

Fødevareemballager af trykt papir og pap

Udvikling og validering af analysekoncept



Fødevareemballager af trykt papir og pap

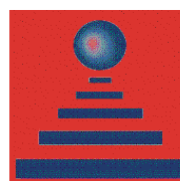
Udvikling og validering af analysekoncept

Jens Højslev Petersen, Lisbeth Krüger Jensen, Henrik T. Jespersen, Frank Sørensen og

Kjeld Schaumburg

Juli 2013

DTU Fødevareinstituttet



CISMI

Fødevareemballager af trykt papir og pap

Udvikling og validering af analysekoncept

1. udgave, oktober 2013

Copyright: DTU Fødevareinstituttet

ISBN: 978-87-92763-82-2

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

Indhold

Summary.....	6
1. Sammenfatning	8
2. Baggrund.....	9
2.1 Trykkeriernes situation	10
2.2 Kunder og kundekrav	11
3. Regler og vejledninger for trykfarver og for fødevarerkontaktmaterialer (FKM) af pap og papir	13
3.1 Rammeforordningen.....	13
3.2 Forordning om god fremstillingsmæssig praksis (GMP-forordningen)	14
3.3 Plastforordningen og regler om flerlagsmaterialer	19
3.4 Andre regler og vejledninger af relevans for papir og papemballage	19
3.5 Guidelines om trykfarver – check-lister til industri, handel og fødevarerkontrol fra Nordisk ministerråd, FVST og erhvervsorganisationer.	20
3.6 Brug et hierarki af testmetoder.....	21
4. Materialer og stofgrupper der indgår ved fremstilling af tryksager	24
4.1 Substratet/underlaget af pap og papir.....	24
4.2 Lime.....	28
4.3 Eksempler på pap med en funktionel barriere på fødevarerkontaktsiden.....	29
4.4 Trykmetoder og trykfarverne med hjælpestoffer	32
5. Metoder og udstyr anvendt i projektet	39
5.1 Prøveudtagning, håndtering og opbevaring	39
5.2 Ekstraktionsmetoder.....	40
5.3 Bestemmelse af trykfarvekomponenter mv.....	41
5.4 Udførelse af migrationstest	42
6. Validering af analysemetoder til ekstraktion og migrationstest	44
6.1 Forventninger til analysemetodernes ydeevne	44
6.2 Metoder til ekstraktion af pap med henholdsvis ethanol og SCCO ₂	45
6.3 Metoder til ekstraktion af eksponeret Tenax-fødevarer simulator med ethanol og SCCO ₂	47
6.4 Anbefalinger om valg af analysemetode	48
7. Karakterisering af tryksagerne og koncentrationsberegninger	49
7.2 Analyser af de anvendte typer af pap (uden tryk)	52
7.3 Analyser og migrationstest af tryksager	55
8. Diskussion af resultater af eksperimentelt arbejde.....	67
8.1 Valget af pap-kvaliteter og tryksager.....	67
8.2 Ekstraktion, migrationstest og slutbestemmelse	67

8.3	Kendte og ukendte stoffer i tryksagerne	68
9.	Anbefalinger fra projektgruppen	70
10.	Referencer:.....	73
	Tak til.....	78
Bilag A	Afsnittet: Materialer og metoder anvendt i projektet (med detaljer).....	79
Bilag B	Optimering af ekstraktionstider ved superkritisk ekstraktion	88
Bilag C	Afsnittet validering af metoder (med detaljer)	92
Bilag D	Afsnittet resultater og diskussion af udførte analyser (med detaljer)	99

Summary

In this project a concept for analysis has been developed that can convey information to printers about the potential risk for migration of harmful compounds from printed material into food products. The work has included “worst case” extractions of the printed material as well as migration tests with the food simulant for dry foodstuff. The food simulant is an absorbing polymer, Tenax, which efficiently absorbs compounds that are released from the printed materials via the gas-phase. The analytical methods have been validated and compared based on results of extractions performed directly on the printed materials and on Tenax. The extraction process has been performed with ethanol and with supercritical CO₂. In all cases the final determination of migrating species has been done using gas chromatography and mass spectrometry (GC-MS). With the current instrumentation it was possible in some cases to detect known compounds in concentrations corresponding to 10 µg/kg food. The limit for detection of unknown compounds is unfortunately somewhat higher.

Because of several recent food scandals caused by migration of substances from printing inks, it is a requirement from consumers, food producers and authorities to the printers of paper and cardboard to deliver products of high and well documented quality.

The report contains a short summary of the European regulations and of relevant guidelines from national authorities and professional associations. The importance of that printers are working according to good manufacturing practice (GMP) is underlined. The report outlines how this can be implemented in practice. It was found necessary to include a summary of the printing techniques most used for printing on paper and cardboard. Similarly the most important raw materials have been surveyed, ranging from the various qualities and origins of fibers to the printing inks and wetting solutions used in the printing processes.

In the project we have validated analytical methods applicable for the extraction of the printed materials as well as migration tests using Tenax. The latter tests are valid for simulation of migration into dry food products. We have compared extractions performed on cardboard and on Tenax using ethanol or supercritical CO₂ as extractants. In all cases the identification of migrating substances has been performed using GC-MS. Applying the available instrumentation it was in some cases possible to detect the presence of known compounds in concentrations corresponding to 10 µg/kg in the foodstuff. This is the “default” migration limit found for non-evaluated substances in current Swiss legislation. For non-identified compounds the screening sensitivity corresponds to a somewhat higher level.

The producers of printing inks and lacquers have limited interest in declaring the presence of potentially harmful ingredients in their products. This complicates the task for printers when documenting that the final printed materials are complying with legislation. It would accordingly be desirable to have access to a general chemical method of analysis which would ensure the print is compliant. Unfortunately no single method exist that can ensure that the 6000 compounds listed in the Swiss legislation on printing inks are present only at acceptable levels, not to mention the numerous compounds outside the list.

In the analysis performed during the project we discovered several problematic cases. As an example it was found that the use of hybrid printing inks resulted in migration of two photoinitiators at an excessive level. The printer has as a consequence decided to phase out these inks from their productions. The project is primarily concerned with printing inks but the materials printed on, are also of significance. In this context it should be stressed that paper and card-

board constitutes a highly diversified material since the demand for recycling creates a complex situation where uniformity of materials cannot be assumed.

A series of recommendations to the printers are summarized in chapter 9. They concern GMP, choice of paperboard and inks and the analytical strategy to be used to ensure compliance with regulation.

1. Sammenfatning

Der er i dette projekt udviklet et analysekoncept der kan anvendes som et led i trykkeriernes vurdering af om fødevareremballager af trykt pap og papir lever op til lovgivningens krav. Der er arbejdet med vurderinger baseret på såvel "worst-case" ekstraktion af de trykte materialer som på migrationstest foretaget med fødevarerenssimulatoren for tørre fødevarer. Fødevarerenssimulatoren er en adsorbent (polymeren Tenax) som effektivt optager stoffer der via gasfasen afgives fra tryksagen. Der er valideret og sammenlignet analysemetoder baseret på ekstraktioner af både tryksagerne og Tenax med henholdsvis ethanol og superkritisk kuldioxid. I alle tilfælde er slutbestemmelsen sket ved gaskromatografi med massespektrometrisk detektion (GC-MS). Med det anvendte udstyr kunne vi i nogle tilfælde detektere kendte stoffer i koncentrationer svarende til 10 µg/kg fødevarer. Følsomheden i en screeningsanalyse for ukendte stoffer ligger desværre en del højere.

På baggrund af flere fødevarerenskandaler de senere år, stilles der fra forbrugere, fødevarerproducenter og myndighederne stadig større krav til trykkerier af emballager af pap og papir om at levere produkter af høj og dokumenteret kvalitet. I rapporten gennemgås derfor summarisk de gældende europæiske regler på området som trykkerierne skal leve op til og der henvises til relevante vejledninger fra myndigheder og brancheforeninger. Det er væsentligt at trykkerierne arbejder efter god fremstillingsmæssig praksis (GMP) og det beskrives hvordan dette kan organiseres. Ved fremstillingen af en tryksag indgår mange processer, materialer og kemikalier. Det er derfor fundet nødvendigt at give en oversigt over de forskellige trykteknikker som er relevante for pap og papir ligesom råvarerne, fra forskellige papkvaliteter over trykfarverne til det fugtevand som indgår i produktionen af en tryksag bliver gennemgået.

Som et led i trykkeriernes GMP vil det være naturligt at indsamle informationer om råvarens eventuelle indhold af sundhedsskadelige stoffer. Trykfarve- og lakproducenternes manglende vilje til at oplyse om deres produkters sammensætning vanskeliggør desværre trykkeriernes opgave med at dokumentere, at den færdige emballage er i overensstemmelse med lovgivningen. Det ville derfor være ønskeligt, at man havde en generel kemisk analysemetode som kunne sikre at en tryksag er i orden. Men der findes desværre ikke en metode der kan sikre at bare migrationsgrænserne bliver overholdt for de mere end 6000 stoffer, der eksempelvis står opført i den svejtsiske lovgivning om trykfarver. Men jo mere trykkerierne ved om råvarens sammensætning, jo simple metoder kan man bruge til at dokumentere overensstemmelse med reglerne.

Ved analyse af en række tryksager gennem projektforsøget fandt vi flere problematiske forhold. Eksempelvis førte anvendelsen af de såkaldt UV-hybrid-farver til en for høj migration af to foto-initiatorer. Trykkeriet har derfor valgt at lade disse farver udgå af sortimentet. Selv om projektet handlede om trykfarver er kvaliteten af materialet der trykkes på meget væsentligt for slutproduktet. Det skal derfor nævnes at pap og papir ofte fremstilles helt eller delvis af genbrugsfibre som potentielt indeholder forureninger der kan give anledning til forurening af fødevarerne.

I afsnit 9 opsummeres en samling anbefalinger til trykkerierne om GMP, valg af egnet pap og trykfarver og en strategi for arbejdet med analytisk at sikre overensstemmelse med reglerne.

2. Baggrund

Indenfor de seneste årtier har der været flere fødevareskandaler som udspringer af, at de materialer vi i stadig større omfang bruger til emballering af vore fødevarer, har givet anledning til forurening af fødevarerne. Siden 1990 har man i EU arbejdet sig frem til et fælles detaljeret regelsæt for hvilke enkeltstoffer der må indgå i og migrere fra materialer som plast, cellofan og keramik. Mange af de problemer der har været med denne type fødevarekontaktmaterialer er nu forholdsvis lette at håndtere i industrien og hos myndighederne, da der er fastsat migrationsgrænser som man kan sammenligne kontrolresultaterne med. Og der findes testmetoder som alle parter er enige om fungerer pålideligt.

Men andre materialer er kun dækket via meget generelle EU regler og i få tilfælde af nationale regelsæt, fx i Tyskland, Holland, Svejt og Frankrig. Der kan nævnes en række aktuelle eksempler på "fødevareskandaler" med relation til emballager af papir, pap indeholdende trykfarver:

Isopropylthioxanthon (ITX) fundet i modermælkserstatning (Sun, 2007, Rotenbacher 2006)

- Methylbenzophenon fundet i Müsli og efter meddelelser i EU Kommissionens "Rapid Alert" system trukket tilbage fra detailbutikker i flere Europæiske lande.
- Mineralske hydrocarboner fundet i diverse tørre fødevarer emballeret i gen-brugspap (Grob, 2010)
- Phthalater fundet i pizzaer emballeret i genbrugspap (Brauer, 2008)

Methylbenzophenon og ITX er begge komponenter stammende fra UV-hærdende trykfarver eller lakker. Sager som disse blev den direkte årsag til at det i EU forordningen om god fremstillingsmæssig praksis (GMP) fra 2006 bestemmes, at "for trykfarver, der anvendes på den side af et materiale eller en genstand, som ikke er bestemt til kontakt med fødevarer, bør god fremstillingspraksis sikre, at der ikke afgives stoffer til fødevareren via migration gennem materialet eller ved direkte afsmitning. Afsmitning fra genbrugspap af phthalater og mineralske hydrocarboner skyldes indhold af stofferne i papet, i disse tilfælde som funktion af at tidligere anvendte trykfarver og lakker har indeholdt disse stoffer

Der eksisterer kun i begrænset omfang standardiserede metoder for migrationstest af pap og papir. De migrationsmetoder fra den europæiske standardiseringsorganisation (CEN) der anvendes, er som udgangspunkt udviklet til plastemballage (CEN EN 1186 og EN 13130) eller til flerlagsmaterialer, hvor der er et lag af plast lamineret på fødevarekontaktsiden af papet (DS/CEN/TS 14234). Der tages dog ikke her højde for en række af de problemstillinger der kan henføres til kvældning af pap og papir. I de senere år er der dog foregået et betydeligt standardiseringsarbejde indenfor CEN (CEN/TC 172). De fleste af standarderne omhandler mekaniske og organoleptiske test, men der er dog også procedurer for ekstraktion af en række forureninger i papir og pap. Det gælder således standarder for fremstilling af solvent og vand-ekstrakter, farvefasthed og en (lidt forældet) test hvor Tenax anvendes som fødevarer simulator (CEN, 2004). Brancheforeningen for europæiske trykfarveproducenter, European Printing Ink Association (EuPIA), har udsendt en række dokumenter som beskriver forholdene for tryk-farveproducenter

i Europa specielt med hensyn til trykning af FKM. Blandt dokumenterne er en guideline for trykfarveproducenterne bla. om krav til vurdering af de stoffer som anvendes i trykfarver, dokumentation og udførelse af migrationstest (EuPIA, 2012 a og b).

Konsekvenserne af GMP forordningen var skærpede krav til dokumentationen for at den fremstillede emballage ikke giver anledning til en sundhedsskadelig migration, forringelse af fødevarens egenskaber eller afsmitning fra tryksagen. Registrerede emballage-virksomheder skal således udarbejde og følge et kvalitetssikrings-program, hvor egenkontrol er et væsentligt element i kvalitetssikringen. Dokumentationen skal omfatte alle materialer fra råvarer til færdigvarer. I denne forbindelse kan dokumentationen enten foreligge som kendskab til de indgående materialer på receptniveau eller også vil der være behov for analyser. I praksis vil emballageproducenter normalt ikke have adgang til hverken generiske eller komplette receptoplysninger.

