



PROJEKTER – SLUTRAPPORT

Migration af nitrosaminer fra gummi til fødevarsimulatorer (2014) J. nr.: 2013-29-64-00541

BAGGRUND OG FORMÅL

Nitrosaminer kan dannes i gummi under vulkaniseringen, som er et led i den produktionsproces, hvor rågummi omdannes fra et formbart materiale til et mere formstabilt og elastisk materiale. Under vulkaniseringen varmes rågummiet op sammen med svovl, hvorved der opstår tværbindinger mellem rågummiets polymerkæder, hvilket stabiliserer materialet. Derudover tilsættes en række hjælpestoffer, herunder de såkaldte vulkaniseringsacceleratorer, til styring af processen. Disse stoffer, fx zink-N-dialkyl-dithiocarbamater (BfR, 2015), kan medføre dannelsen af nitrosaminer, der kan afgives til fødevarer, som gummiet kommer i kontakt med. En lang række nitrosaminer har vist sig at være kræftfremkaldende, og formålet med dette projekt er at undersøge deres evt. afsmitning til fødevarekontaktmaterialer af gummi.

Fødevarekontaktmaterialer af gummi må ikke afgive bestanddele til fødevarer i mængder der kan frembyde en fare for menneskers sundhed (forordning 1935/2004). I samråd med DTU Fødevareinstituttet har Fødevarestyrelsen derfor fastlagt en sundhedsmæssigt begrundet aktionsgrænse for summen af genotoksiske nitrosaminer (N-nitrosodibutylamine, NDBA, N-nitrosodiethylamine, NDEA, N-nitrosodimethylamine, NDMA, N-nitrosodipropylamine, NDPA, N-nitrosomorpholine, NMOR, N-nitrosopiperidin, NPIP, N-nitrosopyrrolidine, NPYR, N-nitrosodibenzylamin, NDBZA, N-nitrosomethylethylamine, NMEA og N-Nitrosodimetylanilin, NMA), der migrerer til en fødevarsimulator, på 10 mikrogram/kg. Dette svarer til detektionsgrænsen for ikke-påviselig migration fra forordning 10/2011. Da der findes specifikke regler for afgivelsen fra flaske- og narresutter, har DTU Fødevareinstituttet tidligere undersøgt produkter af naturgummi og i nogle tilfælde fundet afgivelse af nitrosaminer til en kunstig spytopløsning (Binderup et al. 1997).

Regler

- Forordning nr. 1935/2004 om materialer og genstande bestemt til kontakt med fødevarer
- Forordning nr. 10/2011 om plastmaterialer og -genstande bestemt til kontakt med fødevarer
- Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 51/1986 om narre- og flaskesutter

METODE OG RESULTATER

Analyser

Fremgangsmåde:

- 1) Indledende screening af alle prøver: 1 gram prøvemateriale findeles og ekstraheres ved 60°C med 5 ml 50% ethanol i vand. Der udtages delprøver af opløsningen efter 1 og 4 døgn og nitrosaminindholdet i ekstraktet bestemmes.
- 2) De prøver udvælges, som har så stort indhold af nitrosaminer i ekstraktet efter 1 og/eller 4 døgn, at migrationsgrænsen på 10 mikrogram/kg fødevarer kan overskrides ved migration af hele den tilstedeværende mængde.



- 3) Overensstemmelseserklæringer og evt. vejledning fra producent eller importør studeres med henblik på fastlæggelse af testbetingelser (fødevarer simulator, tid og temperatur) for de enkelte prøver efter forordning 10/2011.
- 4) Prøven migrationstestes 1 eller 3 gange. Når der testes 3 gange er det hver gang med en ny portion fødevarer simulator.
- 5) Nitrosaminindholdet i fødevarer simulatoren efter 1. og 3. migrationstest bestemmes. Stoffer, som ikke må migrere i påviselige mængder fra plast, analyseres altid efter den 1. migrationstest.

