

Epichlorhydrin og bisphenol A i mat-kontaktmaterialer af epoxylakeret metal og/eller af plast



Epichlorhydrin og Bisphenol A i mat- kontaktmaterialer af epoxylakeret metal og/eller af plast

Jens Højslev Petersen, Gitte Alsing Pedersen, Annie Foverskov og
Tommy Licht Cederberg

DTU Fødevareinstituttet
Afdeling for Fødevarekemi

Epichlorhydrin og Bisphenol A i mat-kontaktmaterialer af epoxylakeret metal og/eller af plast

1. udgave, september 2013

Copyright: DTU Fødevareinstituttet

Foto: Mattilsynet / DTU Fødevareinstituttet

ISBN: 978-87-92763-97-6

Rapporten findes i elektronisk form på adressen:

www.food.dtu.dk

Fødevareinstituttet

Danmarks Tekniske Universitet

Mørkhøj Bygade 19

2860 Søborg

Tlf.: +45 35 88 70 00

Fax +45 35 88 70 01

Forord

Denne undersøgelse blev planlagt i samarbejde med Julie Tesland Håland, Mattilsynet, seksjon omsetning til forbruger. Prøverne blev udtaget i Region Buskerud, Vestfold og Telemark (kontaktperson Signe Sem) og i Region Oslo, Akershus og Østfold (kontaktperson Hanne O Martinussen).

Analyserne blev udført og afrapporteret af DTU Fødevareinstituttet. Jens Højslev Petersen var koordinator og ansvarlig for FTIR-analyserne, mens Gitte Alsing Pedersen og Tommy Licht Cederberg var ansvarlig for henholdsvis bisphenol A og Epichlorhydrinanalyserne. Annie Foverskov stod for den praktiske gennemførelse af laboratoriearbejdet.

Projektets DTU DOC-nummer 12/07119 og Mattilsynets ePhotenr: 2012/209042

Søborg, April 2013

Navn Jens Højslev Petersen

Titel Seniorforsker

Indhold

Summary	5
1. Baggrund, formål og regler	6
1.1 Baggrund	6
1.2 Undersøgelsens formål	6
1.3 Regler	7
2. Metoder og resultater	7
2.1 Prøvematerialet	7
2.2 Strategi for analysearbejdet og analysemetoderne	7
2.3 Resultater	9
3. Konklusion og vurdering	9
Referencer	10
Bilag A Prøvedata for lakerede bægge, tuber og skruelåg	11
Bilag B Prøvedata for sutteflasker og tudkopper	13

Summary

Det er ikke længere tilladt af bruge bisphenol A baseret polycarbonatplast til fremstilling af tåteflasker. Mattilsynet udtog i vinteren 2012/2013 7 typer af sutteflasker som blev kontrolleret for om de indeholdt polycarbonatbaserede plastdele. I alt 28 enkeltdele blev kontrolleret ved infrarød spektrometri. Herudover blev 6 tutekopper, bestående af 38 enkeltdele, analyseret med samme teknik. Der blev ikke påvist bisphenol A baseret plast ved analyserne.

Dåser, bægre, tuber og skruelåg kan være lakeret på matkontaktsiden med epoxylakker fremstillet af monomererne epichlorhydrin og bisphenol A. Alle 50 enkeltdele fra disse prøver blev undersøgt ved infrarød spektrometri og 9 af prøverne viste tegn på at indeholde epoxylak. Disse prøver blev undersøgt ved en "worst case" ekstraktionstest hvor der kunne påvises små indhold af bisphenol A i ekstrakterne mens der ikke kunne påvises epichlorhydrin. De fundne indhold af Bisphenol A på fra 0,01 til 18,4 µg/kg "fødevare" var dog lang under den migrationsgrænse på 0,6 mg/kg fødevare, som er fastlagt i plastreglerne. Der blev derfor ikke foretaget egentlige migrationstest af prøverne.

