



PROJEKTER - SLUTRAPPORT

Siloxaner i bageforme, flaskesutter, mad- og bagepapir (2016)

J. nr.: 2014-29-61-00177

BAGGRUND OG FORMÅL

Silikone anvendes i stigende omfang i fødevarekontaktmaterialer, fx i form af bageforme, flaskesutter og som belægning på bagepapir. Silikone anvendes til bageforme, da silikonepolymerer kan tåle høj temperatur og er modstandsdygtige over for kemisk påvirkning. De kan gøres fleksible og alligevel være formfaste. Silikone bruges til belægning på fx bage- og madpapir, da silikone er vandafvisende og ikke suger fedt. Til forskel fra plastpolymerer, der er opbygget af et skelet af kulstofkæder, er der i silikonepolymerer et skelet af silicium og oxygen. De enkelte oligomerer (byggesten), der bruges til opbygning af polymeren, betegnes siloxaner, mens polymererne hedder silikoner eller polysiloxaner. Betegnelserne 'siloxaner' og 'silikoner' bruges dog ofte synonymt.

I fødevarekontaktmaterialer med silikone kan der forekomme indhold af oligomerer (siloxaner), der stammer fra restindhold efter polymeriseringen, eller de kan være dannet ved fremstillingen af silikonen. Der er også den mulighed, at siloxanerne dannes ved brug af produkterne fx ved den gentagne brug af bageforme ved høje temperaturer.

I projektet er der analyseret for 22 lavmolekylære lineære og cykliske siloxaner (Bilag 1). I Tabel 1 fremgår de kemiske strukturer og data for henholdsvis en lineær siloxan, L5, og en cyklisk siloxan, D6. Tallet i L5 og D6, referer til antallet af siliciumatomer i siloxanen.

Tabel 1. Kemisk struktur og kemiske data på en lineær siloxan, L5, og en cyklisk siloxan, D6

ID	Stofnavn	Struktur	Molekyleformel	Cas nr.	Molmasse (g/mol)	Kogepunkt
L5	Dodecamethylpentasiloxane		$C_{12}H_{36}O_4Si_5$	141-63-9	384,84	230 °C
D6	Dodecamethylcyclohexasiloxane		$C_{12}H_{36}O_6Si_6$	540-97-6	444,92	245 °C

Der er ikke specifikke EU grænseværdier for afsmitning af stoffer fra fødevarekontaktmaterialer af silikone til fødevarer, men fødevarekontaktmaterialer af silikone skal leve op til kravet om, at der ikke må ske afsmitning af smag, lugt eller stoffer i sundhedsskadelige mængder til fødevarer (forordning 1935/2004). DTU Fødevarerinstitutionen har på baggrund af dette krav foreslået sundhedsmæssigt baserede aktionsgrænser for afsmitningen af siloxaner fra fødevarekontaktmaterialer til fødevarer (se Tabel 2).



Tabel 2. Forslag til aktionsgrænser for siloxaner i fødevarekontaktmaterialer med silikone

Siloxaner	Prøvetype	Aktionsgrænse mg/kg fødevare
Summen af cykliske siloxaner D3-D8	Flaskesutter	1,1 (spædbørn)
	Øvrige	1,5
Summen af cykliske og lineære siloxaner D3-D8 og L3-L13	Alle	60

Aktionsgrænserne for summen af cykliske siloxaner, D3-D8, er fastsat på baggrund af et studie på rotter af stoffet D5, hvor der blev påvist en effekt på levervægten. For de øvrige siloxaner er der ikke et egnet datamateriale til at fastsætte en toksikologisk baseret aktionsgrænse. På den baggrund foreslår DTU fødevareinstituttet en aktionsgrænse på 60 mg/kg fødevare for summen af alle lineære og cykliske siloxaner med kædelængder op til og med L13/D13. Dette svarer til den samlede migrationsgrænse for plast i forordning 10/2011 om plastmaterialer og -genstande bestemt til kontakt med fødevarer. Siloxaner med kædelængder over L13/D13 forventes ikke at blive optaget i kroppen.

Regler

- [Forordning 1935/2004](#) om materialer og genstande bestemt til kontakt med fødevarer.

METODE OG RESULTATER

Prøver

Fødevarestyrelsen udtog i alt 25 silikoneprodukter eller silikonebehandlede fødevarekontaktmaterialer af papir fra danske importører og en enkelt producent af fødevarekontaktmaterialer. En oversigt over prøverne fremgår af Tabel 3.

Tabel 3. Oversigt over prøver udtaget til projektet

Prøvetype	Antal prøver
Bagepapir	7
Papir til indpakning	2
Bageforme	6
Muffinsforme, engangsbrug	1
Muffinsforme, flergangsbrug	4
Flaskesut	3
Beholder	1
Låg	1
Antal i alt	25

Prøverne blev sendt til DTU fødevareinstituttet til analyse. Sammen med prøverne fulgte prøveoplysningskemaer udfyldt af Fødevarestyrelsen og dokumentationsmateriale modtaget fra importørerne.