Indholdet af nitrosaminer i simulatorer blev bestemt ved væskechromatografi med massespektrometrisk detektion, LC-MS/MS (Metode FA462.1). Inden injektion blev simulatorer bestående af ethanol/vand blandinger fortyndet med vand så ethanolkoncentrationen var 10%. Når simulatoren på pulverform for tørre fødevarer (MPPPO eller Tenax®) blev anvendt, blev nitrosaminerne ekstraheret fra simulatoren med ethanol.

Som en del af projektet blev metoden valideret, og dens præcision og detektionsgrænser beregnet. En lignende LC-MS/MS metode med tilsvarende ydeevne er tidligere publiceret af Sung et al. i 2010.

Analyseresultater fra screenings- og migrationsundersøgelserne omregnes ved antagelse af et overflade til volumen forhold på 6 dm²/kg fødevarer for de fleste prøver inden sammenligning med migrationsgrænsen (Bilag 1). Det er den konvention, som anvendes i EU, hvis en beholder har et volumen som er mindre end 500 ml. I andre tilfælde tages der udgangspunkt i det aktuelle overflade til volumen forhold.

Prøver

Fødevarestyrelsen udtog i perioden maj til september 2014 i alt 21 prøver (Tabel 1).

Resultater

Resultater for de enkelte prøver fremgår af Bilag 1, og en sammenfattende oversigt er givet i Tabel 1.



Tabel 1: Oversigt over prøver, der indgik i projektet og konklusioner på analyseresultaterne. Alle indhold i mikrogram/kg fødevare

Prøvetype	Antal prøver udtaget	Antal med påviste N-DMA-indhold > 10 mikrogram/kg ved screening	Antal med indhold af andre nitrosaminer > 10 mikrogram/kg ved screening	Antal med målbar migration i 1. test (< 10 mikrogram/kg)	Antal med målbar migration i 3. test (< 10 mikrogram/kg)
Gummiplade	3	1	1 NMA	2 med spor (< 2 mikrogram/kg) af NMA	0
Slange, til fødevarer	4	2	1 NDEA og 1 NDEA + NMOR	0	0
Slange, til mælk	3	3	1 NPIP + NDEA	1 med spor (< 0,5 mikrogram/kg) af NPIP	1 med spor (< 0,5 mikrogram/kg) af NPIP
O-ring	1	0	1 NMOR	0	0
Ventilpakning	4	0	0	0	0
Pakningsring	2	2	0	0	0
Pat-kopper	2	1	0	0	0
Pakning	2	0	0	0	0
Antal i alt	21	9	5	0	0
% prøver i kategorien		43	24	0	0

Der er fundet nitrosaminer i 43% af de udtagne prøver ved den indledende screening. Efter migrationstestene kunne der dog ikke påvises indhold over kvantifikationsgrænsen (LOQ) i fødevarer og fødevarer-simulatorer. LOQ var 2 mikrogram/kg fødevare eller fødevarer-simulator for alle nitrosaminer undtagen N-nitrosopiperidin. Her var LOQ 0,5 mikrogram/kg. I Tabel 1 betyder prøver med "spor", at der er tale om indhold over detektionsgrænsen (LOD), men under LOQ. LOD var for N-nitrosopiperidin 0,2 mikrogram/kg og for N-nitrosodimethylamin samt de øvrige nitrosaminer 0,5 mikrogram/kg.

De indhold, som blev fundet ved den indledende ekstraktion af 1 gram findelt gummi, blev omregnet til den migration, der maksimalt ville kunne finde sted, hvis den samme nitrosaminmængde blev afgivet i en migrationstest. Herved kunne DTU Fødevareinstituttet se, at NDMA-indhold i ekstraktet fra screeningen, der potentielt svarede til en migration på op til 149 mikrogram/kg fødevare, ikke gav anledning til en migration over 10 mikrogram/kg fødevare. Ved eventuelt fremtidige undersøgelser anbefaler DTU Fødevareinstituttet derfor, at der fastlægges en grænse for det acceptable nitrosaminniveau i ekstraktet fra screeningsundersøgelsen. Selvom grænsen bliver sat til fx 100 mikrogram/kg ekstrakt, vil der ikke være risiko for at finde migration på over 10 mikrogram/kg fødevare eller fødevarer-simulator.

