migrationsgrænsen, idet 16% af PVC-filmene havde en for høj migration af DEHA i forhold til mærkningen. Sammenlignet med en tilsvarende kampagne gennemført i 1996, hvor 89% af de indsamlede PVC-film overskred migrationsgrænsen signifikant, er der dog tale om en klar forbedring af tilstandene. Der er dog næppe tvivl om, at antallet af overskridelser ville have været noget højere, hvis ikke en del af plastfilmene var blevet mærket om. Flere af de om-mærkede film indeholdt tilstrækkeligt DEHA til potentielt at kunne overskride migrationsgrænsen. På grund af for høj migration af DEHA til fødevarerensimulatoren olivenolie var 2 af filmene uegnede til anvendelse i kontakt med nogen form for fedtholdige produkter. Ved kampagnen i 1996 var det ca. hver tredje film, der afgav for meget DEHA til at kunne bruges i kontakt med fedtholdige produkter.

Fødevareregionerne har fulgt op på kampagnens resultater ved forskellige typer sanktioner. Der er således at givet administrativ bøde, nedlagt salgsforbud og pålagt virksomheder at gennemføre en mere intensiv egenkontrol.

I denne kampagne blev der indsamlet i alt 30 strækfilm, hvoraf 25 var blødgjorte PVC-film. Ved kampagnen i 1996 blev der indsamlet 47 blødgjorte PVC-film. Det mindre prøveantal skyldes efter alt at dømme, at der nu anvendes flere strækfilm fremstillet af andre polymerer end PVC.

## 2 Indledning

For 5 år siden, i 1996, blev der gennemført en landsdækkende kampagne, hvor det blev kontrolleret om mærkningen af anvendelsesområdet for PVC-strækfilm var i overensstemmelse med den målte migration af plastblødgøreren di-(2-ethylhexyl) adipinsyre ester (DEHA) til fødevarsimulatoren olivenolie. Kampagnen er beskrevet i en rapport fra Levnedsmiddelstyrelsen<sup>1</sup>, og i en internationalt publiceret artikel<sup>2</sup>.

PVC-film er omfattet af Bekendtgørelsen om materialer og genstande bestemt til at komme i berøring med levnedsmidler<sup>3</sup>. Der er ikke specifikke bestemmelser for afsmitning af DEHA i bekendtgørelsen, men afsmitningen er omfattet af de generelle bestemmelser i bekendtgørelsens § 8. I 1995 blev der i medfør af bekendtgørelsens § 8, på basis af en sundhedsmæssig vurdering fra EU's Videnskabelige Komité for Levnedsmidler<sup>4</sup>, fastlagt en specifik migrationsgrænse for DEHA på 3 mg/dm<sup>2</sup> emballageoverflade eller 18 mg DEHA/kg fødevarer. Samtidig skete der en præcisering af den tilladte anvendelse af de såkaldte fedtreduktionsfaktorer<sup>5</sup>.

Kontrolkampagnen i 1996 viste, at 47 ud af de i alt 49 analyserede PVC-film indeholdt DEHA, og at 42 af filmene havde en for stor migration i forhold til det deklarerede anvendelsesområde. Dette blev naturligvis fulgt op af Levnedsmiddelkontrolenhederne og der blev nedlagt et stort antal påbud og forbud. Der kom dog hurtigt andre typer film på markedet, dels PVC-film som var blødgjort med andre typer blødgørere, dels strækfilm baseret på andre polymerer (primært polystyren og polyolefiner).

Denne rapport omhandler en tilsvarende landsdækkende kampagne gennemført i vinteren 2000/2001. Også her er PVC-film, udtaget hos importører og grossister, blevet kontrolleret for specifik migration af additivet DEHA til simulatorer for fedtholdige fødevarer. I laboratoriet blev filmene undersøgt trinvis for, om

- 1) de bestod af PVC,
- 2) de i en alternativ test afgav en mængde DEHA som kunne overstige migrationsgrænsen - og hvis det var tilfældet, blev
- 3) de testet med fødevarsimulatoren olivenolie ved testbetingelser svarende til filmens deklarerede anvendelsesområde.

Sidstnævnte test blev foretaget i henhold til reglerne i Cirkulære om kontrol med materialer og genstande bestemt til at komme i berøring med levnedsmidler<sup>6</sup> (herefter kaldet "Cirkulæret"). Cirkulæret er en sammenskrivning af de tekniske EU-direktiver om test af blandt andet plast beregnet til at komme i berøring med fødevarer.