Idéen med dette projekt var at lave en vejledning om hvilke regler der gælder for tryksager og give en oversigt over de stofgrupper som man arbejder med i branchen. Herudover afprøves ydeevnen for og brugen af de hurtige screeningsmetoder til "worst case" ekstraktion og til vurdering af maximal potentiel migration samt til de mere realistiske migrationstest for tørre fødevarer. I projektet har der været lejlighed til at afprøve metoderne på relevante prøvematerialer, der kom lige fra trykkeriet. Undervejs er der også udført mere fundamentalt forskningspræget arbejde om de faktorer som påvirker migrationens størrelse. Håbet er at emballagevirksomheder kan bruge resultaterne fra sådanne tests præventivt til dialogen med deres leverandører og kunder og dermed øge fødevarerens sikkerhed gennem deres design, valg af materialer og produktionsmetoder til trykte emballager. Dette kan forhåbentlig bidrage til at forebygge fremtidige fødevarer-skandaler og dårlige avisomtaler.

2.1 Trykkeriernes situation

I dette projekt har Mammens A/S deltaget som en typisk, dansk leverandør af papemballage til fødevarerindustrien. Generelt er kravene til dokumentation for denne branche vokset i de senere år. Derfor har vi bedt Mammens om at beskrive situationen indenfor området ud fra deres erfaring. Dette er refereret nedenfor.

Fra kunderne i fødevarerindustrien er trykkerierne i de senere år blevet mødt med større krav til dokumentation i forhold til fødevarerens sikkerhed, herunder overensstemmelses erklæringer i henhold til gældende lovgivning. Siden 2010 har danske producenter og importører af alle typer fødevarerkontaktmaterialer skullet registreres i Fødevarerstyrelsen og har i den forbindelse skullet etablere en plan for virksomhedens egenkontrol (Bekendtgørelse nr. 471 af 2011 om fødevarerkontaktmaterialer). For tryksager på pap mv. indeholder bekendtgørelsens bilag 3 følgende krav: "Den skriftlige overensstemmelseserklæring skal gøre det let at identificere de materialer og genstande eller stoffer, for hvilke den udstedes, og skal fornys, når væsentlige ændringer i produktionen forårsager forandringer af migrationen, eller når der foreligger nye videnskabelige data." Endvidere hedder det at " For så vidt angår disse fødevarerkontaktmaterialer fremskaffer virksomhedslederen tillige efter anmodning relevant baggrunds-dokumentation for, at materialerne og genstandene samt stofferne bestemt til fremstilling af sådanne fødevarerkontaktmaterialer opfylder kravene i denne bekendtgørelse, til rådighed for kontrolmyndighederne. Denne dokumentation kan indeholde testbetingelser og testresultaterne, beregningerne, andre oplys-

ninger og beviser for sikkerheden eller oplysninger, der viser, at kravene er opfyldt. Denne baggrundsdokumentation stilles til rådighed for myndighederne.”

Trykkeriernes kvalitetsstyringsystem skal være baseret på god fremstillingsmæssig praksis (GMP) der skal sikre, at arbejdsmetoder og rutiner er systematiseret i forhold til sikring af ensartet kvalitet og produktion. I systemet skal også indgå indsamling af overensstemmelseserklæringer på de enkelte elementer i en emballage (karton, trykfarve, lak og lim m.v.). Det er ikke altid tilstrækkeligt for kunderne og fødevarerensikkerheden at der foreligger migrationsanalyser af selve råvarerne udarbejdet af leverandørerne. I nogle tilfælde er analyser på den færdige emballage nødvendig, da fx trykfarver og lakker er reaktive systemer, som man skal være sikker på reagerer korrekt. Enkelte (men bestemt ikke alle) receptoplysninger vil foreligge i de obligatoriske sikkerhedsdatablade da disse kun oplyser om de stoffer der er klassificerede og som findes i koncentrationer over 0,1% (hvis det er CMR-stoffer) eller 1% (øvrige klassificerede stoffer) (Arbejdstilsynet, 2003).

På grund af bl.a. større fokus på fødevarerensikkerhed også i forhold til primær emballage, herunder skærpede krav fra bl.a. EU, kan emballageproducenterne ikke længere ”nøjes” med at erklære overensstemmelse med rammeforordningen for fødevarekontaktmaterialer (EF 1935/2004). Specielt har fokus på migration af visse trykfarveingredienser, givet anledning til særlige bestemmelser herom i GMP- forordningen (EF 2023/2006).

Producenterne af primær emballage, søger til stadighed at finde nye og bedre hjælpe-materialer til produktionen, herunder bl.a. low- eller non-migration trykfarver og lakker. Generelt opleves dog en vis forvirring omkring hvilke stoffer, der skal undersøges for, om hvilke migrationsgrænser der gælder og ikke mindst om hvilke metoder der skal benyttes for at måle migrationen. Det har derfor været en spændende proces, at være deltager i projekt der netop har til formål at udvikle og validere et analysekoncept for trykt fødevareemballage af pap og papir (TEPP).

2.2 Kunder og kundekrav

Trykkerier er convertere som køber (ofte forarbejdede) råvarer og forædler dem til et brugsklart fødevarekontaktmateriale.

Trykkeriernes kunder er typisk fødevarerindustrien som af deres underleverandører ofte forlanger at produktionen foregår under relevante certificerings ordninger (f.eks British Retail Consortium -global standards (BRC) eller Internationally Featured Standards (IFS)), der sikrer at man følger god fremstillingsmæssig praksis (GMP) - fx for hygiejne. De større fødevarerproducenter forlanger også i stigende grad af emballageproducenter og trykkerier at der fremlægges dokumentation af god kvalitet og for at migrations-grænser mv. overholdes. Dette kan godt være lidt kompliceret da et emballagemateriale består af mange forskellige lag: pap, forskellige lag trykfarve, lime, lakker mv. I uheldige tilfælde kan migrationsgrænsen af et stof måske overskrides, fordi det findes i flere af de førnævnte elementer eller i et lag som ikke er beregnet til kontakt med fødevaren. I nogle tilfælde kan trykkeriet på basis af oplysninger fra sine leverandører beregne sig frem til at den færdige emballage overholder reglerne - i andre tilfælde må man gennemføre migrationsanalyser. Det er faktisk i dag mere reglen end undtagelsen, at kunderne forlanger resultater af en total migrationstest fra emballagevirksomheden.

Fødevareindustrien/kunderne vil kunne bidrage væsentlig til fødevarer sikkerheden, hvis det allerede i designfasen af fødevareemballagen sikres at risikoen for afsmitning og migration minimeres. Dette kræver at trykkeriet ved hvilke varer fødevarevirksomheden ønsker at emballere og ved hvilke betingelser fødevaren vil blive opbevaret under så længe der er kontakt med emballagen. Det er trykkeriets opgave at beskrive det relevante anvendelsesområde for det færdige emballagemateriale i deres overensstemmelseserklæringer.

3. Regler og vejledninger for trykfarver og for fødevarekontaktmaterialer (FKM) af pap og papir

Både trykfarver, pap og papir er dækket af rammeforordningen for fødevarekontaktmaterialer (FKM) (EU forordning no. 1935/2004) samt forordning om god fremstillingsmæssig praksis (EU forordning 2023/2006). Hvis der er tale om aktive eller intelligente FKM gælder endvidere forordning no. 450/2009. Som allerede nævnt i afsnit 2.1 skal danske producenter og importører af alle typer fødevarekontaktmaterialer registreres i Fødevestyrelsen og har i den forbindelse skullet etablere en plan for virksomhedens egenkontrol (Bekendtgørelse nr 822 af 26/06/2013). I bekendtgørelsen stilles der også krav om en skriftlig overensstemmelseserklæring og der findes en særlig bestemmelse om at Bisphenol A og alle de forbindelser stoffet indgår i, ikke må anvendes i FKM specielt rettet mod 0-3 årige. Reglerne på området opdateres jævnligt så man bør checke retsinformation.dk for at få gældende udgave af de danske regler og http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/foodcontact/legisl_list_en.htm for at få EU reglerne.

3.1 Rammeforordningen

Helt overordnet bestemmes det i artikel 3 at FKM, herunder aktive og intelligente FKM, skal fremstilles i overensstemmelse med god fremstillingspraksis, således at de under normale eller forudsigelige anvendelsesforhold ikke afgiver bestanddele til fødevarer i mængder, der kan:

- a) frembyde en fare for menneskers sundhed,
- b) forårsage en uacceptabel ændring af fødevarernes sammensætning eller
- c) forårsage en forringelse af fødevarernes organoleptiske egenskaber.

Om mærkning af FKM der ved markedsføringen endnu ikke er i kontakt med fødevarer, anføres det at de skal ledsages af:

- a) angivelsen »til kontakt med fødevarer« eller en særlig angivelse af anvendelsesformål såsom kaffemaskine, vinflaske, suppeske eller et glas-gaffel symbol (forordningens bilag II)
- b) om nødvendigt særlige anvisninger, der skal overholdes, for at de pågældende materialer og genstande kan anvendes sikkert og korrekt
- c) navn eller firmanavn og i begge tilfælde adresse eller vedtægtsmæssigt hjemsted for fabrikanten, forarbejdningsvirksomheden eller den markedsføringsansvarlige forhandler etableret i EU
- d) passende mærkning eller identifikation, så de pågældende materialer og genstande kan spores.

Om sporbarheden af FKM anføres det,

1. at den skal sikres i alle led for at lette kontrol, tilbagekaldelse af mangelfulde

produkter, forbrugeroplysning og placering af ansvar:

2. Under behørig hensyntagen til den teknologiske gennemførlighed indfører virksomhedslederne systemer og procedurer, der gør det muligt at identificere, fra hvilke og til hvilke virksomheder, der er leveret materialer eller genstande og, hvor det er relevant, stoffer eller produkter, der er omfattet af denne forordning og gennemførelsesforanstaltningerne hertil, og som er anvendt til fremstilling af sådanne materialer og genstande. Disse oplysninger stilles på anmodning til rådighed for de kompetente myndigheder.
3. Materialer og genstande, der markedsføres i EU, skal kunne identificeres ved hjælp af et hensigtsmæssigt system, der gør det muligt at spore dem via mærkning eller relevant dokumentation eller information.

3.2 Forordning om god fremstillingsmæssig praksis (GMP-forordningen)

I forordningen foreskrives det af FKM-producerende virksomheder skal opbygge et kvalitetssikringssystem og at funktionen af dette løbende vurderes ved et kvalitetskontrolsystem (se herom senere).

Endvidere har reglerne om god fremstillingsmæssig praksis i virksomheder på området fødevarekontaktmaterialer i Danmark medført et krav om registrering af disse virksomheder. Reglerne omfatter fødevarekontaktmaterialer, der i færdig stand

- a. er bestemt til at komme i kontakt med fødevarer
- b. allerede er i kontakt med fødevarer i overensstemmelse med deres formål eller
- c. med rimelighed kan antages at komme i kontakt med fødevarer eller at afgive deres bestanddele til fødevarer under normale eller forudsigelige anvendelsesforhold

Virksomheder, der indfører, fremstiller eller markedsfører til en anden virksomhed skal være registreret hos Fødevarestyrelsens afdeling i det område, hvor virksomheden er beliggende. Produktion eller import må først påbegyndes, når virksomheden har modtaget bekræftelse på, at aktiviteten er registreret hos fødevareafdelingen (Fødevarestyrelsens bekendtgørelse 471 af 2011).

3.2.1 Afsmitning fra tryksagens forside til bagside

På grund af de store problemer som der i Europa har været med afsmitning af trykfarveingredienser til fødevarer er der i GMP-forordningen et særligt bilag med detaljerede regler for god fremstillingsmæssig praksis ved processer, hvor der anvendes trykfarve på den side af et materiale eller en genstand, der ikke er bestemt til kontakt med fødevarer:

1. Trykfarve, som anvendes på den side af materialer og genstande, der ikke er bestemt til kontakt med fødevarer, skal sammensættes og/eller anvendes på en sådan måde, at stoffer fra den trykte overflade ikke overføres til den side, der er bestemt til kontakt med fødevarer:

- a) ved migration gennem materialet eller
 - b) ved afsmitning i stakken eller rullen
- i koncentrationer, der betyder, at stofferne forekommer i fødevarerne i mængder, som ikke er i overensstemmelse med kravene i artikel 3 i forordning (EF) nr. 1935/2004.

2. Trykte materialer og genstande skal håndteres og opbevares i deres færdige eller halvfærdige tilstand på en sådan måde, at stoffer fra den trykte overflade ikke overføres til den side, der er bestemt til kontakt med fødevarer:

- a) ved migration gennem materialet eller
 - b) ved afsmitning i stakken eller rullen
- i koncentrationer, der betyder, at stofferne forekommer i fødevarerne i mængder, som ikke er i overensstemmelse med kravene i artikel 3 i forordning (EF) nr. 1935/2004.

Hertil kommer bestemmelsen om at:

3. Trykte overflader ikke må komme i direkte kontakt med fødevarer.

Disse processer er helt relevante at have fokus på da man i trykkeprocessen stabler alle de trykte emner med tryksiden i samme retning. Herved bliver tryk på et objekt bragt i kontakt med bagsiden af det forudgående trykte objekt. Resultatet er at selvom migration gennem pappet fra for til bagside måske er umulig pga. pappets opbygning, så kan der ved direkte afsmitning overføres trykfarveingredienser fra en forside til det forudgående arks bagside.

I nogle tilfælde anvendes der faktisk trykfarver på den side som kommer i kontakt med fødevareren. Vi har derfor spurgt hos fagmedarbejderen i EU's DG Sanco som står for udarbejdelsen af denne regulering om dette kan være lovligt. Hun nævner at dette er et ofte forekommende spørgsmål, og at GMP-reglerne sigter på trykfarver som bruges på den side, der ikke kommer i kontakt med fødevareren. Bruger man trykfarver på fødevarekontaktsiden, må der kunne fremlægges detaljerede toksikologiske vurderinger af ingredienserne og acceptkriterierne vil være en del skrapere end for almindelige trykfarver. Dette udelukker dog ikke at en trykfarve med den rette risikoprofil kan bruges på fødevarekontaktsiden (Schäfer, 2013).

3.2.2 [Krav om GMP: Opbygning af kvalitetssystem og kontrol af driften](#)

Kvalitetssikringssystem (Artikel 5, GMP-forordningen)

1. Virksomhedsledere etablerer og gennemfører et effektivt og dokumenteret kvalitets-sikringssystem og sikrer, at det overholdes. Systemet skal:

- a) tage hensyn til, at der afsættes det nødvendige personale med den nødvendige viden og de nødvendige færdigheder, og at lokalerne og udstyret organiseres, så det sikres, at de færdige materialer og genstande er i overensstemmelse med de regler, der gælder for dem.
- b) anvendes under hensyn til størrelsen af den virksomhed, som virksomhedslederen driver, så det ikke er en unødigt byrde for virksomheden.