1. Baggrund, formål og regler

1.1 Baggrund

Epichlorhydrin, 2-(chloromethyl)-oxirane, bruges som råmateriale (monomer) til fremstilling af bl.a. epoxylak. Hvis epoxylakken anvendes på steder, hvor den kan komme i kontakt med fødevarer kan rester af epichlorhydrin migrere over i fødevarer. Det gælder fx epoxylak på indersiden af konservesdåser og låg til glas. Da stoffet menes at være kræftfremkaldende og derved er stærkt sundhedsskadeligt, forudsættes det, at al epichlorhydrin indbygges i polymeren og den største tilladte restmængde af epichlorhydrin i et færdigt plast-fødevarekontaktmateriale er 1 mg/kg polymer (EU 10/2011). Epoxylakerede dåser, tuber og låg er ikke direkte dækket af denne grænseværdi, da det er et flerlagsmateriale, der ikke udelukkende består af plast, så en aktionsgrænse på 0,01 mg/kg fødevarer er blevet brugt i dette projekt.

Bisphenol A er ligeledes en monomer der anvendes til fremstilling af bl.a. fødevarekontaktmaterialer. Den bruges ved fremstilling af polycarbonat som er en hård, klar plasttype der har været brugt til sutteflasker (tåteflasker). Dette er ikke længere tilladt i EU og i henhold til de norske regler. Bisphenol A anses for at have hormonforstyrrende egenskaber og forbuddet skyldes at man ønsker at tage særlige hensyn til spædbørn og småbørn. I enkelte tilfælde har man også set at bisphenol A er blevet brugt som plastadditiv i andre plasttyper, hvorved migrationsgrænsen på 0,6 mg/kg fødevarer kan overskrides (Simoneau, 2012). I Norge og i EU må stoffet dog kun bruges som monomer.

Bisphenol A er, ligesom epichlorhydrin, en vigtig monomer der indgår i fremstillingen af mange epoxylakker. Disse lakker kan anvendes, dels til lakering af dåser, dels til lakering af skruelåg på fødevareremballager. Sidstnævnte anvendelse er naturligvis særlig kritisk når det gælder skruelåg til spædbørnsmad.

En klassisk emballage for hermetikk er den lakerede dåse af blik/stål og siden også lakerede dåser af aluminium. I de senere år er der kommet alternative emballagetyper på markedet bestående af tyndere alufolier eller plast, som kan være lakeret på fødevarekontaktsiden. Også tuber kan være aktuelle som hermetikk-emballager. En del af disse pakninger er rettet mod mindre børn og har et særligt højt overflade/volumen-forhold. Det er derfor af interesse at få kortlagt dette område.

1.2 Undersøgelsens formål

- At kontrollere om forbuddet mod brug af bisphenol A-baseret polycarbonat plast til fremstilling af tåteflasker overholdes
- At få kortlagt og kontrolleret forekomsten af stoffet epichlorhydrin i epoxylak på indersiden af konservesdåser og skruelåg til børnemad.
- At undersøge om der er sket migration af bisphenol A fra de ovennævnte dåser – enten til fødevarer simulatorer (ikke fyldte dåser) eller til selve fødevarer
- At undersøge om det er brugt bisphenol A-baseret polycarbonat plast til fremstilling af tutekopper.

Ved prøveudtagning/tilsyn bedes om virksomhedens overensstemmelseserklæringer (svars erklæringer).

1.3 Regler

FOR 1993-12-21 nr 1381: Forskrift om materialer og gjenstander i kontakt med næringsmidler (matkontaktforskriften). Matkontaktforskriften gjennomfører blant annet rammeforordning (EF) Nr. 1935/2004 af 27. oktober 2004 om materialer og genstande bestemt til kontakt med fødevarer og forordning (EU) nr. 10/2011 om plastmaterialer og gjenstander, som er bestemt å komme i kontakt med næringsmidler mv.

Det bemærkes, at der ikke er grænseværdier for epichlorhydrin i dåselak, men i forordning 10/2011 er grænseværdien (Qm) for epichlorhydrin fastsat til 1 mg/ kg polymer. Dette svare omtrent til grænseværdien på 0,01 mg/kg fødevarer/simulator, som er brugt som aktionsgrænse ved vurdering af projektets resultater.

