



PROJEKTER - SLUTRAPPORT

Afsmitning af 4-methylbenzophenon, benzophenon og andre photoinitiatorer fra fødevarekontaktmaterialer med tryk J. nr.: 2010-20-64-00239

BAGGRUND

Photoinitiatorer bruges i UV-hærdende farver og lakker. Det er photoinitiatorerne der omdanner UV-lyset til energi, der kan hærde bindemidlerne sammen. Resultatet er som regel et farverigt og blankt tryk. Migrationen af UV-photoinitiatorerne 4-methylbenzophenon (4MBP) og benzophenon (BP) er i flere tilfælde blevet påvist fra emballager beregnet til kontakt med fødevarer rundt om i Europa og et år før denne undersøgelse, var der 12 indberetninger til Rapid Alert systemet på 3 forskellige photoinitiatorer. EFSA har i 2009 vurderet migrationen af både 4-methylbenzophenon og benzophenon til fødevarer og i "Bekendtgørelse om materialer og genstande bestemt til kontakt med fødevarer" fra 2009, kan man finde grænser for hvor stor migrationen fra materialer der kommer i kontakt med fødevarer må være.

På et møde i EU's Stående Komité for Fødevarekæden og Dyresundhed den 6. marts 2009 blev situationen med hensyn til migration af 4-methylbenzophenon til fødevarer vurderet og følgende retningslinjer for håndtering af situationen blev vedtaget¹:

- 1) Materialer til fødevarekontakt med påtryk indeholdende 4-methylbenzophenon eller benzophenon må ikke komme i kontakt med fødevarer, medmindre det i virksomhedens interne dokumentation er påvist, at den samlede mængde 4-methylbenzophenon og benzophenon, der afgives til fødevarerne, ligger under 0,6 mg pr. kg fødevarer. Dette kan f.eks. sikres ved hjælp af en effektiv funktionel barriere af aluminium eller PET/SiO_x eller lignende.
- 2) Det henstilles til medlemsstaterne at overvåge niveauerne i fødevarer på markedet og at underrette Kommissionen herom.
- 3) Det henstilles til medlemsstaterne at overvåge, at fødevarepakkerier, der anvender materialer bestemt til kontakt med fødevarer med UV-hærdet påtryk, råder over dokumentation, hvoraf det fremgår, hvordan man ved hjælp af passende foranstaltninger begrænser migration.
- 4) Det henstilles til medlemsstaterne at overvåge, at producenter af materialer bestemt til kontakt med fødevarer, som anvender UV-hærdede trykfarver, følger god fremstillingsmæssig praksis, jf. forordning (EF) nr. 2023/2006, og råder over dokumentation, hvoraf det fremgår, at man har indført passende foranstaltninger til begrænsning af migration.
- 5) Europa-Kommissionen vil fortsat øge europæiske erhvervsdrivendes kendskab tilderes ansvar med hensyn til at sikre, at de fødevarer, de producerer, er sikre i alle medlemsstater. Medlemsstaterne vil gøre det samme på nationalt plan.

1

¹ http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/foodcontact/docs/da_20090306statement.pdf



FORMÅL

Projektets hovedformål var derfor, at kortlægge indholdet af udvalgte photoinitiatorer i fødevarekontaktmaterialer som papir, karton og pap beregnet til tørre fødevarer, på baggrund af EU's Stående Komité for Fødevarekæden og Dyresundhed's anbefaling fra 2009. Denne rapport omhandler således resultaterne fra Fødevarestyrelsens prøveprojekt "Afsmitning af 4-methylbenzophenon, benzophenon og andre photoinitiatorer fra fødevarekontaktmaterialer med tryk", hvor analysearbejdet er udført ved Fødevareinstituttet, Danmarks Tekniske Universitet.

Ud over 4-methylbenzophenon og benzophenon, indgår der i projektet yderligere tre photoinitiatorer, nemlig 4-hydroxybenzophenon, 4-benzoylbiphenyl og 2-isopropylthioxanthon (ITX), da disse også kan findes i fødevareemballager som alternativ til 4-methylbenzophenon og benzophenon. I Tabel 1 er de stoffer der er medtaget i analysemetoden beskrevet med brugte forkortelser, CAS nr. og struktur.