2. Udgangsmaterialer, der anvendes, skal udvælges, således at de overholder på forhånd fastlagte specifikationer, som sikrer, at materialet eller genstanden er i overensstemmelse med de regler, der gælder for dem.

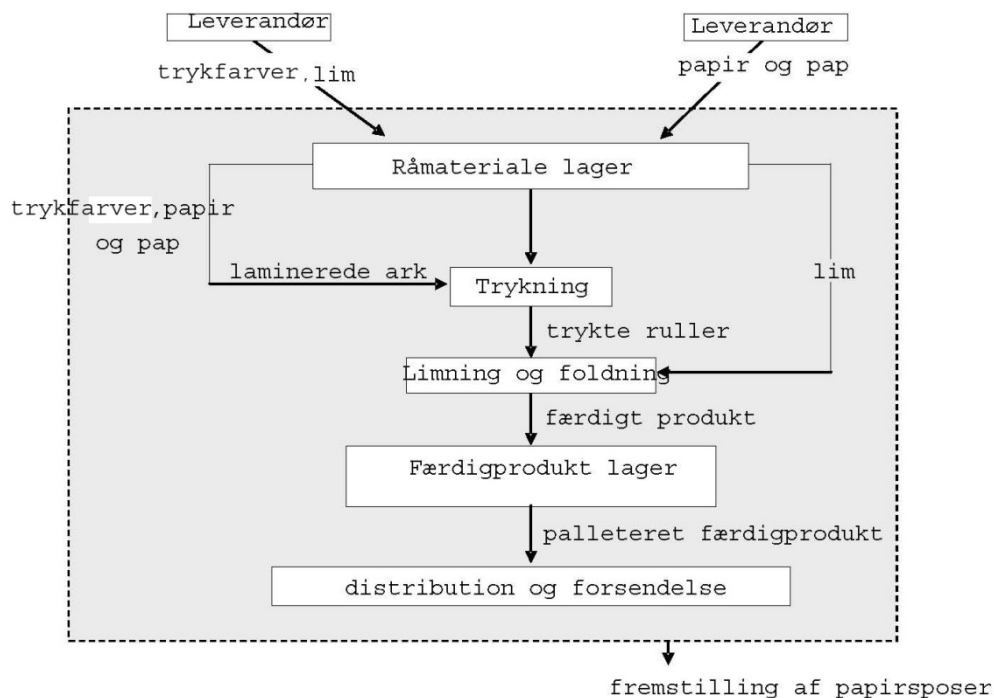
3. Alle processer gennemføres i overensstemmelse med på forhånd fastlagte instruktioner og procedurer.

Kvalitetskontrolsystem (Artikel 6, GMP-forordningen)

1. Virksomhedslederen etablerer og opretholder et effektivt kvalitetskontrolsystem.

2. Kvalitetskontrolsystemet skal omfatte overvågning af gennemførelsen og overholdelsen af GMP, og der skal etableres foranstaltninger til at korrigere enhver fejl i overholdelse af god fremstillingsmæssig praksis. Sådanne korrigerende foranstaltninger iværksættes hurtigst muligt og gøres tilgængelige for de kompetente myndigheder med henblik på kontrol.

Kvalitetskontrolsystemet som er implementeret i virksomhederne, understøttes ofte af div. certificeringsordninger; men de handler tit udelukkende om hygiejne.



Figur 3.1: Arbejdsgang ved produktionen i et typisk trykkeri

3.2.3 Forslag til GMP i praksis

Som eksempel på en arbejdsgang på et trykkeri er processen for fremstilling af trykte papirsposer gengivet i figur 3.1. Fra leverandører af udgangsmaterialer kræves der:

Design og udvikling af produkter

Når man følger GMP så er det vigtigste formål, at sikre at produktet er konstrueret så det opfylder de lovgivningsmæssige krav til fødevarekontaktmaterialer. Man kan skelne imellem et produkt der er designet til formålet og en tilpasning af et eksisterende produkt efter kundens krav som kan have andre behov der skal opfyldes. (Milana, 2007) I de tilfælde hvor en producent fremstiller et produkt tilpasset kundens behov skal indpakningen kunne opfylde kundens krav til den aktuelle anvendelse og samtidigt opfylde de gældende lovgivningsmæssige krav til fødevarekontaktmaterialer.

Dette medfører at produktet skal fremstilles af råvarer som, hvis de anvendes under kontrollerede forhold, sikrer at det i alle produktionstrin overholder de krav der er opstillet for FKM. For at dette skal kunne opfyldes skal de følgende informationer være tilgængelige:

- Beskrivelsen af den fødevarer der skal pakkes
- Pakningens dimensioner dvs. overflade til volumen ratio
- Holdbarhedsperiode i forretningen

- Data om fyldning, lukning af pakken samt eventuelt holdbarhedsforlængende behandlinger.
- Såfremt varmebehandling indgår til at forøge holdbarheden skal denne fremgå.

Når pakkematerialer, som er udviklet til een type produkter, finder anvendelse til et nyt produkt så skal materialet genvurderes for at sikre, at det også opfylder kravene til fødevarer sikkerhed i den nye anvendelse.

Udvælgelse af råmaterialer og anvendelse af underleverandører.

Emballageproducenter bør kun anvende råmaterialer for hvilke alle de nødvendige data foreligger, der sikrer at det fremstillede produkt overholder alle lovgivningens bestemmelser. Som supplement til leverandør erklæringer bør producenten gennemføre kontrol og analyse af råvaren under designfasen.

Det er vigtigt at tage hensyn til følgende forhold:

- Overensstemmelseserklæringer der overholder EU og nationale lovgivninger
- Sporbarhed i overensstemmelse med Rammedirektiv 1935/2004 hvor det er relevant
- Overensstemmelse med direktiv 2023/2006

Alle leverancer af råmaterialer skal holdes under passende kontrol.

Det anbefales at råmaterialer kun købes hos kvalificerede leverandører. Kvalificeret betyder her en etableret, organiseret og dokumenteret leverandør og det kan være hensigtsmæssigt at indgå længerevarende leveringskontrakter. Det anbefales at foretage kontrol af leverandørens oplysninger eventuelt gennem periodiske besøg (audits) af det kvalitetssikringssystem som råvareleverandøren har opbygget for at sikre at det overholder direktiv 2023/2006 i det omfang det er relevant.

Sikring af produktionssystemet

Fremstillingsprocessen skal løbende kontrolleres med det kvalitetssikringssystem (f.eks. ISO 9001), som skal være opbygget, så det er i stand til at garantere og dokumentere, at det færdige produkt opfylder de tekniske specifikationer (fx at hærdningstider overholdes) og at disse er i overensstemmelse med det valgte design.

Kvalitetssikringssystemet skal være udformet så det giver den nødvendige opmærksomhed til de punkter i fremstillingsprocessen som er mest kritiske for opfyldelse af såvel de lovgivningsmæssige, som de tekniske egenskaber af slutproduktet.

Dokumentation af procestrin

Hvert trin i produktionen skal være beskrevet med en passende dokumentation. Dokumentationen kan foreligge som manualer, procesbeskrivelser, arbejdsinstruktioner, tekniske forskrifter. Den nødvendige dokumentation skal være tilgængelig for det personale som gennemfører processen. Dokumentationen skal holdes opdateret og det skal sikres at forældet materiale hurtigt udskiftes.

1. Virksomhedslederen etablerer og opretholder passende dokumentation i papirform eller i elektronisk form, for så vidt angår de specifikationer, fremstillingsforskrifter og

processer, der er relevante for, at det færdige materiale eller den færdige genstand er i overensstemmelse med reglerne, herunder for så vidt angår fødevarer sikkerhed.

2. Virksomhedslederen etablerer og opretholder passende dokumentation i papirform eller i elektronisk form, for så vidt angår de optegnelser, der omfatter de forskellige fremstillingsprocesser, og som er relevante for, at det færdige materiale eller den færdige genstand er i overensstemmelse med reglerne, herunder for så vidt angår fødevarer sikkerhed og kvalitetskontrolsystemet.

3. Virksomhedslederen stiller dokumentationsmaterialet til rådighed for de kompetente myndigheder efter disses anmodning.

3.3 Plastforordningen og regler om flerlagsmaterialer

Af plastforordningen EU 10/2011, §14, fremgår det at regelsættet også omfatter flerlagsmaterialer, som udover plast består af flere materialetyper, eksempelvis pap. I praksis gælder dog, ud over evt. national lovgivning på området, indtil videre kun nedenstående generelle regler om særligt farlige stoffer samt regler for maksimalt vinylchlorid monomer indhold i plastlagene.

For flerlagsmaterialer af plast gælder det, at når et trykkeri i overensstemmelseklæringen skriver at de bruger en funktionel barriere, skal de kende identiteten af barriere-laget og dets evne til at reducere migration af relevante stoffer.

Fra trykkeriets leverandører skal der foreligge de oplysninger, der er nødvendige for at sikre at tryksagen kan overholde reglerne. Således skal identiteten af de stoffer, som ikke forekommer på EU's positive lister være kendte, og der skal være tilstrækkelige oplysninger og dokumentation, som viser at disse stoffer ikke er klassificeret som

- mutagene, kræftfremkaldende eller reproduktionsskadelige eller er
- stoffer på nanoform.

Det gælder generelt at migration af en ikke-autoriseret monomer, et udgangsstof eller et tilsætningsstof i et plastlag bag en funktionel plastbarriere skal kunne påvises analytisk med en detektionsgrænse på 0,01 mg/kg i fødevarer eller i en fødevarer simulator. Grænsen gælder for summen af evt. stoffer der strukturelt ligner hinanden eller stoffer med samme toksikologiske effekt.

Det er tilladt at dokumentere overensstemmelse med reglerne ved hjælp af den trinvis tilgang omtalt i afsnit 3.6. Hvis der skal udføres migrationstests er det vigtigt at et vist *time lag* for migrationen af stoffer fra ydre lag tages i betragtning. Det er også væsentligt at være opmærksom på, at der under nogle produktionsprocesser fx co-ekstrudering, som foregår ved høj temperatur, kan ske en diffusion af ikke-autoriserede stoffer til barriere-laget (Hoekstra et al. 2012).

3.4 Andre regler og vejledninger af relevans for papir og papemballage

Aktive og intelligente fødevarer kontaktmaterialer reguleres via forordning EF 450/2009. Med aktive fødevarer kontaktmaterialer menes eksempelvis emballager der indeholder

og afgiver stoffer der kan forlænge en fødevares holdbarhed. Med intelligente materialer menes eksempelvis en emballage med en sensor der monitorer opbevaringstemperaturen for fødevarer og viser hvis den har været for høj ved et farveskift. De komponenter som indgår i en aktiv eller intelligent emballage skal være sikkerhedsvurderede. Drejer det sig om nye stoffer skal den europæiske fødevarerautoritet (EFSA) vurdere stofferne som derefter når godkendelse foreligger opføres på en positivliste. Er det stoffer som i forvejen er godkendt via anden lovgivning (fx tilsætningsstoffer til fødevarer) er det vigtigt at anvendelsen ikke fører til for høj koncentration i fødevarer. Der gælder derfor særlige krav til overensstemmelseserklæringer for aktive og intelligente fødevareremballagematerialer.

Europarådet har udgivet et policy statement om trykfarver til brug på den udvendige side af fødevareremballagematerialer (COE, 2007). Dokumentet indeholder, udover generelle regler, 1) en liste af evaluerede og ikke-evaluerede stoffer som bruges, 2) GMP vejledning om produktion og anvendelse af trykfarve (af de europæiske papir- og papproducenter, CEPE) og fremstilling af flexible og fiberbaserede fødevareremballagematerialer (af de europæiske papir og pap convertere, CITPA) samt 3) vejledning om testbetingelser. Brancheforeningerne har siden (i et samarbejde med kemikalieproducenterne CEFIC og producenter af flerlagsmaterialer med papir og pap, FPE) fulgt op med en vejledning om overensstemmelse for papir og pap beregnet til fødevareremballage (CEPI mfl., 2012) samt en GMP-vejledning om papir og pap (CEPI, 2010)

Europæisk national lovgivning om trykfarver findes i Svejs og er på vej i Tyskland. Den svejtsiske lovgivning fra 2010 omfatter lister over de omkring 6000 kendte stoffer der formodes anvendt til fremstilling af trykfarver (FOPH, 2011) og bygger i betydeligt omfang på europarådets arbejde. Stofferne er opført dels på en liste A med lidt over 1000 stoffer som er evaluerede (fx af EFSA) og en liste B med op imod 5000 ikke-evaluerede stoffer. For de evaluerede stoffer gælder samme migrationsgrænser som i plastreguleringen mens der for stofferne på liste B gælder en generel grænse på 10 µg/kg. Det forventes at Tyskland vil følge op med nogenlunde samme regelsæt, men suppleret med en bestemmelse om at ikke-evaluerede stoffer som migrerer op til 10 µg/ ikke må være kræftfremkaldende, mutagene eller reproduktionsskadelige.

3.5 Guidelines om trykfarver – check-lister til industri, handel og fødevareremballagekontrol fra Nordisk ministerråd, FVST og erhvervsorganisationer.