## 3 Materialer og metoder

### 3.1 Prøvematerialet

Regionerne blev anmodet om at udtage prøver af blødgjorte PVC-film i import- og evt. grossistledet eller på virksomheder, hvor store ruller af PVC-film opskæres til brugsklare enheder. Det afgørende var, at filmene blev udtaget i det handelsled, hvor oplysningerne til slutbrugeren om filmens anvendelsesområde påføres rullen eller indføres i handelspapirerne. Det blev understreget at regionerne i særlige tilfælde, hvor man evt. havde mistanke om at detailbutikker (f.eks. delikatesseafdelingen i et supermarked) anvendte filmene forkert i forhold til det deklarerede anvendelsesområde, også kunne udtage film i dette handelsled.

Filmene blev udtaget efter følgende retningslinier: ”Prøverne skal bestå af mindst 2 meter uberørt film (det er bedst at anvende fnugfri bomuldshandsker ved udtagningen), der er rullet op omkring et stykke aluminiumsfolie og herefter indpakket i aluminiumsfolie som yderemballage. Før prøven udtages fjernes de 3 yderste lag film på rullen. Bemærk, at det er vigtigt at filmen ikke strækkes under oprulningen, idet analyseresultatet udtrykkes i migration pr  $\text{dm}^2$  og PVC strækfilm kan strækkes til dobbelt længde. 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”.

En oversigt over de i alt 30 udtagne plastfilm fremgår af tabel 1. Af tabellen fremgår det endvidere, hvilken reduktionsfaktor (mellem 1 og 5) kontrollaboratoriet har vurderet, at filmens mærkning/deklaration bør resultere i i henhold til Cirkulæret. Det skal bemærkes, at mange film har udførlige mærkninger, som ikke har kunnet gengives i tabellen. I tabellen er blot de mest fedtholdige fødevarekategorier, blandt de nævnte, taget med, da det er disse som giver anledning til fastlæggelse af laveste reduktionsfaktor.

**Tabel 1: Prøveudtagningsoplysninger og fastlæggelse af reduktionsfaktor**  
(Information about sampling and establishing of reduction factor)

IFE-prøvenr. Sample no.	Prøveudtagning		Filmens deklaration om kontakt m. fede fødevarer (labelling information about fatty foodstuffs)		Max. temp (°C)	Bemærkninger (1) (remarks)	Reduktionsfaktor (reduction factor)
	Region	Prøvenummer	Egnet til (suitable for)	Uegnet til (not suitable for)			
1902	Esbjerg	06-1	fersk kød (fresh meat)	ost og fede madvarer (cheese and fatty foods)			4
1903	Esbjerg	06-2	bl.a. ost, kød, fisk (e.g. cheese, meat, fish)	rent fedt og olier (pure fat and oil)	40	Rettet mærkning (labelling corrected)	3
1904	Esbjerg	06-3		rent fedt og olier	40	Rettet mærkning	2
1905	Esbjerg	06-4	kød, fjerkræ, forarb.kød (meat, poultry, processed meat)	ost og varmekumme (Cheese and high temp use)	20		4
1906	Esbjerg	06-5	kød, fisk	ost og fede madvarer	10	Sen rettet mærkn.	4
1907	Esbjerg	06-6		rene fedtstoffer og olie	40		2
1908	Nordjylland	1	ost, m.m.		121	PVDC-film	1
1909	Herning	D200-2166-01	kød, fjerkræ, m.v.	ost og varmekumme	20		4
1937	Århus	(8084)/11344	kød, fisk, m.v.	ost og varmekumme	5		4
1938	Århus	11348	fersk kød, ost				3
1939	Sønderjylland	1		olie og fedt	40		2
1940	Sønderjylland	2	kød, fjerkræ	ost og varmekumme	20		4
1941	Sønderjylland	3	ost, kød m.v.	rent fedt og olier		rettet mærkning	3
1942	Sønderjylland	4		rent fedt og olier	40		2
1943	Ringsted	1		rent fedt og olier	40	rettet mærkning	2
1944	Ringsted	2				rettet mærkning/PO	1
1945	Ringsted	3		rent fedt og olier		rettet mærkning	2
1946	Ringsted	4				rettet mærkning/PO	1
1947	Ringsted	5		rent fedt og olier		rettet mærkning	2
1948	Ringsted	6				rettet mærkning/PO	1
1949	Ringsted	7		rent fedt og olier		rettet mærkning	2
1950	Ringsted	8		rent fedt og olier		rettet mærkning	2
1951	Ringsted	9		rent fedt og olier		rettet mærkning	2
1952	Ringsted	10		rent fedt og olier		rettet mærkning	2
1953	Ringsted	11		rent fedt og olier		rettet mærkning	2
1954	Ringsted	12	div. kød	ost og varmekumme	20		4
1955	Ringsted	13	kød og ost				3
1956	Ringsted	14	kød og ost	rent fedt og olier			3
1957	Ringsted	15			40	PO	1
1983	Århus	11663	kød og ost	fedt og olier			3

(1) PVDC: film af polyvinylidenchlorid, PO: film baseret på polyolefiner

## 3.2 Reagenser, apparatur og metoder

### 3.2.1 Kemikalier og analyseudstyr

Perkin Elmer 1725X FTIR-Spectrometer med digitalt bibliotek over egne spektre af velkarakteriserede strækfilm samt Hummel polymer-bibliotek <sup>7</sup>.