Tabel 1. Stoffer i undersøgelsen

Stof	Forkortelse	CASnr.	Struktur	SML
benzophenone	BP	11961-9		SUM af benzophenone og 4-methylbenzophenone 0,6 mg/kg
4-methylbenzophenone	4MBP	134-84-9		SUM af benzophenone og 4-methylbenzophenone 0,6 mg/kg
4-benzoylbiphenyl	BBZ	2128-93-0		Ikke vurderet
2-isopropylthioxanthon	ITX	5495-84-1		SML=0,05 mg/kg
4-hydroxybenzophenone	4-HBP	1137-42-4		SML=6 mg/kg

METODE OG RESULTAT

Regler

Regler indenfor området findes i Forordning 1935/2004 samt Bekendtgørelse nr.1068 fra 13. november 2009 og Cirkulære nr. 9312 af 16. maj 2008 om materialer og genstande bestemt til kontakt med fødevarer.

Materialer til fødevarekontakt med tryk indeholdende 4-methylbenzophenon eller benzophenon må ikke komme i kontakt med fødevarer, medmindre det i virksomhedens interne dokumentation er påvist, at den samlede mængde 4-methylbenzophenon og benzophenon, der afgives til fødevarerne, ligger under 0,6 mg pr. kg fødevarer .

Der findes ikke specifikke migrationsgrænser for 4-hydroxybenzophenon, 4-benzoylbiphenyl og 2-isopropylthioxanthon (ITX). Til dette projekt er nedenstående aktionsgrænser benyttet som vejledende for vurdering af resultaterne (Tabel 2). 4-hydroxybenzophenon indgår i summen af BP og 4MBP, idet der er fastsat en fælles TDI for



4-hydroxybenzophenon og bezophenon². Grænseværdierne for ITX og 4-benzoylbiphenyl er fra "Suitability List"³.

Tabel 2. Aktionsgrænse for migration fra pap og papir

Aktionsgrænse for migration fra pap og papir	
4-hydroxybenzophenon	0,6 mg/kg fødevarer*
ITX	0,05 mg/kg fødevarer
4-benzoylbiphenyl	0,01 mg/kg fødevarer

*For 4-hydroxybenzophenon, BP og 4MBP gælder migrationsgrænsen for den samlede mængde.

Analysemetode og testbetingelser

DTU Fødevarerinstitutionens akkrediterede analysemetode FA 436: "Bestemmelse af UV-photoinitiatorer i papir, karton og pap ved hjælp af LC-MS detektion" er blevet benyttet til kortlægning af indholdet af UV-photoinitiatorer i papir, karton og pap på det danske marked, som samtidigt er en kontrol af, at gældende regler på området overholdes.

Undersøgelserne blev gennemført i to faser, først en screening af niveauerne i selve prøven og herefter evt. en migrationsanalyse ved hjælp af fødevaresimulatoren modificeret polyphenylene oxid. Screeningen blev gennemført som dobbeltbestemmelser, ved at ekstraherer prøverne med acetonitril. Hvis der blev fundet indhold i nærheden af aktionsgrænserne, blev der udført migrationsanalyse i trippelbestemmelse ved hjælp af modificeret polyphenylene oxid med standardiserede betingelser (ved 40°C, 10 dage). Den kvantitative bestemmelse blev i begge tilfælde udført ved hjælp af LC-MS/MS.

Detektionsgrænsen (LOD) og kvantificeringsgrænsen (LOQ) er beregnet ud fra standardafvigelsen på indhold i prøver med tilsætning nær den forventede kvantificeringsgrænse og er angivet i tabellen nedenfor.

Tabel 3. Detektions- og kvantificeringsgrænser for stofferne i µg/dm²

	Enhed	BP	MBP	ITX	PBZ	HBP
LOD	µg/dm ²	0.3	0.3	0.01	0.1	0.2
LOQ	µg/dm ²	1.0	0.9	0.04	0.4	0.6

Kortlægning og prøver

Kortlægningen blev planlagt med udtagelse af emballager til brug i kontakt med tørre fødevarer, hvor der var viden eller mistanke om at der kunne være brugt tryk med UV-hærdende tryk. For at få undersøgt så mange prøver som muligt, blev undersøgelserne af prøverne planlagt som beskrevet ovenfor, med en indledende ekstraktion af prøverne. Kun for de ekstrakter der have vist indhold af photoinitiatorer der ved 100% migration kunne

2

□ <http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/doc/1104.pdf>

3

□ http://cepe-myeteam.eudata.be/EPUB//easnet.dll/GetDoc?APPL=1&DAT_IM=1037E7&DWNLD=2010-06-10%20EuPIA%20Suitability%20List%20of%20Photoinitiators%20for%20Low%20migration%20UV%20Printing%20Inks%20and%20Varnishes.pdf



give anledning til en overskridelse af migrationsgrænserne, blev prøverne efterfølgende undersøgt ved migrationstesten med fødevarsimulanten modificeret polyphenylene oxid.