Analysemetode

Der er anvendt en akkrediteret analysemetode fra DTU, FA466.1 "Siloxaner i fødevarekontaktmaterialer ved GC-MS". I metoden foretages der en ekstraktion af hele prøvens indhold af de analyserede siloxaner. Prøven klippes eller skæres ud i passende stykker, tilsættes en intern standard og ekstraheres med ethylace-



Indhold af siloxaner bestemmes ved gaschromatografi med massespektrometrisk detektion ved anvendelse af elektron ionisering (GC-MS). Der analyseres for 11 cykliske siloxaner (D3-D13) og 11 lineære siloxaner (L3-L13). Metodens kvantifikationsgrænser for de analyserede stoffer fremgår af Bilag 1. Ved beregning af mg/kg fødevarer er der anvendt et standard overflade til volumenforhold på 6 kvadratdecimeter, dm², per kg fødevarer.

Metoden er beregnet til bestemmelse af siloxaner i prøver af silikone (fx bageforme og flaskesutter) og prøver af papir belagt med silikone (fx muffinsforme og bagepapir).

Resultater

Prøveoplysninger og analyseresultaterne fremgår af Tabel 4.

Tabel 4. Prøveoplysninger

Prøve	Prøvetype	Oprindelsesland	Totalekstraktion Sum D3-D8 (mg/kg fødevarer)	Totalekstraktion Sum D3-D13 + L3-L13 (mg/kg fødevarer)
16013526	Bagepapir	Nederlandene	i.p.	i.p.
16022796		Finland	i.p.	i.p.
16022795		Sverige	i.p.	i.p.
16018416		Danmark	i.p.	i.p.
16026969		Tyskland	i.p.	i.p.
16028910		Polen	i.p.	i.p.
16028475		Ikke oplyst	i.p.	i.p.
16013533		Papir til indpakning	Polen	i.p.
16013562	Polen		i.p.	i.p.
16013518	Bageform	Ikke oplyst	0.09	0.52
16018218		Kina	1.9	11
16018224		Kina	0.93	22
16024022		Italien	0.44	7.3
16024312		England	8.2	24
16030520		Belgien	0.26	0.38
16018415		Muffinsforme, engangsbrug	Kina	i.p.
16021380	Muffinsforme, flergangsbrug	Italien	2.3	39
16028905		Kina	0.07	0.07
16028909		Kina	11	140
16029607		Italien	0.44	13
16022563	Flaskesut	Italien	0.68	6.0
16025694		Kina	1.8	7.5
16029096		Ikke oplyst	1.7	13
16019851	Beholder	Frankrig	3.2	60
16018225	Låg	Kina	63	640

i.p.: Under detektionsgrænse – se Bilag 1

I ingen af de 9 prøver af silikonebelagt papir er der påvist indhold af siloxaner over de analytiske detektionsgrænser (se Bilag 1). I de 16 prøver af silikoneprodukter er der i alle prøver, bortset fra én, påvist indhold af siloxaner i niveauer over metodens kvantifikationsgrænser. I otte af disse prøver er der fundet et indhold, der er signifikant over de foreslåede aktionsgrænser for summen af cykliske siloxaner D3-D8 (1,1



og 1,5 mg/kg fødevarer) og i to af prøverne er aktionsgrænsen også signifikant overskredet for summen af lineære og cykliske siloxaner D3-D13 + L3-L13 (60 mg/kg fødevarer).

I de øvrige prøver med indhold af siloxaner over kvantifikationsgrænserne er det kun de cykliske siloxaner, der er påvist. I det omfang, der er fundet indhold, ses der generelt et stigende indhold fra D3 til D13.

De forskellige prøver af silikoneprodukter har en varierende materialetykkelse, men der ses ikke en sammenhæng til det målte indhold af siloxaner.

Prøverne er analyseret for det totale indhold af siloxaner, og aktionsgrænserne skal vurderes i forhold til den mængde af siloxaner, der kan migrere fra prøven til fødevarer. For at vurdere dette har der tidligere været udført migrationstest på to udvalgte silikoneprodukter med indhold af siloxaner over aktionsgrænserne ([Cederberg og Jensen, 2017](#)). Der var tale om en bageform til muffins med et totalindhold på hhv. 350 og 700 mg/kg fødevarer for summen af D3-D8 og summen af D3-D13 og L3-L13, og en røreske med et totalindhold på hhv. 570 og 1700 mg/kg fødevarer for summen af D3-D8 og summen af D3-L13 og L3-L13.