Standardstoffer:

Di-(2-ethylhexyl)adipat (DEHA) fra Merck-Schuchart (Art. 801453).  
[2,2,5,5-<sup>2</sup>H<sub>4</sub>]hexandisyre di(2-ethylhexyl)ester (=D<sub>4</sub>-DEHA) fra Central Food Science Laboratory, England<sup>8</sup>.

Fødevarer simulatorer og migrationsceller:

Olivেনolie, rectificeret, kvalitet: Ph. Dan. 48, Unikem, København.  
Isooktan (Uvasol), Merck, Darmstadt.  
Migrationsceller og holdere i glas til neddyppede prøver (Skandinavisk Glaspusteri, København).

Varmeskabe mv:

Termaks varmeskab (40°C), Termaks køleinkubator (20°C) og fast kølerum (5°C). Alle med en tolerance bedre end ± 1°C.  
Alle glasvarer blev før brug opvarmet til 450°C i Lützen højtemperaturovn i minimum 4 timer.

Gelsøjle til størrelseskromatografi:

Omnifit-søjle (40 cm lang, 15 mm i.d.) pakket med Biobeads S-X3 og 2 ml prøveloop.  
Elueringsvæske: ethylacetat/cyclohexan (1:1)

GC-MS-system og indstillinger:

Automatisk split-løs (1 min) injektion af 2 µl prøve på en HP 5890 Series 2 Plus Gaschromatograf (GC) med en HP5972 Series masseselektiv detektor (MS) (elektronionisering, 70 eV). GC-separationen blev udført på en DB-5 MS kolonne (længde 30 m, i.d. 0,32 mm, filmtykkelse 0,5 µm, He-flow i kolonne 38 cm/sec) ved følgende ovn-temperaturprogram: 90°C i 1 min., herefter stigende til 250°C med 8°C/min., herfra stigende til 280°C med 4°C/min., hvorefter sluttemperaturen holdes i 5 min.. Injektor temp. 280°C, MS-transfer line 280°C.

MS-detektor: Prøvescreening i full-scan: 40 til 700 m/z, SIM-kørsler: 129, 147 og 241 m/z (DEHA), 133, 151 og 245 m/z (D<sub>4</sub>-DEHA) hvor 129 og 133 m/z anvendes ved kvantificeringen.

GC-kalibrering med standardrække i isooktan indeholdende 500 ng D<sub>4</sub>-DEHA pr. ml samt h.h.v. 100, 200, 500, 1000, 2000 og 4000 ng DEHA pr ml.

### 3.2.2 Infrarøde spektre til bestemmelse af polymertype og filmtykkelse

Plastfilmene blev monteret i rammer og spektre optaget ved gennemlysning i FTIR-spectrometer. Spektrene blev sammenlignet med digitalt lagrede spektre af strækfilm optaget tidligere af IFE-F.

Filmtykkelse blev beregnet på basis af FTIR-spektrrets interferensmønster<sup>9</sup>. Tykkelsen beregnes som antallet af svingninger mellem to vilkårlige bølgetal divideret med 2 gange differensen mellem bølgetallene.

### 3.2.3 Migration af DEHA til isooktan (Metode L 40031)

Alle film blev undersøgt for migration af DEHA ved neddykning i isooktan i 2 timer ved 40°C. Een dm<sup>2</sup> strækfilm blev anbragt i stativ, placeret i specialfremstillede migrationsceller (Skandinavisk Glaskompagni, København) og tilsat 100 ml forvarmet isooktan. Efter 2 timer i termostateret vandbad blev en delmængde isooktan tilsat deuteriummærket DEHA og analyseret ved GC-MS. Metoden blev anvendt med mindre modifikationer i forhold til den tidligere detaljerede beskrivelse <sup>1</sup>.