Der blev analyseret 37 prøver af ubrugte emballager af pap, karton og papir. Alle prøverne blev udtaget fra virksomheder og engrosvirksomheder der trykker på eller anvender papir- og kartonemballage af Fødevareregionernes tilsynspersonale. Da der er tale om et kortlægningsprojekt, blev virksomhederne ikke tilbudt, at Fødevareregionen kunne udtage kontraprøver, men den tilsynsførende skulle tilbyde virksomheden at købe prøven, da Fødevarestyrelsen skulle afholde alle udgifter forbundet, med udtagningen.

For alle prøver hvor det var beskrevet at der blev benyttet en funktionel barriere (f.eks. en plast, aluminium, PET/SiOx pose), blev denne benyttet ved migrationstest. Resultaterne afspejler således den migration af stofferne som fødevareren vil blive udsat for, ved brug af den funktionelle barriere.

Af prøvetyper der blev fokuseret på var: Papir-, karton- og papemballage udtaget hos både trykkeri og engrosvirksomhed der anvender emballagen. For eksempel havregrynposer, melposer, brødposer chipsposer, småkageposer, teposer og lignende. Endvidere papir- og kartonemballage som sekundær emballage, også udtaget hos engrosvirksomheder der anvender emballage, ud fra en forventning om, at kun engrosvirksomhed og ikke trykkeri har den primære emballage, der som regel er en pose af plast, aluminium, PET/SiOx eller lignende. For eksempel morgenmadsprodukter eller bage-kit.

KONKLUSION OG VURDERING

Der blev fundet indhold af PBZ over det aktionskrævende niveau ved screening af prøver af kartonmateriale. Derfor blev der udført migrationsforsøg for disse fire prøver. For prøver, hvor der det var anført at fødevareren blev pakket en funktionel barriere, blev denne medtaget ved migrationsundersøgelserne.

Tabel 4. Prøveoversigt

Kategori	Antal prøver	Prøver med indhold
Emballage til cerealier	12	83%
Emballage til brød, kiks og kage	8	50%
Emballage til dessert	5	60%
Bundmateriale til forskellige fødevarer	4	25%
Emballage til mel	3	0%
Emballage til fastfood	2	100%
Emballage til ris	1	0%
Emballage til tobak	1	100%
Emballage til fisk	1	100%

Resultaterne for de enkelte prøver fremgår af bilag 1. For den ene prøve af emballage til cerealier, var der ikke mulighed for at gennemføre testen ved 10 dage, så testen blev gennemført med 6 dage. Dette forventes ikke at påvirke det endelige resultat og da resultatet viste niveauer langt under aktionsgrænserne blev migrationstesten ikke gentaget.

Screening af UV-photoinitatorer fra papir, karton og pap blev udført ved hjælp af ekstraktion og migrationentesten med fødevarsimulatoren modificeret polyphenylene oxid. Resultaterne viser, at der ikke er fund af photoinitatorer i de undersøgte



fødevarekontaktmaterialer over migrationsgrænserne. Den indledende screeningsanalyse viste i fire tilfælde fund af stofferne i et sådan niveau, at disse produkter efterfølgende blev undersøgt ved hjælp af en migrationstest. Den photoinitiator, der blev påvist i flest prøver var benzophenon, mens 4-hydroxybenzophenon ikke blev påvist i nogen af prøverne. Benzophenon blev påvist i det højeste niveau på $20 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ i en emballage til fastfood. 80 procent af prøverne af emballage til cerealier indeholdte små mængder af photoinitatorer og overordnet set indeholdt 65 procent af prøverne påviselige mængder af stofferne. Flere af materialerne indeholdt flere af de undersøgte stoffer i lave niveauer, hvilket kunne indikerer, at stofferne måske ikke var blevet benyttet aktivt ved trykningen, men var rester der stammede fra brug af forurenede genbrugsfibre med tryk.

Projektleder: Krestine Greve (krgr@fvst.dk)

Kontaktperson: Arvid Fromberg (arfr@food.dtu.dk)

Sikkerhed, sundhed og vækst fra jord til bord


BILAG 1.
Indhold af BP, 4MBP, 4HBP, ITX og PBZ i de enkelte prøver

Koncentrationen af de individuelle stoffer i hver prøve fremgår af tabellen nedenfor. Indhold er angivet i µg/dm². Sammenhængen i migrationsforsøgene er, at der regnes med 10 ml ekstrakt til 1 dm² materiale, hvor der går 6 dm² materiale pr. kg fødevarer.