For bisphenol A er der en specifik migrationsgrænse (SML) på 0,6 mg/kg fødevarer som følge af migration fra plast. Denne grænseværdi blev brugt som aktionsgrænse ved vurdering af migrationen fra dåser.

2. Metoder og resultater

2.1 Prøvematerialet

I projektet indgik i alt 34 prøver bestående af i alt 91 delprøver (tabel 1). Heraf var der 7 prøver af tåteflasker, 6 prøver tutekopper og 7 prøver af børnemad på glas, hvor skruelågene blev analyseret. Disse prøver blev udtaget hos importører og i detailbutikker.

Der indgik endvidere 7 bægre og dåser samt 7 tuber i projektet. Der blev primært udtaget tomme, ubrugte lakerede dåser, bokse eller tuber før de påfyldtes fødevarer. Udtagning skete fortrinvis hos producenter og importører af lakerede konservesdåser, samt hos fødevarerhverv, der producerer konserver.

Ved prøveudtagningen blev der i videst mulig omfang indsamlet oplysninger om, hvorvidt den anvendte lak i dåserne var en epoxy-lak (fx via sporbarhedsoplysninger).

I tilfælde hvor den samme lak anvendtes til flere forskellige dåser, blev der kun udtaget en dåse-type repræsenteret ved det største overflade-volumenforhold.

2.2 Strategi for analysearbejdet og analysemetoderne

I projektet blev der anvendt følgende strategi:

1. Indledende FTIR-screening af prøverne for tilstedeværelsen af polycarbonatplast eller bisphenol A/epichlorhydrin-baseret epoxy-lak
2. Positive polycarbonat-prøver analyseres for indhold af bisphenol A
3. Positive epoxy-lakerede prøver ekstraheres og analyseres for epichlorhydrin og bisphenol A
4. Hvor det er relevant udføres migrationstest og specifik undersøgelse af bisphenol A i simulator/fødevarer.

Der blev således brugt 3 forskellige analysemetoder hvoraf de 2 sidstnævnte er akkrediterede metoder. Principperne for metoderne var som følger

Metode FA429.1: Screening for bisphenol A baserede fødevarekontaktmaterialer. Der optages et infrarødt (FTIR) spektrum af Fødevarekontaktmaterialet ved gennemlysning eller med ATR-teknik. Spektre sammenlignes med et bibliotek af digitale spektre. Bølgetal forsøges tilordnet i det omfang de kan være relateret til brugen af bisphenol A- holdige udgangsmaterialer. Analysen giver ikke et kvantitativt resultat ligesom det kvalitative svar kun er indikativt.

Metode FA409.2: Bestemmelse af bisphenol A i fødevarer, vand og i fødevarsimulatorerne vegetabilsk olie og 50% ethanol samt i acetonitril ved væskekromatografi med massespektrometrisk detektion (LC-MS/MS). Den homogeniserede prøve eller fødevarsimulator tilsættes deuteriummærket standard. Fødevareprøver og fødevarsimulatorerne vegetabilsk olie udrystes med n-heptan og methanol/vand. Oprensning af det vandige methanol ekstrakt foretages ved solid phase extraction (SPE). Det oprensede prøveekstrakt, en vandprøve, fødevarsimulatorerne 50% ethanol eller et acetonitril ekstrakt analyseres for indhold af bisphenol A med LC-MS/MS ved elektropray ionisering i negativ mode.

Metode FA442.1 Epichlorhydrin i plast ved gaskromatografi med massespektrometrisk detektion (GC-MS). Passende stykker af fødevarekontaktmaterialet (lakerede dåser eller polymer) udklippes og ekstraheres med acetonitril. Alternativt kan ekstraktionen udføres ved at fylde acetonitril direkte i fx en dåse. Ekstraktet analyseres med GC/MS under anvendelse af elektron ionisering (EI). Der anvendes ekstern kalibrering.