En embedsmandsgruppe med medlemmer fra Fødevareremyndighederne i Norge, Sverige, Island, Finland og Danmark under Nordisk Ministerråd har udarbejdet en vejledning for såvel industri, handel og fødevareremballagekontrollen, hvor det i detaljer gennemgås hvilke krav til overensstemmelseserklæringer der er i de forskellige handelsled. Der lægges i rapporten vægt på at virksomhedernes egenkontrol og dokumentationen af denne kontrol er grundlaget for sikring af overensstemmelse med lovgivningen. De nordiske fødevareremyndighedernes tilsyn hos importører af tryksager, på trykkerierne

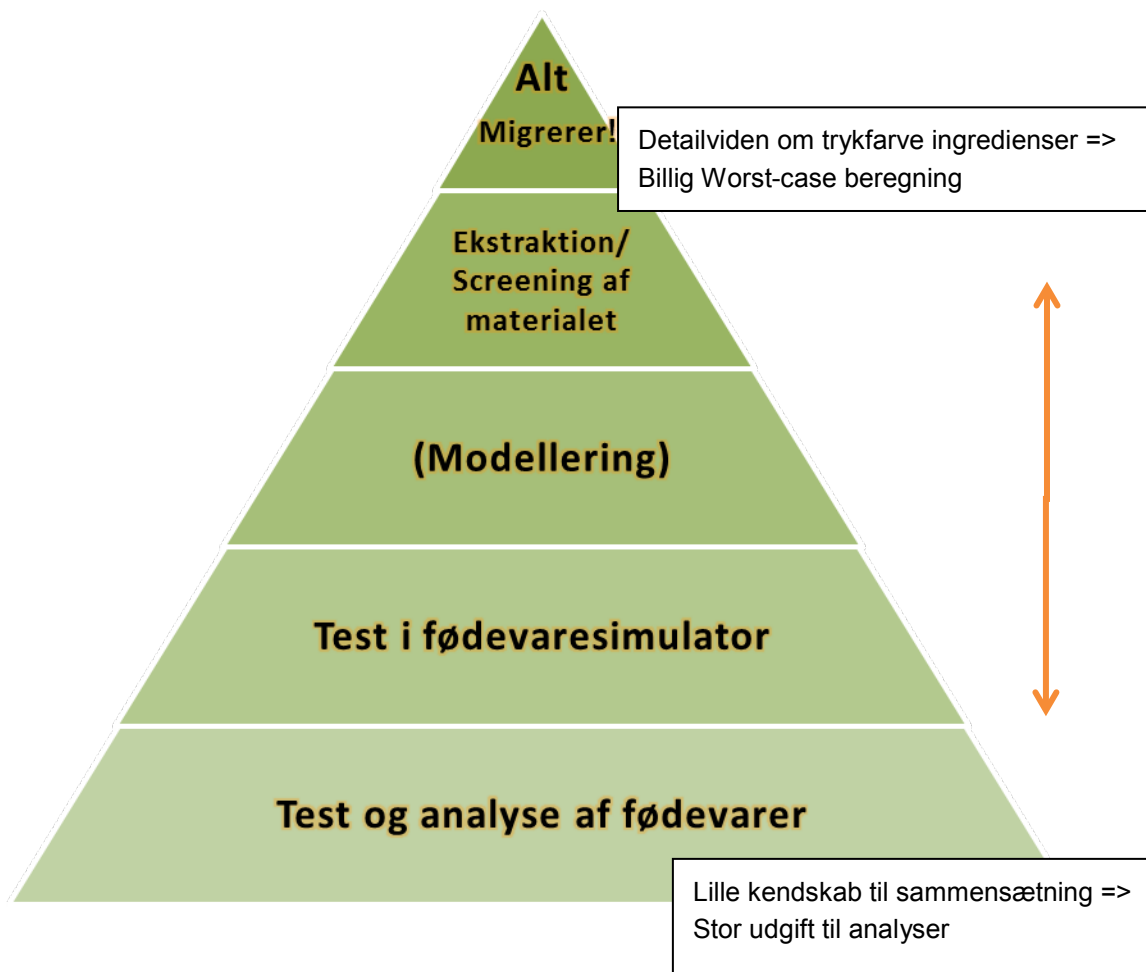
og hos fødevareproducenter må forventes at tage udgangspunkt i denne vejledning (Nordisk Ministerråd, 2012).

Fødevarestyrelsen har i samarbejde med danske erhvervsorganisationer udgivet en rapport med vejledning og forslag til egenkontrol og dokumentation (FVST, 2011).

3.6 Brug et hierarki af testmetoder

Migrationen af en emballages trykfarveingredienser er en vigtig parameter, som indgår i den risikovurdering, der bør foreligge for enhver tryksag. I de seneste EU-regler for fødevarekontaktmaterialer af plast, er det tydeliggjort at virksomhederne kan bruge flere forskellige fremgangsmåder når det skal dokumenteres at reglerne overholdes. De fleste fødevarekontaktmaterialer overholder let de gældende regler, så selv om man laver regnestykker med antagelser, hvor migrationen overdrives voldsomt giver det sjældent anledning til problemer i forhold til migrationsgrænsen. Migrationen kan således enten måles direkte i et laboratorieforsøg eller ved forskellige typer "worst case" estimer:

- 1) Migrationsberegninger baseret på "kendt" sammensætning af alle ingredienser (fra recept/opskrift)
- 2) Migrationsberegninger baseret på "total" ekstraktion
- 3) Modellering af migrationen (endnu ikke generelt anerkendt i pap og papir)
- 4) Migrationstest (evt. accelereret) med Tenax
- 5) Analyser af fødevaren ved sidste holdbarhedsdag.



Figur 3.2 Hierarki af metoder der kan bruges ved vurdering af om materialernes er i overensstemmelse med reglerne.

Ad 1) Den simpleste måde at dokumentere overensstemmelse med reglerne, er ved at gennemføre en risikovurdering der bunder i kendskab til alle de stoffer, som trykfarven og eventuelle tekniske hjælpestoffer er fremstillet af. Denne viden kombineres med viden om hvilke reaktionsprodukter der kan fremkomme under den praktiske brug samt ved hærkning og ældning. For de fleste af de sædvanligvis forekommende stoffer er mængden i fødevareemballagen så begrænset, at der ikke er nogen risiko for fødevarerisikeren, selv hvis man antager at der sker en migration af hele mængden. Producenten af udgangsstofferne har viden om udgangsstoffernes koncentration, renhed, forventede reaktionsprodukter mv. som bør stilles til rådighed til sådanne beregninger.

Ad 2) Ønsker trykfarveproducenten ikke at give disse oplysninger om sammensætningen, kan det være hensigtsmæssigt for det ansvarlige trykkeri få udført en total ekstraktion af tryksagen og bestemme identitet og koncentration af de tilstedeværende trykfarvekomponenter. Herefter kan man antage at hele mængden migrerer og på basis heraf beregne "worst case" koncentrationen i fødevaren.

Ad 3) Viser ovenstående "worst case" beregninger at fødevaren teoretisk kan komme over en fastsat maksimalværdi (fx en specifik migrationsgrænse (SMG)) er der mulighed for at udføre modelberegninger for at estimere en mere realistisk "worst case" migration. Benyttes validerede og videnskabeligt anerkendte modeller, er dette tilladt i den gældende lovgivning for FKM-plast (EU 10/2011). Modellering af migration fra de mest almindelige plasttyper er således anerkendt for et-lags plast og det forventes at man også snart vil anerkende resultater fra modellering af flerlagsplast (Simoneau, 2010). Der arbejdes i disse år også på at dokumentere at tilsvarende modeller kan anvendes til FKM af pap og papir (Zülch og Piringner, 2010). I dette projekt er der foretaget en afprøvning af sidstnævnte model, men med særligt henblik på at belyse luftfugtighedens indflydelse på migrationen (Barnkob og Petersen, 2013). Overordnet må man nok konkludere at modellering af migrationen i pap endnu mest har forskningsmæssig interesse.

Ad 4) En mere farbar vej end 3) er derfor at udføre migrationstest med en anerkendt fødevarer simulator. Da papir og pap oftest anvendes i kontakt med tørre fødevarer er den dominerende transportvej for migrerende stoffer via gasfasen (headspace) i emballagen. Modificeret polyphenylen oxid (MPPO) er meget effektiv til opsamling af stoffer fra gasfasen og er almindeligt anerkendt til dette brug såvel ved test af plast (hvor MPPO er den officielle fødevarer simulator for tørre fødevarer (EU 10/2011)) som ved test af pap (CEN, 2004). Testtemperatur og varighed af testperioden vælges fra plastreglerne. Da tørre fødevarers holdbarhed ofte er meget lange, vil man ofte ende med at skulle vælge accelererede testbetingelser – hvis testtemperaturen sættes op til f.eks. 60 °C kan man nøjes med 10 dages eksponering, hvis man vil simulere f.eks. 1 års holdbarhed ved stuetemperatur. Som nævnt ovenfor, skal man dog være opmærksom på indflydelsen af luftfugtigheden under testen. Dette vil formentlig være særligt vigtigt ved en højere testtemperatur, hvor den relative luftfugtighed kan blive meget lav med mindre luftfugtigheden kontrolleres under testen.

Ad 5) Den mest overbevisende test til kontrol af om en migrationsgrænse er overholdt sker ved analyse af selve fødevaren opbevaret under realistiske betingelser og ved sidste deklarerede holdbarhedsdag. Ofte ligger denne dag dog flere år ud i fremtiden og er derfor ikke særlig praktisk, hvis man skal kunne sælge tryksagen hurtigt. Man kan dog i nogle tilfælde foretage en accelereret test ved forhøjet temperatur. Analyser af migranter i fødevaren i spormængder kan være meget bekostelige.

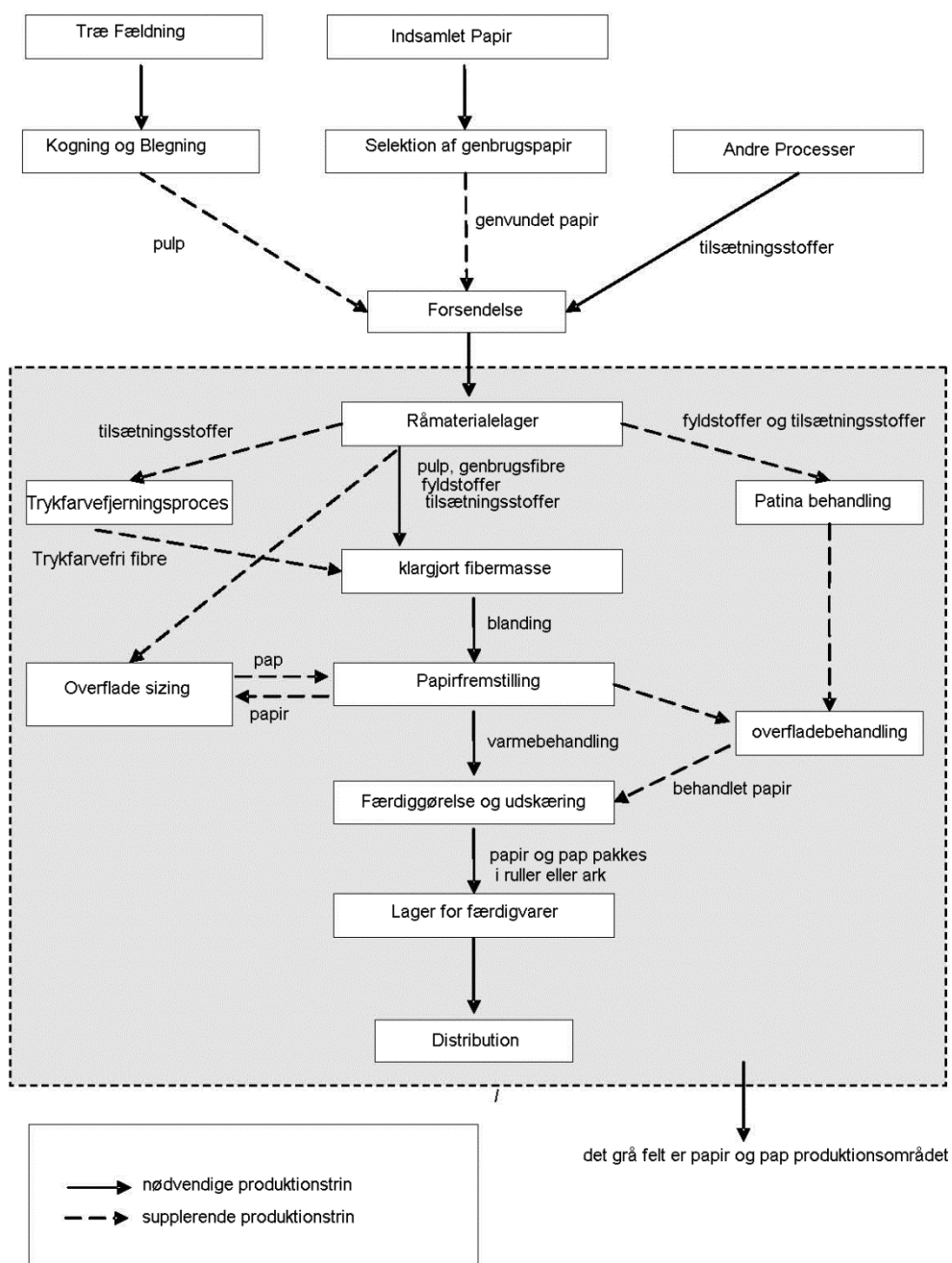
4. Materialer og stofgrupper der indgår ved fremstilling af tryksager

Denne rapport koncentrerer sig primært om de stoffer som stammer fra trykfarver og som kan overføres til fødevaren via emballagen. Kvaliteten af det pap eller papir som indgår, kan imidlertid påvirke de resultater der opnås, når en trykfarve vurderes. Der kan således findes overfladeaktive stoffer og additiver i pap og papir som kan ændre på gennemtrængnings hastigheden for komponenter fra trykfarven ligesom der kan være forureninger i genbrugsfibre som kan migrere. Det er derfor vigtigt at have en klar information om hvilke stofgrupper der kan forefindes i pap og papir, når man evaluerer testresultater opnået for et givent trykfarvesystem.

4.1 Substratet/underlaget af pap og papir

Pap/papir-fibre fås i mange forskellige kvaliteter og disse gennemgås kort i det følgende. I dette projekt har valget af materialer været de som Mammen A/S for nærværende har fundet relevante for deres produktion og er ikke nødvendigvis helt dækkende for markedet. Et generelt principdiagram for produktionen af pap og papir ses i figur 4.1.

Figur 4.1: Flowchart for materialeflow og processer i en pap/papirproduktion



4.1.1 Jomfruelige (Virgin) fibre

Pap og papir kan fremstilles af fibre udvundet af træernes ved. Det er også muligt at anvende alternative virgin fibers fra landbrugsafgrøder eller biprodukter fra landbruget. Sidstnævnte har dog endnu ingen betydning på det danske marked. Tendenser er derimod af produktionen af virgin fiber pap og papir i stigende grad foregår i Asien og Sydamerika på meget store fabrikker som forsyner verdensmarkedet. Det betyder at råmaterialerne ofte er træarter som ikke tidligere har været benyttet. Det medfører at

der kan optræde nye stoffer i virgin fiber materialer som bør vurderes toksikologisk. Samtidigt anvender disse fabrikker tilsætningsstoffer som kan afvige fra de der kendes hos de traditionelle producenter. Eukalyptus træer med korte fibre har vundet indpas som en vigtig kilde til papir og pap. Deres indhold af lignin og terpen er afviger væsentligt fra det langfibrede bløde træ som skoves i Finland og Sverige. Pap baseret på virgin fibers er således et materiale med betydelige variationer afhængigt af producenten. Selve fremstillingsprocessen hvor træ omdannes til fiberholdig pulp kan også gennemføres på forskellige måder. Disse inddeles i kemiske og mekaniske processer.