### 3.2.4 Migration af DEHA til olivenolie (Metode FA 069.1/FA 069.2)

De relevante film blev undersøgt for migration af DEHA ved neddykning i olie ved de fastlagte testbetingelser med hensyn til tid og temperatur. Een dm<sup>2</sup> strækfilm blev anbragt i stativ, placeret i specialfremstillede migrationsceller og tilsat 100 ml tempereret oliven- eller solsikkeolie (solsikkeolie anvendes kun ved 5°C). Efter eksponering i termostateret varme/køleskab blev en delmængde olie tilsat deuteriummærket DEHA. DEHA blev skilt fra olien ved størrelseschromatografi og analyseret ved GC-MS. Metoden blev anvendt med mindre modifikationer i forhold til den tidligere detaljerede beskrivelse for metode L 40011 <sup>1</sup>.

## 3.3 Kvalitetssikringsdata

### Linearitet ved GC-bestemmelsen:

I det anførte koncentrationsområde 100-4000 ng DEHA/ml var den lineære korrelationskoefficienten bedre end 0,999.

### Blindværdier:

Der blev ikke konstateret blindværdier af DEHA > 0,1 mg/dm<sup>2</sup>.

### Påvisningsgrænse:

Baseret på 10 gentagne injektioner af 1 µg/ml DEHA i isooktan opnås en værdi på 0,01 mg/dm<sup>2</sup> (beregnet som 3 gange standardafvigelsen). Rapporteringsgrænsen i denne undersøgelse sættes dog af praktiske grunde til 0,1 mg/dm<sup>2</sup>.

### Tilsætningsforsøg (tabel 2):

Ved 3-dobbelt tilsætningsforsøg til olivenolie på niveau 3 mg/dm<sup>2</sup> opnås en gennemsnitlig genfindelse på 92% (variationskoefficient 6,1%).

### Gentagne bestemmelser (tabel 2):

Ved 3-dobbelt bestemmelse af prøve 1945 i isooktan opnås en gennemsnitlig migration af DEHA på 5,3 mg/dm<sup>2</sup> (variationskoefficient 4,7%) før anvendelse af reduktionsfaktor. Ved 3 uafhængige dobbeltbestemmelser af prøve 1943 i olie opnås en gennemsnitlig migration af DEHA på 6,1 mg/dm<sup>2</sup> (variationskoefficient 5,1%) før anvendelse af reduktionsfaktor.

### Aktionsgrænse (tabel 2):

Som i den tidligere gennemførte kampagne fastsættes aktionsgrænsen til 4 mg DEHA/dm<sup>2</sup> efter brug af relevant reduktionsfaktor. Denne værdi er, før som nu, baseret på migrationsgrænsen på 3 mg/dm<sup>2</sup> tillagt 6 gange standardafvigelsen på bestemmelsen af DEHA i olie (afrounding af værdien 3,93 mg/dm<sup>2</sup>).

### Præstationsprøvning:

Det skal nævnes at IFE-F i foråret 2000 med godt resultat (z-score  $-0,3$ ) deltog i en præstationsprøvning af DEHA-migration fra PVC-film til olivenolieolie på relevant koncentrationsniveau. Afprøvningen var et led i IFE-F's rutinemæssige deltagelse i de præstationsprøvninger vedr. måling af migration, der arrangeres af det engelske FAPAS-program.

## 4 Resultater og diskussion

Som tidligere omtalt har proceduren efter modtagelse af prøven været følgende.

- 1) Optagelse af FTIR-spektre med henblik på at fastslå hovedpolymerens identitet.
- 2) Alternativ test med isooktan som fødevarsimulator med henblik på at vurdere om der skal udføres en egentlig migrationstest til olivenolie.
- 3) Migrationstest til olivenolie.

### 4.1 FTIR-spektre

På basis af de optagne FTIR-spektre kunne det fastslås, *at i ud af de i alt 30 indsendte film var hovedpolymeren*

- *i 25 film PVC (med stort indhold af en ester (blødgørere))*
- *i 4 film polyolefiner*
- *i 1 film polyvinylidenchlorid*

Allerede på basis af spektrene kunne det vurderes, hvilke film der indeholdt væsentlige mængder blødgørere, men alligevel blev det besluttet at føre alle film gennem den ikke særlig ressourcekrævende alternative migrationstest.

Spektrene blev yderligere anvendt til opmåling af filmtykkelse på basis af spektrets interferensmønster. Disse data er angivet i bilag 1 og vil senere blive anvendt som input til afprøvning af en matematisk model til beregning af migration.

### 4.2 Alternativ test med isooktan som simulator

Resultaterne af den alternative test (eksponering 2 timer ved  $40^{\circ}\text{C}$ ) fremgår af tabel 2. Resultaterne af testen blev primært anvendt til at vurdere om der skulle udføres migrationstest til olie. På basis af tidligere erfaringer er der normalt god overensstemmelse mellem de resultater der opnås med alternativ og konventionel test af tynde PVC-film<sup>2</sup>. Det blev derfor, besluttet at alle film, der udviste en migration af DEHA større end  $1,8 \text{ mg/dm}^2$  (efter brug af relevant reduktionsfaktor) skulle testes med olivenolie.