De kemiske analyser på ekstrakter af lakker udføres ved neddykning af prøveemnet i acetonitril. De opnåede resultater er derfor "worst case". Overholder materialet grænserne ved en sådan test vil resultatet af en migrationstest altid være lavere.

Oversigt over de gennemførte analyser, svarende til den planlagte teststrategi, fremgår af tabel 1 nedenfor.

Tabel 1: Antal prøver, delprøver samt fordelingen af analyser på de anvendte analysemetoder

Prøvetype	Antal prøvenumre	Antal delprøver	FTIR (FA429)	BPA (FA409)	Epichlorhydrin (FA442)
dåser, bægge	7	10	20	2	2
tuber	7	8	16	4	4
skruelåg	7	7	14	3	3
sutteflasker	7	28	28		
tudkopper	6	38	38		
i alt	34	91	116	9	9

2.3 Resultater

De detaljerede prøveoplysninger og resultater af analyserne fremgår af Bilag 1 og Bilag 2. Resultaterne kan sammenfattes som følger:

Alle prøver blev undersøgt kvalitativt ved FTIR for at konstatere om der var brugt bisphenol A.

Prøver af plast: I kategorierne "sutteflasker og tudkopper" blev der ikke set tegn på tilstedeværelsen af polycarbonat, polysulfon eller andre hårde plasttyper hvor BPA bruges som monomer. Der blev heller ikke fundet andre hårde plasttyper (for eksempel polyamid) som kunne mistænkes for at indeholde bisphenol A anvendt som additiv. Langt de fleste hårde enkeltdele var fremstillet af polypropylen eller af andre polyolefiner. Herudover var der blødere dele fremstillet af blød silikone og termoplastiske elastomere (TPE).

Lakerede prøver: I kategorien lakerede prøver (bægre, tuber og låg) blev der fundet i alt 9 prøver, hvor FTIR spektrene enten indikerede at der var tale om en BPA/Epichlorhydrin-holdig epoxylak eller at der var indikationer på tilstedeværelse af BPA. Ekstrakter af 3 ud af 7 skruelåg til børnemad indeholdt meget lave indhold af BPA under $0,3 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ (beregnet ud fra den samlede overflade af låg og beholder) eller $0,2 \mu\text{g}/\text{kg}$ (beregnet ud fra det faktiske indhold i beholderen). Ekstrakter af de øvrige analyserede prøver indeholdt BPA svarende til 2-18 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (fødevarer). Disse fund skal sammenlignes med den langt højere migrationsgrænse for BPA på 600 $\mu\text{g}/\text{kg}$ i reguleringen. Der blev ikke fundet epichlorhydrin i prøverne over detektionsgrænsen på $0,08 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ (svarende til $0,5 \mu\text{g}/\text{kg}$ fødevarer).

3. Konklusion og vurdering

Der blev ikke fundet overskridelser af gældende regler for tilstedeværelse og migration af bisphenol A og epichlorhydrin ved disse undersøgelser.

Der blev ikke anvendt bisphenol A baseret plast til de testede sutteflasker og tudkopper.

Referencer

Simoneau C, Van den Eede L. and Valzacchia S., (2012): Identification and quantification of the migration of chemicals from plastic baby bottles used as substitutes for polycarbonate, Food Additives & Contaminants Part A, 29, s 469-480.