Kemisk masse

Kemisk masse fremstilles af ren træflis som gennemgår en kemisk behandling. Behandlingen kan enten være sur, neutral eller basisk .

Sulfatmasse er fremstillet ved en basisk behandling med NaOH og Na₂S, som er stærkt basiske kemikalier (pH > 12) og en efterfølgende kogning under tryk ved 160-180°C. Denne behandling nedbryder størstedelen af træets lignin og hemicellulose og cellulosefibre falder derefter fuldstændig fra hinanden. Fibrene skal derfor ikke sønderdeles yderligere. Resultatet af behandlingen er en brunlig masse som skal bleges hvis den skal bruges til trykpapir. Papir af sulfatmasse har gode styrkeegenskaber, da cellulosen ikke tager skade af den høje pH. Kemikalierne kan genanvendes næsten fuldstændig. Fyrretræsarter er bedst egnede til fremstilling af sulfatmasse, da harpiks ikke forstyrrer processen. Sulfatmassen er den mest udbredte kemiske papirmasse.

Sulfitmasse fremstilles ved sur eller neutral reaktion med sulfit (SO₂) og kogning i 3-4 timer. Behandlingen er som regel ikke kraftig nok til at flisen falder fra hinanden, hvorfor der efterfølgende må foretages en mekanisk sønderdeling af flisen med en defibrator. Den relativt skånsomme proces har den fordel, at træets lyse farve bevares. Massen kan derfor bruges til ubleget trykpapir. Især bøg og birk giver en lys masse. Helt hvidt papir kræver dog blegning.

Mekanisk papirmasse

Slibemasse er en mekanisk masse der fremstilles ved at det afbarkede rundtræ presses mod en roterende slibesten under tilførsel af rigelige mængder vand. Cellulosefibre skilles ved at stenen river cellebundter ud af træoverfladen, som blødgøres af friktionsvarmen (defibrering). Slibemassen bliver hovedsageligt lavet af gran og blev tidligere anvendt til avis-papir, men anvendes i dag mest til pap og karton. Efter blegning anvendes slibemassen til f.eks. papirhåndklæder.

Raffinørmasse er en anden mekanisk masse som fremstilles af træflis, blødgjort ved opvarmning og/eller kemisk behandling. Træet bearbejdes med to riflede stålskiver der roterer imod hinanden som to møllesten. Hvis flisen udelukkende forbehandles med varme fås TMP (Thermo Mechanical Pulp) som hovedsageligt anvendes til avis-papir. Hvis der også forbehandles med NaOH eller NaSO₃ fås CTMP (Chemo-Thermo Mechanical Pulp) som anvendes til trykpapir og hygiejneartikler. I TMP-processen anvendes primært nåletræ, imens CTMP-processen også er velegnet til løvtræ.

Mekanisk masse har højt indhold af lignin da dette ikke kan fjernes uden kemikalier. Det er også årsagen til at papir af mekanisk masse har tendens til at gulne.

4.1.2 Genbrugte (Recyclede) fibre:

Recycled papir er et bredt begreb som kan dække over mange varianter. Kort fortalt så er recycled papir en papirkvalitet som indeholder recyclede (post-consumer og/eller pre-consumer) fibre. Der findes recyclede papir kvaliteter der går fra 10% post-consumer til 100% post-consumer recyclede fibre. Indenfor EU er det en politik, hvor man ønsker mindst 60% af fibrene genbrugt og et genbrug op til 6 gange. I U.S.A og i Asien er der tilsvarende tiltag. Med det globalt udtalte ønske om genbrug må man derfor forvente at en meget stor del af det pap der fremstilles vil være baseret på genbrugsfibre.

Post-consumer Fibre:

"post-consumer material" defineres som et materiale eller færdigt produkt som har opfyldt sit oprindelige formål og som derefter er blevet kasseret og dermed opfyldt sin rolle som et forbrugsobjekt. Der er tale om en værdifuld kilde til fibre da de kan bruges til fremstilling af nye produkter i stedet for at blive forbrændt eller deponeret. Indsamlet kontorpapir udgør størstedelen af de postconsumer fibre som benyttes til at recycle kopi og skrivepapir.

Pre-consumer Fibre:

Pre-consumer fiber materialer har ikke været anvendt til noget formål, men er blevet kasseret før brug. Det drejer sig f.eks. om fraskåret papir hos fabrikanten af konvolutter, etiketter m.m. Pulp fibre som kommer spildt fra fremstilling af bøger, ugeblade og aviser er ligeledes pre-consumer materialer.

Process Chlorine Free

"Processed Chlorine Free" (PCF) refererer til recycled papir, hvor det recyclede indhold er bleget uden anvendelse af klorholdige produkter. Typisk er PCF papir bleget med Hydrogen Peroxide, Oxygen eller Ozone. Hvis papir pulpen er blevet bleget under anvendelse af en chlorforbindelse så vil den kunne reagere med lignin og danne den giftige forbindelse dioxin under forbrændingen. Dioxin kan bioakkumuleres og er kendt for at kunne forvolde alvorlige helbredsproblemer for både mennesker og dyr. Derfor er det ud fra miljøhensyn at foretrække at anvende PCF papir.

De-inking

Under papir recycling fjerner man i nogen tilfælde trykfarver fra papiret i en proces der kaldes de-inking. Efter papiret er blevet findelt og blandet med vand, så det udgør en pulp opslæmning, bliver det underkastet en række vaske og flotationsprocestrin, hvor vand og overfladeaktive stoffer (sæber) fjerner trykfarven fra papiret. Det betyder at en del af disse hjælpestoffer kan forventes at genfindes i pap der fremstilles af disse fibre. De-inking er imidlertid et fordyrende procestrin og bruges derfor kun i begrænset omfang.

Virgin fiber /genbrug

For at opnå pap med tilstrækkelig gode egenskaber blander man ofte genbrugsfibre med virgin fibre . Et af disse produkter har været anvendt i projektet.

Genbrugskarton

Her er der tale om pap baseret på genbrugsfibre. Der kan være tale om såvel pre som post consumer fibre. I materialer til brug som FKM vil der ofte være tale om et højt indhold af pre-consumer fibre.

4.1.3 Bølgepap.

Bølgepap består af en kerne af pap med en ensartet bølgestruktur forbundet til glatte overfladelag af pap eller papir. Det bølgede kernemateriale er forbundet til overfladelagene ved hjælp af limen som placeres på toppen af bølgene hvorefter dette materiale bringes i kontakt med overfladelagene under tryk. Bølgepap fremstilles ofte af post consumer genbrugsfibre. Fremstillingen af bølgepap stiller store krav til limen, idet det skal være simpelt at påføre limen og limningen skal hærde hurtigt under produktionsprocessen og føre til en stærk vedhæftning mellem materialerne. Det betyder i praksis at majs og hvede stivelse er de foretrukne lime til bølgepap.

Pap har en forholdsvis høj vægtfylde og en god styrke. Pga. af limningsprocessen foregår fremstillingen med en væsentlig lavere fremføringshastighed i maskinerne end ved fremstillingen af indpakkingspapir og skrivepapir. Det betyder at der er mindre risiko for at fibrene knækker end under de hurtige processer. Den lavere fremføringshastighed åbner også mulighed for at overfladebehandling af bølgepap ofte foregår on-line hvor infrarød tørring og lufttørring anvendes for at opnå et fuldstændig tørret produkt.

Bølgepap er sjældent anvendt som FKM i den primære emballage. Det er meget ofte den sekundære emballage hvori et større antal primære emballager er placeret. Det har i forsøg vist sig at det er muligt for stoffer der er til stede i den sekundære emballage at migrere til den primære emballage og videre ind i fødevareren. Det er derfor også af betydning at kontrollere indholdet af skadelige stoffer i bølgepap hvis det anvendes som sekundær emballage for fødevarer.

4.2 Lime

Der findes to forskellige måder at tilføre lim til papir: overflade limning (surface sizing) og maskin limning.

4.2.1 Overflade-limning

Ved overflade limning anvendes opløsninger af kemisk modificeret stivelse og andre hydrokolloider såsom gelatine. Overflade limning kan også gennemføres under anvendelse af alkyl ketene dimer (AKD) eller acryl co-polymerer. Stoffer der anvendes i overflade limning er amphiphile molekyler, som har såvel en hydrofil som en hydrofob ende. Limens molekyler hæfter sig på papirets fibre og danner en film med den hydrophile ende vendende imod fiberen og den hydrofobe del pegende mod omverdenen. Dette

resulterer i en sammenhængende overflade på fibre som har tendens til at være vandafvisende. Limningen fører derfor til en forbedret styrke af overfladen, og modstandsdygtighed overfor fugt. I forbindelse med trykning giver det også overfladen bedre egenskaber da farverne ikke løber ud. Specielt på genbrugskvaliteter er overfladelimning en stor fordel, da den til tider ujævne overflade tilføres langt bedre trykegenskaber med netop overfladelimning. Under limningen kan man også tilføre optisk hvidt for at tilføre papiret eller pappet yderligere hvidhed.

4.2.2 Maskin limning

Ved maskin limning af papir tilføres de nødvendige kemikalier i den våde tidlige del af fremstillingsprocessen. Det drejer sig typisk om alkyl succinic anhydride (ASA), alkyl ketene dimer (AKD) og rosin. Ved at gøre papiret mere hydrofobt får limningen betydning for tørringsprocessen og for fastholdelse af fyldstoffer og korte fibre i papiret under fremstillingen. Udover at have betydning for papirets kvalitet har limningen også betydning for flere trin i fremstillingsprocessen (trykning, udstansning og klæbning)

4.3 Eksempler på pap med en funktionel barriere på fødevarekontaktsiden

I nogle tilfælde vil en lak eller plastfilm på indersiden af pap emballagen kunne sikre at der ikke vil overføres sundhedsskadelige mængder af evt. skadelige stoffer i pappet til den emballerede fødevarer. I dette projekt er en pap med PET barriere indgået i undersøgelserne.

Barriere	Applica-tion	Improvement factor			
		Tetradecane	Hexadecane	Octadeca-ne	Eicosane
HDPE 44 µm	Inner li-ner	1	1	1	1
OPP 43 µm	Inner li-ner	0.7	0.7	0.6	0.5
OPP 40 µm metalized	Inner lin-er	n.d	2.1	1.0	0.5
PE/PET 13 µm/6 µm	Inner li-ner	6.6	3.6	1.8	1.1
PE/PET 18 µm/8 µm	Inner lin-er	n.d	40.8	44.00	22.7
Ultramid, 10 g m ⁻²	Coating	32600	4530	275	97.0
Ecovio, 18 g m ⁻²	Coating	24000	3710	478	89.0
PET 12 µm	Inner lin-er	>156000	>20400	>2200	>204
PA 15 µm	Inner lin-er	>156000	>20400	>2200	>204

Tabel 4.1: Eksperimentelt bestemte barrier forbedringer for forskellige materialer avendt som del af en fødevareremballage. Improvement factors er beregnet i forhold til 44 µm HDPE at 40 °C. Fire alkaner er anvendt i denne test som model for mineralolie. (Ewender, 2012)

4.3.1 Cases om dårlig funktion af formodede barrierelag

Skadelige mineralolier stammende fra trykfarver benyttet på papemballage kan migrere til de emballerede fødevarer, hvis der anvendes genbrugspap. Forureningen kan opstå selvom genbrugspappet kun benyttes som sekundær emballage, dvs. til den transportkasse som rummer de egentlige pakkede fødevarer. Målinger på pakker med nudler foretaget i Zürich, Schweiz viser at nudlerne efter 6 uger havde absorberet op til 6 mg pr kg fødevarer af den fraktion af mineralolie som svarer til "refined white mineral oil". For denne fraktion af n-C18 to n-C23 vurderede forfatterne at man kunne estimere en specifik migrationsgrænse på 0,6 mg/kg baseret på et akseptabelt dagligt indtag, en ADI-værdi, på 0,01 mg/kg kropsvægt. Af pakkerne fremgik det at de havde en forventet holdbarhed på 2 år, hvilket let kunne føre til endnu højere værdier for forurening senere i deres holdbarhedsperiode.

Forskerne har i andre tilfælde fundet at ris, nudler, rasp, cornflakes og müsli solgt i papæsker kan have indhold af mineralolier der overskrider grænseværdien mere end 100 gange.

Selvom selve pakken er fremstillet af nye fibre, og trykfarverne på den er mineraloliefri og der yderligere er foretaget en forsegling med polyethylen film så kan mineralolie

trænge igennem disse barrierer (jfr. tabel 4.1) og forurene fødevaren på et niveau der overstiger grænseværdien.

Der er derfor en konflikt imellem ønsket om at genbruge papir og pap og ønsket om at holde forureningen med mineralolie i fødevare nede.

Den offentlige fødevarekontrol i Zürich forsøgte at anvende udvalgt genbrugsmateriale hvor koncentrationen af mineralolier viste sig at være reduceret med en faktor 5. Alligevel viste forsøg med denne form for bølgepap at der stadig kunne forekomme mineralolieforurening i fødevarerne der var 7 gange over grænseværdien.

4.3.2 Andre muligheder for at tilføje en barriere

Når man overvejer at forbedre på en emballages barriereegenskaber skal man i designfasen vælge imellem lakering eller laminering. Ved lakering påføres pappet en opløsning som ved tørring og hærdning danner et barrierelag. Laminering anvender en færdig fremstillet film som bindes til papoverfladen, enten ved limning eller ved en varme og tryk behandling. Laminering er den dyreste proces, men byder til gengæld på et stort udvalg af materialer som kan opfylde de fleste krav til barriereegenskaber (tabel 4.1).

En metode til at klare disse problemer kunne være udvikling af virksomme polymer materialer til foring af emballager. Disse polymerer findes imidlertid ikke i tilstrækkeligt omfang på markedet. Hvis de bliver udviklet og anvendt vil der opstå et nyt problem i forbindelse med genbrug af denne form for emballage.

BASF har markedsført en polyamid som i forsøg har kunnet reducere migration af mineralolier væsentligt. Til mindre krævende anvendelser fremstilles vandige dispersioner af acrylater som kan påføres så de danner en migrationshæmmende hinde. I nogle sammenhænge kan en bionedbrydelig lactatbaseret film anvendes til nedsættelse af migrationen.