- *Fra 23 af de i alt 25 film af blødgjort PVC migrerede der DEHA i en mængde større end  $1,8 \text{ mg/dm}^2$ .*

Da denne test består af en simpel migrationstest fra filmen til isooktan, kunne GC-MS screening af isooktan-migratet samtidig bruges til, at undersøge om filmene indeholdt andre monomere blødgørere end DEHA. Fire PVC-film afgav således blødgøreren acetyltributylcitrat (ATBC), der også, som forventet, blev brugt som eneste monomere blødgørere i PVDC-film (prøve 1908). I de fire PVC-film blev den brugt som supplement til DEHA. I alle tilfælde lå

ATBC-migrationen fra PVC-filmene dog på et lavere niveau end for DEHA. Der foreligger ikke tilstrækkelige toksikologiske data til, at der har kunnet fastlægges en migrationsgrænse for ATBC, men med den eksisterende viden synes den fundne migration næppe problematisk<sup>10</sup>. En enkelt film indeholdt en blanding af flere forskellige alkylestre, som ikke umiddelbart kunne identificeres.

### **4.3 Test med olivenolie som fødevarsimulator**

Resultaterne af migrationstest ved relevant eksponeringstid og -temperatur for de 23 analyserede film fremgår af tabel 2. I tabellens sidste kolonne ses slutresultatet efter brug af den for filmen gældende reduktionsfaktor.

**Tabel 2: Analyseresultater fra migrationstest. (Results from the migration testing)**

IFE-provenr. (Sample no)	Testbetingelser (test conditions)		Reduktionsfaktor (Reduction factor) (1-5)	Resultater af isoooktantest (Results –test with isooc-tane)		Resultater af olietest (Results-test with oil)	
	Eksponering i olie (exposure into oil)	Tid (Time, days) (dage)		Migration til isooc-tan (Migration to isooc-tane) (mg/dm <sup>2</sup> )	Slutresultat reduceret (Final result-reduced) (mg/dm <sup>2</sup> )	Migration til olie (Migration to oil) (mg/dm <sup>2</sup> )	Slutresultat, reduceret (Final result – reduced (mg/dm <sup>2</sup> )
	Temperatur(e) (°C)						
1902	40	10	4	35,5	8,9	35,3	8,8
1903	40	10	3	21,8	7,3	24,6	8,2
1904	40	10	2	7,4	3,7	7,7	3,9
1905	20	10	4	11,4	2,8	13,3	3,3
1906	40	10	4	7,5	1,9	8,7	2,2
1907	40	10	2	9,4	4,7	9,1	4,5
1908			1	< 0,1		i.a.	
1909	20	10	4	10,4	2,6	10,3	2,6
1937	5	10	4	8,8	2,2	9,2	2,3
1938 *)	40 (+100)	10 (+30 min)	3	7,9	2,6	7,5	2,5
1939	40	10	2	6,1	3,1	4,7	2,3
1940	40	10	4	12,2	3,1	10,3	2,6
1941	40	10	3	0,9	0,3	i.a.	
1942	40	10	2	8,2	4,1	7,9	4,0
1943-1	40	10	2	5,7	2,9	5,7	2,9
1943-2	40	10	2	i.a.		6,4	3,2
1943-3	40	10	2	i.a.		6,4	3,2
1944	40	10	1	0,1	0,1	i.a.	
1945-1	40	10	2	5,6	2,8	5,2	2,6
1945-2	40	10	2	5,3	2,6	i.a.	
1945-3	40	10	2	5,1	2,6	i.a.	
1946			1	< 0,1		i.a.	
1947	40	10	2	6,1	3,1	6,1	3,0
1948			1	< 0,1		i.a.	
1949	40	10	2	5,8	2,9	5,7	2,9
1950	40	10	2	5,0	2,5	5,0	2,5
1951	40	10	2	4,8	2,4	5,0	2,5
1952	40	10	2	5,3	2,6	5,9	3,0
1953	40	10	2	4,5	2,3	5,1	2,5
1954	20	10	4	13,6	3,4	13,4	3,4
1955			3	0,5	0,2	i.a.	
1956	40	10	3	5,4	1,8	5,7	1,9
1957			1	< 0,1		i.a.	
1983 *)	40 (+100)	10 (+30 min)	3	8,6	2,9	8,8	2,9
Tilsætning 1	40	10	1	i.a.		3,1	3,1
Tilsætning 2	40	10	1	i.a.		2,8	2,8
Tilsætning 3	40	10	1	i.a.		2,7	2,7
1943-1, gent	40	10	2	i.a.		5,8	2,9
1943-2, gent	40	10	2	i.a.		6,3	3,2
1943-3, gent	40	10	2	i.a.		6,2	3,1