Bilag A Prøvedata for lakerede bægge, tuber og skruelåg

Prøvetype	DTU prøvenr. K12-	Tilsynssted	Udtaget af Mattilsynets distriktskontoret i	Oprindelse	Mattilsynets prøvemærkning	Handelsnavn	Delprøver som er analyseret separat	Tegn på BPA-/Epichlorhydrin-baseret lak? (FA 429) *)	Sandsynlig polymertyper/bemærkning	Bisphenol A (FA409)	Epichlorhydrin (FA442) **)
lakerede bægge	1054	Nortura SA, Norge	Vestfold	Tyskland	11112024361	Aluminiumsbæger, stort	bæger	nej	PE-PP copolymer		
	1055	Nortura SA, Norge	Vestfold	Tyskland	11112024366	Aluminiumsbæger, lille	bæger	nej	PE-PP copolymer		
	1091	Mills AS, Norge	Drammen		Prøve 1	Aluminiumsbæger	Bæger	nej			
	1092	Mills AS, Norge	Drammen		Prøve 2	Aluminiumsbæger	Bæger	nej			
	1093	Aass Bryggeri, Norge	Drammen			Dåse med Juleøl	Dåse	ja		3.3 µg/kg	i.p.
							Låg	ja		2 µg/kg	i.p.
	1059	Stabburet AS, Norge	Ytre Østfold	Danmark	2012/225313 - Nr.2	100 g boks leverpostej	Bæger	nej	Polyester coating		
							Låg	nej			
	1060	Stabburet AS, Norge	Ytre Østfold	Tyskland	2012/225313 - Nr.1	Portionsbæger postej 22g	Bæger	nej	PVC baseret lak		
						Låg	nej	PVC baseret lak			
tuber	1056	Norway Pack, Norge	Vestfold	Norge	11112024341	Tube, 250 ml	tube	nej	PO		
	1057	Norway Pack, Norge	Vestfold	Norge	11112024347	Tube, 20 ml	tube	nej	PE		
	1058	Mills DA, Frederikstad, Norge	Ytre Østfold	Finland	Ingen	Tuber til citron- og hvitløksmajones	2 tuber	ja		10 µg/kg	i.p.
	1063	Jensen og Co, Norge	Romerike	Italien	91112025329	Klemmepose	Tube	nej	PE		
							Evt Dyse?	nej	PE		
	1129	Mills, Sofienberget 19, Oslo	Oslo	Schweiz	1-10	Mills Kaviar	tube	ja		7.5 µg/kg	i.p.
	1130	Mills, Sofienberget 19, Oslo	Oslo	Finland	1-10	Mills, ekte remulade	tube	ja		13.2 µg/kg	i.p.
	1131	Mills, Sofienberget 19, Oslo	Oslo	Finland	1-10	Mills, Kaviar mix	tube	ja		18.4 µg/kg	i.p.
1124	COOP OBS Løren, Lørenveien 63, Oslo	Oslo	Spanien	11-20	Småfolk, børnemad. Kjøttkaker i brun saus	Låg	ja?		0.04 µg/dm ²	i.p.	

Prøvetype	DTU prøvenr. K12-	Tilsynssted	Udtaget af Mattilsynets distriktskontoret i	Oprindelse	Mattilsynets prøvemærkning	Handelsnavn	Delprøver som er analyseret separat	Tegn på BPA-/Epichlorhydrin-baseret lak? (FA 429) *)	Sandsynlig polymertyper/bemærkning	Bisphenol A (FA409)	Epichlorhydrin (FA442) **)
låg til børnemad	1125	Meny Bjølsen, Moldegata 1, Oslo	Oslo	Tyskland	21-30	Hipp, Potet, mais og kalkun. Øko	Låg	ja?		0.01 µg/dm ²	i.p.
	1126	COOP OBS Løren, Lørenveien 63, Oslo	Oslo	Spanien	1-10	Småfolk, blåbær	Låg	nej			
	1127	Ultra Bryn, Østensjøveien 79, Oslo	Oslo	Tyskland	61-70	Nestle, drikk fersken og eple	Låg	nej			
	1128	ICA 8356 Linderud Senter	Oslo	Finland	41-50	Nestle, Grønnsakspuré med rotfrukter	Låg	ja?		0.29 µg/dm ²	i.p.
	1133	Ultra Bryn, Østensjøveien 79, Oslo	Oslo	Polen	51-60	Min første gulrotpuré, 4 mnd	Låg	nej			
	1134	Meny Bjølsen, Moldegata 1, Oslo	Oslo	Tyskland	31-40	Hipp, pappas grønnsaks- og ørret favorit, 8mnd, økologisk	Låg	nej			

*) Ved FTIR- analyserne analyseres dels overfladen, dels en blanding af alle lak-lag

**) i.p.: Detektionsgrænsen for epichlorhydrin er 0,08 µg/dm² svarende til 0,5 µg/kg fødevarer ved antagelse af, at der ved emballering bruges et overfladeareal på 6 dm² per kg fødevarer.