Der findes et stort antal producenter af vandbaserede lak produkter på markedet.

Blandt de nyeste tilkomne kan nævnes:

BASF markedsfører en vandbaseret lak baseret på acrylater (Epotal ECO) Den opfylder kravene i EU standard 13432 om bionedbrydelighed. Ved deponering af pap der er behandlet med Epotal ECO viser eksperimenter at polymer materialet er nedbrudt 90% efter blot 70 dage. Systemet indeholder en polymerisationsinitiator som ikke er defineret. I produktets datablad kan man finde data for dens evne til at blokere for migration af en række forbindelser.

Firmaet Xylophane AB markedsfører xylan som et vandbaseret barrierelag som består af kulhydrater. Xylan opfylder kravene om kun at indeholde bionedbrydelige komponenter. I firmaets datablad kan man finde data for dens evne til at blokere for migration af en række forbindelser.

Silikonebehandlinger af papir og pap findes ofte i forbindelse med bagning hvor stabilitet ved høje temperaturer er af betydning. De anvendte silikoner skal være fri for lavmolekulære ringformige silikoner da disse kan migrere til fødevaren. (Hotchkiss 1997)

Fluorerede stoffer bruges bl.a. til at gøre papir vand- og fedtafvisende. Denne egenskab anvendes til emballage af mange madprodukter. Fluorerede stoffer er svært nedbrydelige, bioakkumuleres og flere af stofferne mistænkes for at være hormonforstyrrende. Derfor bør særligt børn og gravide undgå fluorerede stoffer og vælge alternativer, hvor det er muligt (FVST, 2013).

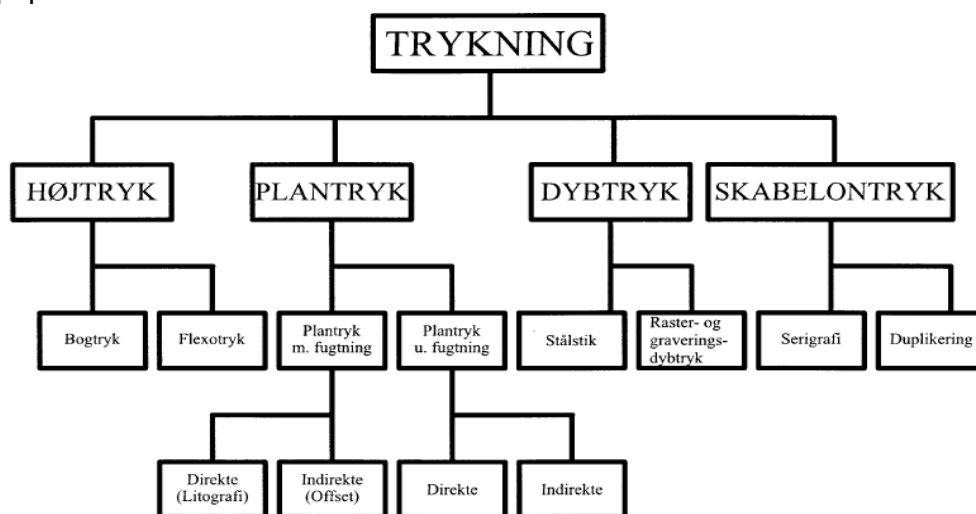
Der kan også være tale om at man indlejrer nanomaterialer i pappet for at ændre dets gennemtrængelighed for f.eks. mineralolier. Nanomaterialer kræver imidlertid en helt speciel godkendelsesprocedure og har ikke opnået nogen væsentlig udbredelse. Plast materialer kan ligeledes modificeres med nanomaterialer. Et eksempel på dette er tilsætning af Montmorillonit som er en ler art, der er opbygget som stakke af ganske tynde plader. Disse kan potentielt, når de fordeles i plasten, formindske migrationen med en betragtelig faktor. (Rockwood 2008). Montmorillonit på nanoform er imidlertid endnu ikke vurderet toksikologisk og der er en betydelig usikkerhed om sekundære effekter ved spredning af nanopartikler i miljøet som endnu ikke er klarlagt.

Man kunne forestille sig at man alene anvendte nye fibre ved fremstilling af pap og bølgepap. Det ville imidlertid ikke uden videre kunne lade sig gøre. De maskiner der producerer pap kan normalt ikke anvende nye fibre. Der vil derfor være et meget stort pres på fremstillingen af nye fibre og de få fabrikker der ville kunne producere pap fra nye fibre ville langt fra kunne dække markedets behov (Grossmann, 2007)

4.4 Trykmetoder og trykfarverne med hjælpestoffer

4.4.1 Vigtige trykmetoder

En oversigt over de forskellige trykmetoder som finder anvendelse er anført i figur 4.1. To trykmetoder, offset tryk og flexotryk, er relevante for fødevareremballager af pap og papir.

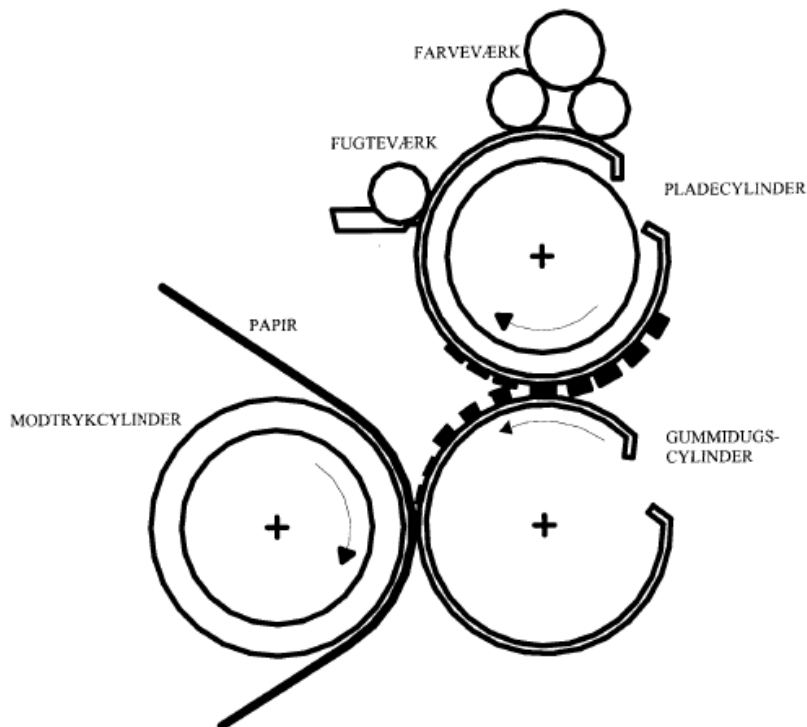


Figur 4.2 oversigt over forskellige trykmetoder (adapteret fra Branchebeskrivelser for Trykkerier 2003).

Offset trykning Er den mest anvendte trykke teknikker til trykning af pap og (Richter et al. 2009). Det er en metode hvor trykkende og ikke trykkende flader er i samme niveau på trykpladen. Offset trykfarver anvender ikke flygtige opløsningsmidler og der er normalt tale om mineralolie eller vegetabiliske olier med kogepunkt over 200°C (Silverberg, 1995). Ifølge Silverberg udgør olierne ca. 25% af trykfarvens vægt. Alkyl benzener, med alkyl kæder indeholdende 10 til 13 kulstof atomer er fundet i offset trykte pap og i færdigpakkede fødevarer (Aurela., 2001) og forekomsten af aromatiske og alifatiske lineære kæder er rapporteret indenfor de senere år f.eks hos Biederman og Grob ., 2010. En nyere udvikling indenfor trykfarver anvender ester af fedtsyrer som erstatning for mineralolie hvorved belastningen af disse på emballerede fødevarer er blevet reduceret. (Richter , 2009). Bindere baseret på alkyd forbindelser benyttes ofte i offset trykning. Linolie har tidligere været hyppigt brugt og kan stadig forekomme (Silverberg, 1995). Hærdningen er relativt langsom da den kræver en oxidation af olierne med oxygen fra luften. Trykfarverne er relativt viskøse og kan til fødevareemballager være baseret på vegetabilisk olie eller UV-hærdende polymerer. Der forekommer også hybridfarver hvor flere begge typer bindere indgår. Hærdningsprocessen er vanskelig at forudberegne da den afhænger af mange forhold herunder tilgængeligheden for luft til det nytrykte materiale. Tørringen tager ofte flere dage som indgår i den lagringsproces som trykkerierne normalt gennemfører for offset trykte emner. Alkyders tørring kan fremskyndes ved tilsætning af katalysatorer ligesom en forhøjet temperatur fremmer hærdningen. De oliebaseerede farver tørrer ved indtrængning i pappets overflade og trykfarver baseret på vegetabiliske olier hærdes oxidativt, dvs. der sker en krydsbinding, hvilket sikrer vedhæftningen og mindsker risikoen for migration. De UV-hærdende farver skal belyses med UV for at opnå en hærdning /tørring der sikrer at farven er bundet til underlaget.

Typiske kendetegn for den traditionelle teknik er:

- 1: Farvens vej fra trykfarvekarret til substratet er relativt lang med mange valser.
- 2: Traditionelt vædes de ætsede ikke-trykkende (hydrofile) flader på den coatede trykplade med det man kalder fugte vand.
- 3: De ikke-ætsede trykkende (hydrofobe) flader på trykpladen overfører trykfarven.
- 4: Trykmetoden er indirekte dvs. at farven først overføres til en gummidug som derefter overfører farven til underlaget.
- 5: Metoden giver en meget god tryk kvalitet (opløsning) og kan anvendes på mange underlag.



Figur 4.3 Principskitse af maskineri til offset trykning .(adapteret fra Branchebeskrivelser for Trykkerier 2003)

Til fødevareemballage trykt i offset anvendes fortrinsvis trykfarver baseret på vegetabiliske olier. UV-hærdende farver kan anvendes, men kravet til hærdning stiller væsentlig større krav til kvalitetskontrol af hærdningen og i mange tilfælde er der behov for en barriere på det færdigtrykte materiale for at sikre at initiatorer fra hærdningsprocessen ikke finder vej til fødevaren.

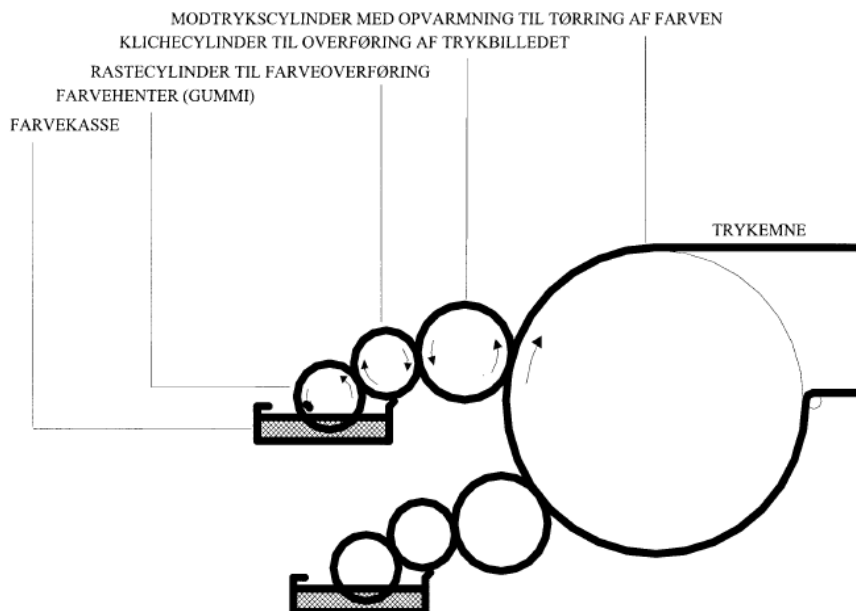
Flexotryk (flexografi) er en nyere teknik som har et voksende markedssegment og det er den mest anvendte trykke teknik i forbindelse med emballage til fødevarer. Det er en højtryksmetode, hvor de(n) trykkende del(e) er hævet over valsens (pladens) niveau. Traditionelle flexografiske trykfarver er lavviskose, d.v.s. de flyder let. De indeholder let fordampelige opløsningsmidler som ethyl acetate og ethanol (Silverberg, 1995). Flexo trykfarver tørrer primært ved fordampning af deres solventer.

Både opløsningsmiddelbaserede og vandfortyndbare farver kan anvendes og de tørrer begge ved fordampning af væskefasen. UV-hærdende farver skal belyses med UV for at opnå en hærdning/tørring der sikrer at farven er bundet til underlaget.

Typiske kendetegn for teknikken er:

- 1: Farvens vej fra kar (kammer) til substrat er kort uden mange valser.
- 2: Farverne kan med det rigtige udstyr tørre relativt hurtigt, hvilket muliggør trykning på ikke sugende substrater ved høj hastighed.
- 3: Trykpladen eller dele af den kan skiftes hurtigt og nemt.
- 4: Trykpladecylinderen kan nemt skiftes ud, hvorved gentagelseslængden kan varieres.
- 5: Det er muligt at trykke på en lang række meget varierende substrater.

Til fødevareremballage trykt i flexografi på pap og papir anvendes fortrinsvis vandfortyndbare trykfarver.



Figur 4.4 Principskitse af maskineri til flexotryk .(adapteret fra Branchebeskrivelser for Trykkerier 2003)

4.4.2 Trykfarver og produktionshjælpstoffer

En producent af trykfarver har ansvar for sammensætningen af disse når de leveres til trykkeriet. Det er imidlertid muligt for trykkeriet at tilsætte yderligere komponenter til trykfarverne før de anvendes. Man kan således ikke ud fra trykfarveleverandørernes datablade være sikker på hvilke komponenter der findes i det enkelte tryk.

Oliebaserede trykfarver

Oliebaserede trykfarver til fødevarerkontaktmaterialer indeholder som nævnt ovenfor vegetabilsk olie eller evt. linoliefernis som bindemiddel. Pigmenterne er ikke omfattet af fælles FKM-regler men er ofte næsten uopløselige og forventes ikke at migrere. Dispergeringshjælpemidler vælges på basis af de pigmenter og bindere der anvendes i den konkrete formulering. Der forekommer andre additiver som skumdæmpende stoffer og regulatorer af overfladespænding.

Vegetabilsk fernes og vegetabilsk oliebaseerede trykfarver trænger generelt ind i pap og papir og de er oxidativt tørrende. De er derfor mere resistente end trykfarver med mineralisk olie. Det tørre trykfarvelag udvikler bedre resistens-egenskaber over tid. Test på trykte materialer bør derfor tidligst udføres efter et par døgn og de bør desuden udføres i forhold til hvor hurtigt produktet tages i brug.