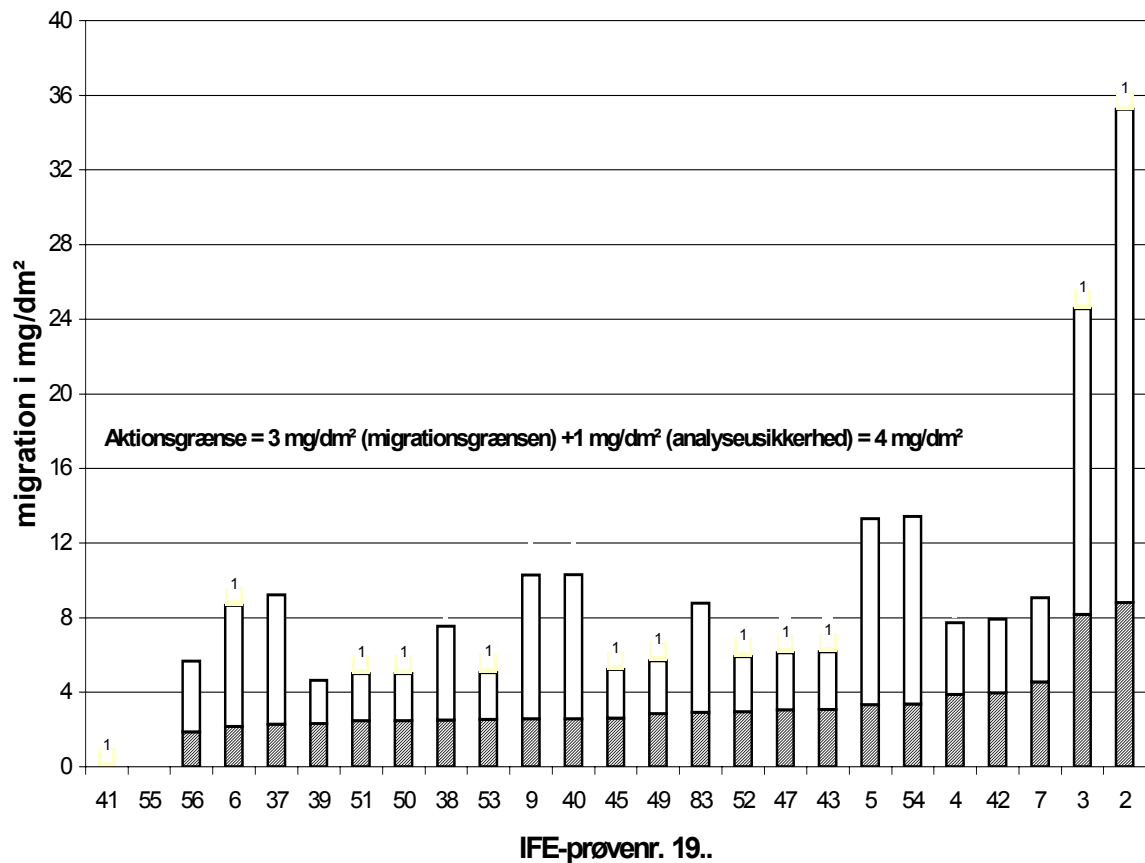
i.a.= ikke analyseret (*i.a. = not analysed*).

\*) filmene 1938 og 1983 blev efter sædvanlig test i 10 dage yderligere eksponeret 0,5 timer ved høj temperatur efter ønske fra regionen. (*Further exposed at high temperature for 30 minutes after standard exposure in 10 days*).

Resultaterne af olietesten kan sammenfattes som følger:

- 4 film havde en migration større end eller lig aktionsgrænsen på 4 mg DEHA/dm<sup>2</sup>
- 6 film havde en migration større end migrationsgrænsen på 3 mg DEHA/dm<sup>2</sup> men mindre end aktionsgrænsen
- De resterende 13 film havde en migration mellem 1,9 og 3 mg DEHA/dm<sup>2</sup>.