Bilag B Prøvedata for sutteflasker og tudkopper

Prøve- type	DTU prø- venr K12	Tilsynssted	Udtaget af Mattilsynets distriktskon- toret i	Oprindelse	Mattilsynets prøve- mærkning	Handelsnavn	Prøven bestod af fig. delprøve som er analyseret sepa- rat, endvidere angives et bud på polymertype for evt. bløde dele	Anvendte polymertyper til hård plast
Suttefla- ske	K12- 1014	Rema Distribunal, Vinterbro, Norge	Indre Østfold og Follo		12/217306 (prøve 1)	Sutteflaske	Flaske, omløber, dækplade, hætte	PP
	K12- 1015	Rema Distribunal, Vinterbro, Norge	Indre Østfold og Follo	Østrig	12/217395 (prøve 2)	Sutteflaske	Flaske, omløber, ventil, hætte, håndtag	PP
	K12- 1087	Babyshop AS, Norge	Drammen	USA	1A, 1B, 1C, 1D, 1E	Sutteflaske	blå og brun flaskedel, omløber, dækplade, hætte	PO
	K12- 1088	Babyshop AS, Norge	Drammen	Kina	2A, 2B, 2C, 2D, 2E	Sutteflaske	Flaske, omløber, hætte	PO
	K12- 1089	Babyshop AS, Norge	Drammen		3A, 3B, 3C, 3D, 3E	Sutteflaske	Flaske, omløber, dækplade, hætte	PO
	K12- 1090	Babyshop AS, Norge	Drammen	England	4A, 4B, 4C, 4D, 4E	Sutteflaske	Flaske, omløber, hætte	PO
Tudkop	K12- 1132	Boots apotek Storo 287, Vitaminveien 7- 9, Oslo	Oslo		71-75	Baby wide neck feeding bottles	Flaske, omløber, dækplade, hætte	PO
	K13- 0096	Coop Obs, Norge	Vestfold	Sverige (?)	-	Tutekopp	Kop, låg, indlæg i låg, hætte	PE-PP copolymer
	K13- 0124	Apotek 1 Askim	Indre Østfold og Follo	England	1	Tomme Tippee Explora Tutekopp	Kop, 4 låg-dele (heraf 1 i silicone), suttedel og yderdel på kop (begge TPE?)	PE og PE-PP copolymer
	K13- 0125	Boots Apotek Askim	Indre Østfold og Follo	Kina	2	Boots Baby trainer Cup	Kop, 4 låg-dele (heraf 1 silicone og 1 PTFE), suttedel (TPE?), håndtag	PE-PP copolymer
	K13- 0126	Vitusapotek Mysen	Indre Østfold og Follo	England	3	Avent Tutekopp	Kop, 3 låg-dele (heraf 1 i silicone), omløber, latex(?) sut- tedel, håndtag	PE-PP copolymer
	K13- 0130	Asko Drammen AS, Lier, Norge	Drammen	Kina	1	Avent drikkekopp, 18 m+, 340 ml	Kop, 2 låg-dele, omløber, sugerør, siliconedel til sugerør	PE og PE-PP copolymer
	K13- 0131	Asko Drammen AS, Lier, Norge	Drammen	Østrig	1	MAM Learn to drink cup, 6mnd+, 190 ml	Kop, låg, omløber, suttedel, siliconedel	PE-PP copolymer

Fødevareinstituttet
Danmarks Tekniske Universitet
Mørkhøj Bygade 19
DK - 2860 Søborg

T: 35 88 70 00
F: 35 88 70 01
www.food.dtu.dk

ISBN: 978-87-92763-97-6