Typisk kan dele af trykfarven ekstraheres, det drejer sig om mineralolie og additiver, som f.eks. voks og rosin. Ekstrakten vil være afhængig af trykfarvedækning (g/m^2), ekstraktionsmidlet og de øvrige testparametre.

Vandfortyndbare trykfarver

Bindemidlet i vandfortyndbare trykfarver er typisk akryl/co-polymer baserede (f.eks. urethan-akrylater), med eller uden hærder. Tilsætning af hærder øger typisk resistens (f.eks. mod olie og vand). Pigmenter er ofte næsten uopløselige og kan derfor anvendes i trykfarver til FKM uden godkendelse. pH-regulering f.eks. med aminer er vigtig da det sammen med dispergeringshjælpemidler bestemmer stabiliteten af den dispersion som udgør trykfarven.

Vandfortyndbare trykfarver kræver ofte et tørringssystem på trykmaskinen ved trykning til rulle eller stabling. Tørringen skal være optimeret for at udgå afsmitning. Det tørrede trykfarvelag udvikler bedre resistens-egenskaber over tid. Test bør derfor tidligst udføres efter et par døgn og de bør udføres i forhold til hvor hurtigt produktet tages i brug. Hvis trykfarvelaget fortsat indeholder amin kan dette medføre vandfølsomhed, afsmitning og mindre resistens.

Ved ekstraktion kan man finde additiver, såsom dispergeringshjælpemidler, filmdannere, blødgørere, voks etc. Ekstraktet vil være afhængig af trykfarvedækning (g/m^2), ekstraktionsmidlet og de øvrige testparametrene.

UV-hærdende trykfarver

Bindemidler i UV-hærdende trykfarver indeholder pre-polymerer og reaktive fortyndere. Ofte anvendes akryl-systemer (f.eks. Urethanakrylater). Pigmenter er ofte næsten uopløselige og kan derfor anvendes i trykfarver til FKM uden godkendelse. Som initiatorer findes typisk forskellige benzophenoner som fri radikal fotoinitiator eller triarylsulphonium salte som kationisk polymerisations katalysator.

Når man anvender UV-hærdende farver hærdes bindersystemet ved brug af UV-lys. I denne forbindelse er UV-lampernes tilstand, herunder dens lysintensitet, af stor betydning for forekomsten af ureagerede komponenter i det trykte emne. Fordelen ved anvendelse af UV er at korrekt hærdet UV-materiale har god slidstyrke og kemikalieresistens.

Kommercielt opfattes kationiske systemer som mere effektive til at hærde (og er dyrere) end radikal systemer, hvorfor kationiske systemer med fordel kan anvendes til emballage med fødevarekontakt.

Ved ekstraktion kan man evt. finde ureageret materiale, fotoinitiatorer der ikke er omsat og additiver i øvrigt. Erfaringsmæssigt er det mest fotoinitiatorer der er genfundet. Ekstraktet vil være afhængig af trykfarvedækning (g/m^2), ekstraktionsmidlet og testparametrene.

I en sædvanlig UV trykfarve vil man finde følgende komponenter:

50–75 % Monomerer og prepolymerer (oligomerer) af acrylater eller methacrylater

10–30 % Pigmenter

5–15 % Photoinitiator (MST, 1998)

1–4 % Additiver såsom overfladeaktive stoffer, silikone, voks, rosin samt kemiske stabilisatorer som hydroquinone (Kipphan, 2010)

UV hærdende trykfarver bør ikke anvendes på tykke sugende materialer som nogle typer pap. Det skyldes at farven suges ind i materialet og der er beskyttet imod påvirk-

ningen fra UV strålingen som skal hærde farven. Industrien anvender to UV hæringsprincipper:

Radical polymerisation er kun aktiv medens bestrålingen med UV foregår. Med denne process er der ofte små mængder af ureagerede binderkomponenter tilbage efter UV behandlingen er sluttet. Det kan f. eks være acrylamid, acrylsyre eller methylacrylat. Med denne proces er det vigtigt at vælge procesbetingelser som minimerer både restmonomerer og photo initiatorer i materialet.

Kation polymerisation aktiveres også med UV bestråling, men kan fortsætte efter bestrålingen er afsluttet. Hyppigt anvendes triarylsulphonium salte. Man skal dog være opmærksom på at de som biprodukt under bestråling kan give benzen. Kation processen anvendes ikke p.t. i Danmark i noget væsentligt omfang. Systemet indebærer imidlertid at man vil kunne opnå meget lavere forekomst af monomerer i det trykte emne end i radikalpolymerisationsprocessen.

Det er af betydning at kontrollere forekomsten af allergifremkaldende acrylat monomerer og andre urenheder i de råmaterialer som benyttes i UV trykfarver da mange af disse er anerkendte som allergener eller carcinogener.

Fugtevand

I offset trykprocessen bruges fugtevand til at fugte pladen, før en trykfarve påføres. For at kunne fugte pladen, skal vandet have en bestemt overfladespænding og surhed. Derfor består fugte vandet af forskellige fugte vandstilsætninger, der sikrer den rette balance imellem vand og farve, mens andre tilsætninger regulerer vandets surhedsgrad. Alkohol tilsættes for at nedsættes vandets overfladespænding. Derfor indeholder fugte vand typisk:

- Befugtningsmidler, fx Isopropylalkohol, Ethanol og blandinger heraf
- Surhedsregulatorer, fx citronsyre eller fosforsyre
- Regulering af pladefugtighed, fx latex
- Konserveringsmidler, f.eks. isothiazolinoner
- Korrosionsinhibitorer (hindring af rustdannelse), fx nitrater og bicarbonater
- Kompleksbindere (kalkbindere), fx EDTA.

Moderne fugte vandstilsætninger indeholder typisk overfladeaktive stoffer der begrænser anvendelsen af alkoholer helt eller delvist.

4.4.3 Lakering og lakker til emballagens yderside

Når pap og papir har fået påført trykfarver er det ofte et ønske at tilføje et overfladelag af lak på tryksiden af pappet. Dette lag kan tilføre trykket ekstra effekter som øget glans, øget slidfasthed, vandfasthed, og øget styrke. Der findes en lang række leverandører af lakker til dette formål og der er hos leverandørerne særlige serier af lakker som er udviklet for at opfylde kravene til anvendelse i FKM. De fleste af disse lakker er vandbaserede og mange af dem er UV hærdende lakker med vægt på anvendelse af initiatorer med lav migrationsevne. Deres betydning for fødevareforurening vil primært optræde via afsmitningseffekter mellem for og bagside af de trykte produkter.

4.4.4 Pulver til adskillelse af trykte ark

Sprøjtepulver bruges i forbindelse med offset trykning, hvor et fint pulver sprøjtes ud over arket i et jævnt lag. Dette gøres for at undgå afsmitning fra den trykte overflade op på bagsiden af det næste ark der trykkes.

Sprøjtepulver fås i forskellige kornstørrelser – typisk fra 10 til 50 µm kornstørrelse. Jo større gramvægten er for papir og karton, desto større kornstørrelse skal man bruge. Sprøjtepulver fremstilles af calcium karbonat eller af naturlig stivelse. Det er hverken opløseligt i vand eller alkohol.

5. Metoder og udstyr anvendt i projektet

Der blev i dette projekt anvendt to forskellige principper ved analyse af prøver af pap og papir jfr. afsnit 3.6.

1. "Total ekstraktion" er i princippet er den simpleste metode. Her udtrækkes ideelt set alle de skadelige stoffer kvantitativt af det foreliggende materiale. Metoden har den fordel, at man kan forberede prøven ved findeling og man kan oplukke fibermaterialet ved brug af kraftig kemisk påvirkning. Metoden giver et billede af hvilken maksimal mængde af skadelige stoffer der er til stede i fibermaterialet og som eventuelt kan migrere til fødevarer ("worst case"). Finder man en høj værdi kan en sådan undersøgelse ikke stå alene men er derimod en indikator for at der er behov for yderligere undersøgelser. Er værdien lav kan man derimod basere sin overensstemmelseserklæring på denne dokumentation.

2. Migrationstest blev udført i de videregående undersøgelser, hvor en fødevarer simulator blev anbragt på fødevarers plads i emballagen. Vi bestemte derefter ved ekstraktion af fødevarer simulatoren i hvilket omfang skadelige stoffer overførtes til simulatoren under realistiske test betingelser med hensyn til kontakttid, temperatur og luftfugtighed.

I afsnit 7 om eksperimentelle metoder er den detaljerede forsøgsplan præsenteret. I bilag 1 findes en mere detaljeret udgave af dette afsnit

5.1 Prøveudtagning, håndtering og opbevaring

Prøverne blev udtaget på trykkeriet hvor det trykte pap opbevares i stabler, hvor den trykte side af pappet ligger imod den utrykte side (fødevarerkontaktsiden) af den efterfølgende emballage. Hvis trykfarven (eller lakken) ikke er hærdet tilstrækkeligt, åbnes der mulighed for at der foregår afsmitning af komponenter fra trykfarver til fødevarerkontaktsiden (set-off). Efter modtagelse i laboratoriet af prøvemateriale opbevaredes det så om muligt i en stabel i termostateret rum ved 23°C og 50% luftfugtighed (Enpro) eller i mørke ved stuetemperatur (Fødevarer instituttet).

Ved udvælgelsen af prøvemateriale til analyserne valgtes repræsentative udsnit af tryksagerne da emballagerne ofte var uens i farveintensitet henover overfladen. Uens trykte overflader var en kilde til spredning på de opnåede analyseresultater.

5.1.1 Bestemmelse af gramvægt

Pap og papir har en evne til at optage fugtighed fra luften som afhænger såvel af temperaturen som den foreliggende luftfugtighed. Som nævnt ovenfor er denne egenskab også en funktion af den overfladebehandling (sizing) der er foretaget af fibrene. Det er derfor vigtigt at afvejningen af papir og pap foregår under kontrollerede forhold, hvor man arbejder i omgivelser med stabil temperatur og luftfugtighed. Ved denne proces vil man kunne sikre at den vægt et materiale har, er den samme ved flere vejninger over et langt tidsrum og at samme vægt vil kunne genfindes hos andre der anvender et tilsvarende klimarum. For at vurdere usikkerheden på afvejning er der foretaget en

sammenlignende vejning hos EnPro (i klimarum) og DTU Fødevarerinstitutionen (i klimaskab) jfr. afsnit 7.1.1.

Generelt blev var proceduren og testbetingelserne som følger:

- 1) udkæring af 1,00 dm² pap efter skabelon
- 2) konditionering af pappet i mindst 48 timer ved 23°C og 50% relativ luftfugtighed (RH) (tilladt udsving $\pm 2^\circ\text{C}$)
- 3) afvejning med 0,1 mg nøjagtighed. DTU-Fødevarerinstitutionen anvendte et Binder KBF 115 Klimaskab til målingerne.

5.2 Ekstraktionsmetoder

Man prøver at få det maksimale ekstraktionsudbytte, ved at behandle den undersøgte prøve med et opløsningsmiddel som forventes at kunne opløse de stoffer der undersøges for. Valget af opløsningsmiddel er derfor vigtigt, ligesom den temperatur og det tidsrum ekstraktionen foregår, har betydning for resultaterne.

Som tidligere omtalt er der i de senere år konstateret problemer med afsmitning af mineralske hydrokarboner fra tryksager baseret på genbrugspap. I dette projekt har analyser af hvad der migrerer fra selve pappet "kun" interesse fordi disse stoffer generer en korrekt bestemmelse af de stoffer, som stammer fra at pappet bliver trykt og lakeret. Det blev derfor ikke prioriteret at bestemme mineralske hydrokarboner, hvilket også ville være særdeles arbejdskrævende. Generelt blev helt upolære stoffer som mineralske olier og voks ikke medtaget i ekstraktionsmetoderne, da der i alle tilfælde indgik mindst et trin hvor ekstraktet opløses i ethanol. Trykkeriet bør kræve af sine papleverandører at pap til fødevareremballager er fri for disse mineralske hydrokarboner eller at en funktionel barriere forhindrer sundhedsskadelig migration. En udmærket oversigt over hvad der kræves af en analysemetode der medtager mineralske hydrokarboner er fornyligt publiceret (Biedermann og Grob, 2013).

5.2.1 Ekstraktion med ethanol.

Princip: Prøven blev neddelte til stykker på få cm² og kogt med ethanol i en time ved refluxtemperaturen ca 78 °C. Ren ethanol bør kvælde papir og pap meget effektivt og afslutningsvis blev solventet afdampes så der opnåedes et koncentreret ekstrakt.

Detaljer: Ved DTU Fødevarerinstitutionens variant af denne ekstraktionsmetode anvendtes et Universal Extraction System B-811 (Büchi Labortechnik, Flawil, Svejt). Den neddelte prøve (1 dm²) blev anbragt i et bæger med slib, tilsat 100 ml ethanol hvorefter bægeret monteredes i det lukkede system. Udstyret programmeredes til at koge i én time under reflux, hvorefter størstedelen af solventet blev fanget i den øvre beholder. Herved reduceredes ekstraktets volumen (i bægeret) op til 90%. DTU Fødevarerinstitutionen har erfaring for at der ikke vindes væsentligt ved at forlænge ekstraktionstiden. Der sker dog er vist tab af analytter, da en mindre (variabel) del af ethanolekstraktet tilbageholdes i pappet. Ved en gentagen ekstraktion kan der typisk frigives 4-12% yderligere af pappets "naturligt forekommende forureninger". En tredje ekstraktion giver kun få % yderligere.

5.2.2 Ekstraktion med superkritisk CO₂

Princip: Prøven neddeltes som ca. 3 mm brede 10 cm lange strimler udskåret af det valgte pap og ekstraheredes. Efter en kort indledende statisk ekstraktion blev der skabt et flow af superkritisk CO₂ gennem ekstraktionsrøret med prøvematerialet som ledtes ud i en frysefælde hvor trykket fjernes. Fra frysefælden kunne det koncentrerede ekstrakt efterfølgende skylles ud med et passende solvent.

Detaljer: Med Superkritisk CO₂ menes CO₂ i den superkritiske fase, som opstår når både det superkritiske tryk på 73,8 bar og den superkritiske temperatur på 31,1°C overstiges (se evt figuren i bilag 1). I denne fase har CO₂ egenskaber for densitet og opløsningsevne der minder om væskers, mens diffusiviteten minder om gassers. Denne kombination gør superkritiske opløsningsmidler velegnet til ekstraktion fra porøse medier. Superkritisk CO₂ alene er specielt velegnet når det er tale om ikke alt for polære stoffer. Generelt stiger opløseligheden af stoffer i CO₂ med stigende densitet af CO₂, dog kræves samtidigt højere temperatur for opløsning af mere polære stoffer.