For overskuelighedens skyld er resultaterne afbildet i figur 1



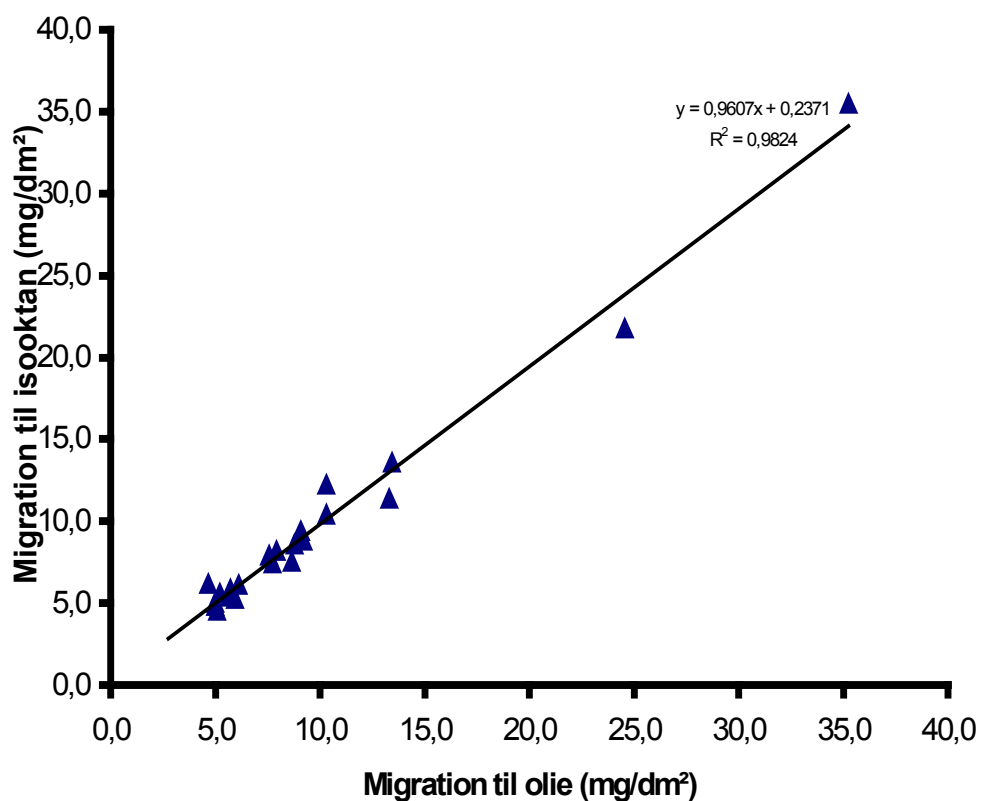
1: Testbetingelser er fastlagt i henhold til den nye mærkning  
 Prøve 1941 og 1955: kun resultatet af isooktantest er angivet

**Figur 1:** Migration af DEHA fra 25 PVC-film. Højeste søjle angiver testresultatet før brug af reduktionsfaktor, skraveret søjle angiver slutresultatet.  
 (DEHA-migration from 25 PVC-film. The highest column show the test result before use of a reduction factor, hatched column shows the final result)

På figuren er de film, hvor der er aftalt en ændret mærkning af anvendelsesområde eller maksimal anvendelsestemperatur efter prøveudtagningen, markeret med "1". Som det fremgår, er migrationen af DEHA for flere af de ommærkede film tilstrækkelig stor til, at migrationsgrænsen kunne overskrides ved andre anvendelsesbetingelser.

#### 4.4 Overensstemmelse mellem den alternative test og olietesten

Ved den tidligere kampagne blev der vist en god overensstemmelse mellem resultaterne fra den alternative test og olietesten. I figur 2 vises sammenhængen mellem de resultater som blev opnået i denne kampagne.



**Figur 2:** Korrelation mellem migrationen til isooktan (2 timer, 40°C) og ved test med olie. (Correlation between results from the alternative test and the test with oil).

Ovenstående figur viser at den alternative test giver en god og hurtig indikation på det resultat som vil kunne opnås i den ressourcekrævende olietest. Korrelationskoefficienten for den lineære regression er så god som 0,98.

## 5 Konklusioner

Sammenlignet med kampagnen i 1996, hvor 89% af de indsamlede PVC-film overskred migrationsgrænsen på 3 mg DEHA/dm<sup>2</sup> signifikant, er der tale om en klar forbedring af tilstandene. Alligevel er der for 4 film tale om overskridelser af migrationsgrænsen – svarende til 16% af de udtagne PVC-film.

To (8%) af de PVC-film, som overskred migrationsgrænsen, havde så stor en migration af DEHA, at de ikke vil kunne anvendes i kontakt med nogen form for fedtholdige fødevarer. I 1996 var det ca. 30%.