Prøvenr.	Type	Vareart	Test	BP	4MBP	4HBP	ITX	PBZ
0511005978	Emballage til mel	Papir	E	<0.3	<0.3	<0.2	<0.01	<0.2
0511005979	Emballage til mel	Papir	E	<0.3	<0.3	<0.2	<0.01	<0.2
0511005980	Emballage til mel	Papir	E	<0.3	<0.3	<0.2	<0.01	<0.2
0511006107	Emballage til fastfood	Pap	E	19.8	<0.3	<0.2	0.23	0.66
0511006108	Emballage til fastfood	Pap	E	17.7	0.36	<0.2	0.53	1.05
0511006109	Bakke serviet	Papir	E	<0.3	<0.3	<0.2	0.03	<0.2
0511006110	Gult bundpap, rillet	Pap	E	<0.3	<0.3	<0.2	<0.01	<0.2
0511006111	Hvidt bundpap, rillet	Pap	E	<0.3	<0.3	<0.2	<0.01	<0.2
0511006112	Bundpap, glat	Pap	E	<0.3	<0.3	<0.2	<0.01	<0.2
0111009390	Emballage til cerealier	Papir	E	<0.3	<0.3	<0.2	<0.01	<0.2
0111009391	Emballage til cerealier	Papir	E	<0.3	<0.3	<0.2	<0.01	<0.2
0911022135	Emballage til cerealier	Pap	M	0.87	<0.3	<0.2	0.08	<0.2
0911022136	Emballage til cerealier	Pap	M	0.68	<0.3	<0.2	0.11	<0.2
0911022137	Emballage til cerealier	Pap	E	14.1	5.2	<0.2	0.7	1.27
0911022138	Emballage til cerealier	Pap	M	0.76	<0.3	<0.2	0.07	<0.2
0911022139	Emballage til cerealier	Pap	E	8.4	<0.3	<0.2	0.45	0.8
0911022140	Emballage til cerealier	Pap	E	11.8	0.4	<0.2	0.64	1.04
0911022170	Emballage til ris	Pap	E	<0.3	<0.3	<0.2	<0.01	<0.2
0811001246	Brødpose	Papir	E	<0.3	<0.3	<0.2	<0.01	<0.2
0811001247	Brødpose	Papir	E	<0.3	<0.3	<0.2	<0.01	<0.2
0811001248	Brødpose	Papir	E	<0.3	<0.3	<0.2	<0.01	<0.2
0811001249	Brødpose	Papir	E	<0.3	<0.3	<0.2	<0.01	<0.2
0811001250	Brødpose	Papir	E	<0.3	<0.3	<0.2	0.02	<0.2
0811001270	Emballage til tærte	Pap	E	<0.3	<0.3	<0.2	0.02	<0.2
1011003198	Emballage til cerealier	Pap	M*	1.20	<0.3	<0.2	0.13	<0.2
1011003206	Emballage til cerealier	Pap	E	16.0	1.19	<0.2	0.36	0.88
1011003196	Emballage til kiks	Pap	E	4.2	1.17	<0.2	0.44	0.57
1011003195	Emballage til kiks	Pap	E	5.4	0.70	<0.2	0.52	0.57
1011003273	Emballage til dessert	Pap	E	7.0	1.88	<0.2	0.61	0.92
1011003274	Emballage til dessert	Papir	E	<0.3	<0.3	<0.2	<0.01	<0.2
1011003501	Emballage til dessert	Pap	E	<0.3	<0.3	<0.2	<0.01	<0.2
1011003502	Emballage til dessert	Pap	E	0.65	<0.3	<0.2	<0.01	<0.2
1011003503	Emballage til fisk	Pap	E	0.61	<0.3	<0.2	<0.01	<0.2
1011003504	Emballage til dessert	Pap	E	0.46	<0.3	<0.2	<0.01	<0.2
1011003505	Emballage til tobak	Pap	E	7.8	<0.3	<0.2	1.07	1.14
1111002790	Emballage til cerealier	Pap	E	10.9	6.38	<0.2	0.9	0.75
1111002791	Emballage til cerealier	Pap	E	<0.3	<0.3	<0.2	0.02	0.23

"Test" E: Screening ved ekstraktion, M: Migrationstest.

*Der var ikke mulighed for at gennemfører testen med 10 dage, så testen blev gennemført med 6 dage.