KONKLUSION OG VURDERING

Den i projektet validerede metode levede op til kravet til detektionsgrænser, der for summen af stofferne ikke må være højere end den fastsatte aktionsgrænseværdi på 10 mikrogram/kg for summen af genotoksiske nitrosaminer.



Ved undersøgelsen blev der ved ekstraktion påvist nitrosaminer i gummi fra 43% af de undersøgte prøver. Fundet af nitrosaminer i så mange prøver er ikke overraskende, da det er et kendt fænomen, at der ud fra nogle af de anvendte vulkaniseringsacceleratorer kan dannes nitrosaminer som for eksempel NDMA. Der var dog ingen fund af migration over aktionsgrænseværdien, hvilket kan skyldes, at disse acceleratorer anvendes korrekt.

Projektansvarlige fra DTU Fødevareinstituttet: Susan Strange Herrmann (sher@food.dtu.dk) og Jens Højslev Petersen (jhpe@food.dtu.dk)

Projektleder fra Fødevarestyrelsen: Charlotte Legind (chale@fvst.dk)

Referencer

Binderup M.L., Lillemark L., Petersen A. og Petersen J.H., 1997, Screeningsrapport fra Miljøstyrelsen nr. 13, 1997.

Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR), 2015, XXI. Commodities based on Natural and Synthetic Rubber, As of 01.10.2014. <http://bfr.zadi.de/kse/faces/resources/pdf/210-english.pdf;jsessionid=142563DFFDEB0065BA76A69117C30417>

Sung, J. H.; Kwak, I. S.; Park, S. K.; et al. 2010, Liquid chromatography-tandem mass spectrometry determination of N-nitrosamines released from rubber or elastomer teats and soothers, Food Additives and Contaminants part A- Volume 27, Issue 12, pp. 1745-1754

Sikkerhed, sundhed og vækst fra jord til bord


BILAG 1 PRØVEOVERSIGT

FVST- prøvenr	Prøvetype	Konklusion på screening	Testbetingelser					Resultat af migrationstest (mikrogram/kg)			
			Migrationstestes? tom=nej	simulator	tid (timer)	temperatur (°C)	O/V-forhold der bruges ved bereg- ning (dm ² /kg)	bemærkninger til test	1. test		3. test
									N-nitroso piperidine (NPIP)	N-nitroso- methylanilin (NMA)	N-nitroso piper- idine (NPIP)
14022848	Gummiplade	Ja	50% eth	24	40	6	neddypning	-	spor	-	
14022847	Gummiplade	Ja	50% eth	24	40	6	neddypning	-	spor	-	
14037064	Gummiplade	Ja	50% eth	24	60	6	neddypning	-	-	-	
14029479	O-ring							-	-	-	
14030922	Pakning							-	-	-	
14030923	Pakning							-	-	-	
14030678	Pakningsring til sylteglas	Ja	10% eth	240	40		neddypning	-	-	-	
14029807	Pakningsring til tedåse	Ja	tenax	240	40		fyldning	-	-	-	
14030520	Patkopper	Ja	50% eth	0,5	40	28	fyldning	-	-	-	
14030522	Patkopper							-	-	-	
14022849	Slange, til fødevarer	Ja	50% eth	0,5	60	7	fyldning	-	-	-	
14022850	Slange, til fødevarer	Ja	50% eth	0,5	60	16	fyldning	-	-	-	
14029285	Slange, til fødevarer	Ja	50% eth	0,5	60	18	fyldning	-	-	-	
14029478	Slange, til fødevarer						evt. silikone	-	-	-	
14029470	Slange, til mælk	Ja	50% eth	0,5	40	16	fyldning	spor	-	Spor	
14030521	Slange, til mælk	Ja	50% eth	0,5	40	16	fyldning	-	-	-	
14030523	Slange, til mælk	Ja	50% eth	0,5	40	29	fyldning	-	-	-	
14022726	ventilpakning						evt. silikone	-	-	-	
14022727	ventilpakning							-	-	-	
14022728	ventilpakning						evt. silikone	-	-	-	
14022729	ventilpakning						evt silikone	-	-	-	