I denne kampagne er der indsamlet i alt 25 blødgjorte PVC-film mod 47 ved kampagnen i 1996. Dette skyldes efter alt at dømme, at der nu i betydelig omfang anvendes strækfilm fremstillet af andre polymerer end PVC.



## English Summary

In this enforcement campaign it was controlled if the specific migration limit of 3 mg di-(2-ethylhexyl)adipate (DEHA)/dm<sup>2</sup> was observed by sellers of plasticised PVC-film on the Danish market. In the campaign the regional units of the Danish Veterinary and Food Administration took samples by importers and dealers all over the country. Sampling took place from medio November to the start of December 2000. Unfortunately, some films were not sufficiently labelled to allow determination of the relevant test procedures to be used in the migration test. However, through dialog between importers/dealers and the relevant regional unit, a supplementary labelling of many films was agreed upon. In most cases the labelling had to include more specific information either with respect to the legal area of use for the film when in contact with fatty foodstuffs or about its use at higher temperatures. The test conditions selected in the migration tests with respect to choice of reduction factor, exposure time and temperature were based on this revised labelling.

From the results of the migration testing it could be seen that 16% of the films, when tested according to their labelling, had a migration higher than the specific migration limit. For comparison, 89% of the films tested in an earlier enforcement campaign performed in 1996<sup>2</sup> violated the migration limit. Although significant progress has taken place, probably a higher proportion of the films would have been illegal, if the importers/dealers had not been given the opportunity to revise the labelling. Several of the re-labelled films contained sufficient DEHA potentially to violate the migration limit. From two of the films the migration of DEHA to the fatty food simulant was so high that they were unsuitable to come into contact with any fatty foodstuff. In the 1996-campaign about 30% of the films fell in this category.

In the follow up on the result of the campaign the regional units used the following sanctions; fining, prohibiting of further sale certain films and orders to improve the in-house control system of the seller.

In this enforcement campaign a total of 30 different stretch-films were sampled; 25 of these were made from plasticised PVC. In the campaign in 1996, 47 films of plasticised PVC were sampled. In all probability this reduction in the number of plasticised film on the danish market has happened because other types of stretch film based on polymers like polyolefins and polystyrene are used.

For more information: Please, consult tables and figures in this report with English subtitles



# Referenceliste

1. Breindahl T. og Petersen J.H., 1996, Specifik migration af di-(2-ethylhexyl)adipat fra blødgjorte PVC-film. Metodeindkøring og kontrolkampagne, Rapport IL 1996.12, Fødevaredirektoratet (tidl. Levnedsmiddelstyrelsen), Mørkhøj Bygade 19, DK 2860 Søborg.
2. Petersen J.H. and Breindahl T., 1998, Specific migration of di-(2-ethylhexyl)adipate (DEHA) from plasticized PVC-film: results from an enforcement campaign, *Food Additives and Contaminants*, 15, 600-608.
3. Fødevareministeriets bekendtgørelse nr. 1064 af 4. december 1996 om materialer og genstande bestemt til at komme i berøring med levnedsmidler.
4. EU-kommissionen (DGIII), 1997, Opinion on di-2-ethylhexyladipate (expressed on 16 december 1994), *in Food Science and Techniques, Reports of the Scientific Committee for Food*, 36, 27-30 (ISBN 92-827-9580-2).
5. Veterinær og Fødevaredirektoratet, 1995, Administrativ beslutning af 18. oktober 1995 om mærkning af plastfilm. Brev udsendt til samtlige relevante brancheorganisationer, importører og grossister.
6. Cirkulære om kontrol med materialer og genstande bestemt til at komme i berøring med levnedsmidler, juni 1998, Fødevaredirektoratet (tidl. Veterinær- og Fødevaredirektoratet), Mørkhøj Bygade 19, 2860 Søborg.
7. Hummel and Sadtler, 1991, Polymer Library (1900 digitaliserede spektre), Bio-Rad Laboratories, Maylands Avenue, Hemel Hempstead, Herts HP2 7TD, England.
8. Startin J.R., Parker I., Sharman M. and Gilbert J., 1987, Analysis of di-(2-ethylhexyl)adipate plasticiser in foods by stable isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography*, 387, 509-514.
9. Hummel D.O. und Scholl F., 1968, Atlas der Kunststoff-Analyse Band I-II, Carl Hanser Verlag, München/Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., Tyskland.
10. EU-Kommissionen, 2001, CSTEE opinion on Chapters 6 and 8 (on risk issues) of the RPA ETD/99/502498 Final Report – July 2000 - *The Availability of Substitutes for Soft PVC Containing Phthalates in Certain Toys and Childcare Articles*. Opinion expressed at the 22nd CSTEE plenary meeting, Brussels, 6/7 March 2001.