Migrationstesten blev foretaget i henhold til betingelserne beskrevet i forordning 10/2011 om plastmaterialer og –genstande bestemt til kontakt med fødevarer. Denne forordning finder ikke anvendelse for fødevarerkontaktmaterialer af silikone, men kan anvendes som en rettesnor for materialer, der minder om plast. Der blev anvendt 95% ethanol som simulator, en temperatur på 100 °C og en eksponeringstid på 4 timer for muffinsformen og 0,5 timer for røreskeen. Da silikoneprodukterne er til gentagen brug, er migrationstesten gentaget tre gange, og det er resultatet fra den tredje test, der benyttes til estimering af migrationen. For muffinsformen viste migrationstesten, at migrationen af siloxaner var en faktor 40 lavere end indholdet bestemt med totalekstraktion, for røreskeen var reduktionen en faktor 850.

På baggrund af resultaterne fra disse migrationstest vurderes det, at migrationen af siloxaner fra de otte prøver, der overskrider aktionsgrænserne ved totalekstraktion i dette projekt, vil være under aktionsgrænserne.

Flere producenter af silikoneprodukter beskriver i deres generelle informationsmateriale, at produkterne hærdes ved en høj temperatur (fx 200 °C i 4 timer). Hærdningen udføres af hensyn til materialeegenskaber, men den reducerer også restindhold af letfordampelige reaktionsprodukter m.m. I den tyske anbefaling vedrørende silikoneprodukter til fødevarer ([BfR anbefaling XV](#)) må der maksimalt afgives 0.5% flygtige organiske forbindelser og 0.5% ekstraherbare stoffer. Dette krav skulle sikre, at silikoneprodukterne er blevet varmebehandlet, så et indhold af de mest flygtige siloxaner bliver reduceret.

Når der i projektets prøver er målt meget varierende indhold af siloxaner kunne årsagen være, at prøverne med de høje indhold ikke har været tilstrækkeligt varmebehandlede. Der er dog ikke fundet nogen umiddelbar sammenhæng mellem de målte indhold af siloxaner og den medfølgende dokumentation, der beskriver om produkterne fx overholder den tyske anbefaling.

KONKLUSION OG VURDERING

I alt 25 fødevarerkontaktmaterialer af silikone eller fødevarerkontaktmaterialer behandlet med silikone er blevet analyseret for indhold af siloxaner. Indholdet er blevet vurderet i forhold til aktionsgrænser foreslået af DTU Fødevarerinstitutionen. Der var udtaget 9 prøver af silikonebehandlet bage- og indpakkingspapir, og ingen af de prøver havde indhold over metodens detektionsgrænser. I 16 prøver af forskellige silikoneprodukter, bl.a. bageforme og flaskesutter, blev der, bortset fra én prøve, fundet indhold af siloxaner. I otte af prøverne overskred totalindholdet af siloxaner signifikant de anvendte aktionsgrænser, men under migrati-



onsbetingelserne vurderes indholdet til at være lavere end aktionsgrænserne. Alle analyserede prøver opfylder de gældende regler.

Der var ingen sammenhæng mellem materialetykkelsen af silikoneprodukterne og de fundne indhold af siloxaner.

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

Kontaktpersoner fra DTU Fødevareinstituttet: Tommy Licht Cederberg (tlce@food.dtu.dk) og Lisbeth Krüger Jensen (lkje@food.dtu.dk)

Sikkerhed, sundhed og vækst fra jord til bord



Bilag 1. Detektionsgrænser (LOD) og kvantifikationsgrænser (LOQ) i mg/kg fødevarer

Cykliske (D) og lineære (L) siloxaner	LOD	LOQ
Hexamethylcyclotrisiloxane (D3)	0.17	0.58
Octamethylcyclotetrasiloxane (D4)	0.056	0.19
Decamethylcyclopentasiloxane (D5)	0.026	0.088
Dodecamethylcyclohexasiloxane (D6)	0.007	0.025
Tetradecamethyl-cycloheptasiloxane (D7)	0.036	0.12
Hexadecamethyl-cyclooctasiloxane (D8)	0.036	0.12
Octadecamethyl-cyclononasiloxane (D9)	0.036	0.12
Eicosamethyl-cyclodecasiloxane (D10)	0.036	0.12
Docosamethyl-cycloundecasiloxane (D11)	0.036	0.12
Tetracosamethyl-cyclododecasiloxane (D12)	0.036	0.12
Hexacosamethyl-cyclotridecasiloxane (D13)	0.036	0.12
Octamethyltrisiloxane (L3)	0.10	0.35
Decamethyltetrasiloxane (L4)	0.009	0.030
Dodecamethylpentasiloxane (L5)	0.006	0.022
Tetradecamethyl-hexasiloxane (L6)	0.006	0.022
Hexadecamethyl-heptasiloxane (L7)	0.006	0.022
Octadecamethyl-octasiloxane (L8)	0.006	0.022
Eicosamethyl-nonasiloxane (L9)	0.006	0.022
Docosamethyl-decasiloxane (L10)	0.006	0.022
Tetracosamethyl-undecasiloxane (L11)	0.006	0.022
Hexacosamethyl-dodecasiloxane (L12)	0.006	0.022
Octacosamethyl-tridecasiloxane (L13)	0.006	0.022