Der blev anvendt et Suprex Autoprep 44TM SFE (supercritical Fluid Extraction) automated system fra Suprex Corporation, Pittsburgh, PA, USA som inkluderede: Autoprep 44TM modul med integreret Variopump™ SFE pump, Accutrap™ SFE collection module og MPA-1 modifier pump.

5.3 Bestemmelse af trykfarvekomponenter mv.

5.3.1 Gaskromatografi med massespektrometrisk detektion (GC-MS)

Princip: Ethanol-ekstraktet indeholdende trykfarve-stoffer mv. fra pap-prøverne injiceres, under tryk, i en opvarmet kapillarkolonne forbundet til et massespektrometer under vakuum. Kolonnen er indvendigt coated med en upolær polymer-film (en stationær fase), hvori stofferne alt efter fysisk/kemiske egenskaber som polaritet og molekylvægt er mere eller mindre opløselige. Stofferne fanges indledningsvis i en solventfilm i starten af kolonnen, som holdes kølig, men de begynder at vandre når temperaturen i ovnen øges gradvist. Efterhånden som stofferne eluerer fra kapillarkolonnen bliver de bombarderet med elektroner og ioniseret i massespektrometret. Stofferne fragmenteres på hver deres karakteristiske måde og der optages for hvert stof massespektre af de positivt ladede fragmenter, som herefter sammenlignes med spektre af rene standardstoffer eller digitale spektre i et "bibliotek".

5.3.2 Væskekromatografi med massespektrometrisk detektion (LC-TOF-MS)

Princip: Ethanol-ekstraktet indeholdende trykfarve-stoffer mv. fra pap-prøverne injiceres under tryk, i en væskekromatografisk kolonne, som er forbundet til et time of flight (TOF)- massespektrometer under vakuum. Kolonnen er placeret i en kolonneovn der fastholder den ønskede temperatur. Princippet er omvendt fase kromatografi, hvor der anvendes en upolær kolonne og en polær mobil fase. Kolonnen indeholder partikler af en upolær polymer (en stationær fase) hvori stofferne alt efter fysisk/kemiske egenskaber som polaritet og molekylvægt er mere eller mindre opløselige. Ved ændring af den mobile fases sammensætning (gradient kørsel) øges fasens hydrofobicitet (det upolære opløsningsmidlets %-del øges). Efterhånden som stofferne eluerer fra kolonnen ioniseres de ved elektro spray ionisering i massespektrometrets inlet. De herved dan-

nede ioner filtreres gennem en hexapol og ledes til time of flight detektoren hvor massen bestemmes baseret på deres flyvetid i et spændingsfelt under vakuum. Det optages spektre af hvert enkelt stof som herefter sammenlignes med spektre af rene standardstoffer hvis disse haves. Alternativt anvendes forskellige dele af softwaret til at få et bud på bruttoformel og mulig identitet.

Ved planlægningen af projektet blev der lagt vægt på analysemetoder der er egnede til ekstraktion og kvantificering af upolære stoffer. Det var da også kendt at der findes en række farlige stoffer som er markant hydrofile/polære, og som ikke ville kunne måles ved GC-MS. Der er derfor i enkelte tilfælde gennemført analyser med anvendelse af LC-MS hvor det har været muligt at få ressourcer hertil.

5.4 Udførelse af migrationstest

Det bedste billede af hvor stor en migration, der kan ske fra en emballage, fås ved at emballere fødevarer og lade den henstå i samme tidsrum, ved samme temperatur og luftfugtighed som i det virkelige liv. Men produkternes holdbarhedstider er lange og ofte bruges den samme type emballage til mange forskellige fødevarer som håndteres forskelligt. Derfor kan det hurtigt blive helt uoverkommeligt at gennemføre tests med hver enkelt fødevarer. I plastreglerne har man derfor opstillet et regelværk som bygger på at man ved hjælp af 5 veldefinerede fødevarer (til vandig, sur, alkoholisk, fed og tør fødevarer) og et sæt bestemmelser for hvordan man fastlægger eksponerings- tid og temperatur kan vise overensstemmelse med reglerne for alle typer emballager mv. Man simulerer således virkeligheden i et forsimplet og praktisk system, hvor man kan accelerere testtiden (ved at øge testtemperaturen) for at undgå at skulle vente fx 1-2 års på eksponeringen af en mysli-emballage. Emballager af papir og pap bruges oftest til emballering af tørre fødevarer, og her bruger man i plastreglerne simulatoren MPPO, som omtales i det følgende. Denne simulator anvendes derfor også i dette projekt, hvor de fleste tryksager bruges til tørre fødevarer. Simulatoren egenskaber er bestemt dels af den upolære polymer som er basis for materialet dels af den porøsitet materialet er fremstillet med og er derfor nøje defineret i lovgivningen.

Det skal nævnes, at selvom resultatet at en test med fødevarer simulator er værdifuldt, bliver det dog underkendt, hvis man finder et højere resultat i selve fødevarer.

5.4.1 Fødevarer simulatoren MPPO (TENAX®)

Der blev anvendt modificeret poly(2,6-diphenyl-p-phenylene oxide) (MPPO) med partikel størrelsen 60-80 mesh og pore størrelse 200 nm, som defineret i plastforordningen (EU 10/2011). Handelsnavnet var Tenax® (=MPPO) med en densitet på 0,25 g/cm³. Der blev brugt såvel SupelpakTM – Tenax TA rensed 60/80 mesh fra Supelco Analytical (Lot 502173, vare 12168-U) som Tenax-TA 60/80 mesh, fra Buchem bv, Holland (batchkode B153). Tenax forberedtes til brug i eksperimenter ved kogning i acetone/ ethanol eller ved ekstraktion med SCCO₂. Ved ekstraktionen fjernes noget af det lavmolekylære materiale, som var til stede i polymeren ved leverancen eller pga. en tidligere anvendelse (Tenax er dyrt, men kan genbruges efter rensning).

5.4.2 Udstyr til migrationstest

Migrationscelle: Geleglas med låg. Låget var uden pakning men belagt med epoxylak. Kontaktfladearealet var 44,2 cm².

Kemikalier og solventer: Ethanol, 96 % (Merck), n-hexan (Merck), milli-Q-vand.

Laboratorieudstyr: Varmeskabet var et Termaks serie 8000. Rotavapor R-144 Büchi (ved inddampning af ethanol anvendes vacuum på 340 mbar og 40 °C i vandbadet). Klimaskabet var et Binder KBF 115. Ved migrationstesten blev prøven eksponeret i 10 dage ved 40°C og ved 50% relativ luftfugtighed (RH).

5.4.3 Ekstraktion af opsamlede stoffer fra Tenax

I dette projekt blev Tenax ekstraheret med solventerne ethanol og SCCO₂. Ethanol-ekstraktion er tidligere vist at kunne fungere tilfredsstillende (Beldi, 2012) mens erfaringene med SCCO₂ ekstraktioner er mere begrænsede.

5.4.1 Modellering af migration

Ved de gennemførte forsøg med modellering af migration anvendtes softwarepakken Migratest Exp (til flerlagsmaterialer) fra FABES Forschungs-GmbH (München, Germany) til at regne på de eksperimentelt opnåede resultater. I softwaren beregnes migrationen vha. algoritmer med numeriske løsninger af diffusionsligningen (Mercea et al., 2008).

6. Validering af analysemetoder til ekstraktion og migrationstest

Der blev udført valideringer af

- to metoder til ekstraktionen af prøver af pap med henholdsvis ethanol og SCCO₂ og
- to metoder til ekstraktioner af portioner af fødevarsimulatoren Tenax, efter at denne har været i kontakt prøver af pap.

I alle tilfælde startedes med ens prøver af pap - med og uden tilsat modelstofopløsning. I alle tilfælde blev slutbestemmelsen foretaget med GC-MS og valideringen omfatter derfor udelukkende stoffer, som lader sig bestemme med denne teknik.

Migrationstesten blev udført i klimaskab i 10 dage ved 40 °C og 50% relativ luftfugtighed. Den ikke-trykte side af 0,44 dm² pap var i kontakt med 1,77 gram Tenax i et 200 ml geleglas med skruelåg uden pakningsmateriale. Modelstofopløsningen blev tilsat den side af pappet som vendte bort fra fødevaren/simulatoren.

Der blev bestemt "in-house" nøjagtighed (korrekthed og præcision) for multimetoderne i henhold til ISO 5725-2 (1994). Der blev udført 3-dobbelte bestemmelser af de spikede prøver over 3 forskellige dage, hvor spikeopløsningen indeholder 6 migrationsrelevante stoffer tilsat på 3 forskellige koncentrationsniveauer. På basis heraf beregnes såvel spredningen på resultaterne indenfor den enkelte analyseserie (reproducerbarhedsspredningen, S_r) som spredningen på resultater opnået over flere dage af 2 forskellige personer (reproducerbarhedsspredningen, S_R). Da hver analysemetode kun valideres af et laboratorium er der tale om den interne reproducerbarhed.

Alle data er angivet i µg stof per kg "fødevare" som beregningsmæssigt bygger på en antagelse om at 6 dm² pap kommer i kontakt med 1 kg fødevare. Når genfindelsen i *ekstraktionsmetoderne* er angivet til fx 80 %, betyder det derfor at 80 % af den mængde som er tilsat pappet kunne genfindes efter ekstraktion og inddampning. Når genfindelsen i *migrationsmetoderne* er angivet til fx 50 %, betyder det at 50 % af den mængde som er spiket til pappets fødevarekontaktside, derefter kunne ekstraheres fra Tenax efter de 10 dages eksponering. Bestemmelsesgrænserne har derfor en anden betydning en hvad der er sædvane.

I bilag 4 findes en mere detaljeret beskrivelse af arbejdet med validering af metoderne.

6.1 Forventninger til analysemetodernes ydeevne

Til vurdering af om de her anvendte analysemetoder er egnede til formålet, angives i det Tabel 6.1 den forventede ydeevne for sædvanlige kemiske analysemetoder til fødevarer med hensyn til genfindelse (fra Bratinova *et al*, 2009) og reproducerbarhed (fra NMKL, 2009).

Tabel 6.1: Forventede genfindelsesprocenter og forventede maksimale relative reproducerbarhedspredninger S_R % (CV%), afhængig af analyttens koncentration i prøven.

Koncentration	Genfindelse (%)	S_R % (CV%)
$\leq 1 \mu\text{g/kg}$	50 - 120%	23
$> 1 \mu\text{g/kg}$ til $10 \mu\text{g/kg}$	60 - 110%	
$> 10 \mu\text{g/kg}$ til $100 \mu\text{g/kg}$	70 - 120%	
$100 \mu\text{g/kg}$	70 - 110%	18
$500 \mu\text{g/kg}$		
$1000 \mu\text{g/kg}$		16

Supplerende er der i tabel 6.2 angivet resultater fra en fællesafprøvning for nationale referencelaboratorier for fødevareremballagematerialer i Europa, hvor der analyseres spiket Tenax og et plastmateriale med "kendt" indhold af en række analytter, som der er udført migrationstest med Tenax på (Beldi, 2012). Dette er den første afprøvning af sin art med denne fødevareremballagesimulator, og niveauet af analytter ligger omkring de specifikke migrationsgrænser (SMG) for stofferne, der fremgår af plastreglerne. SMG'erne er noget højere end det tilsætningsniveau vi har anvendt i dette projekt.

Tabel 6.2 Resultater opnået ved referencelaboratoriernes analyser af henholdsvis Tenax spiket med analytter og ved migrationstest til Tenax fra plast med indhold af samme analytter

Stof	Migrationsgrænse (SMG i $\mu\text{g/kg}$)	S_R % Spiket Tenax ved $1/10 \times \text{SMG}^1$	S_R % Spiket Tenax ved $1 \times \text{SMG}^1$	S_R % (fra plastfilm)
Butylhydroxytoluene (BHT)	2000	45	28	41
Benzophenon (BP)	600	(/2)21	20	22
Di-isobutylphthalat (DiBP)	--	40	30	25
Di-ethylhexyladipat (DEHA)	1800	29	21	35
Di-isononyl cyclohexan (DiNCH)	60000	24	21	16

S_R - værdierne ved $1/10$ af migrationsgrænsen er det nærmeste man pt. kan komme et relevant sammenligningsgrundlag for de her udførte analyser af spiket Tenax.

6.2 Metoder til ekstraktion af pap med henholdsvis ethanol og SCCO₂

Modelstofopløsninger blev fordelt over papprevens yderside. Efter henstand ekstraheredes pappet med ethanol ved Soxhlet eller ved superkritisk ekstraktion og stofferne bestemtes ved GC-MS med enkeltionsmonitoring (SIM). Metodernes ydeevne er sammenlignet i Tabel 6.3

Tabel 6.3: Valideringsdata for metode til ekstraktion af pap med hhv. ethanol og SCCO₂. For gruppen BP, DEHM, DEHF og DEHA, tilsat på niveau 300 µg/kg, angives minimum- og maximum-værdier.

Stoffer	Koncentrationsniveau (µg/kg)	Genfindelse (%)		kvantificeringsgrænse (µg/kg)		S _R (%)	
		ethanol	SCCO ₂	ethanol	SCCO ₂	Ethanol	SCCO ₂
Di-butyl phthalat (D4-DBP)	30	110	63	10	24	19	14
Di-isopropyl naphtalen (DiPN)	150	67	53	30	117	15	15
Butylphthalat (BP) Di-ethylhexylmaleat (DEHM) Di-ethylhexylfumarat (DEHF) Di-ethylhexyladipat (DEHA)	300	72-122	32-91	7-19	18-53	8-18	6-24

Ethanol-metodens ydeevne var tilfredsstillende på de fleste parametre, når man tager det lave koncentrationsområde i betragtning. For SCCO₂ metoden var genfindelserne generelt lavere og kvantificeringsgrænserne lidt højere. Det skyldes formentlig to forhold: CO₂ kvælder ikke pap i samme grad som ethanol. Derfor bliver cellulosefasen ikke åbnet i samme grad og en mindre eller langsommere ekstraktion kan forventes at foregå. Ved opsamlingen af stofferne i ekstraktionsudstyrets frysefælde udsættes de for en kraftig strøm af CO₂ gas over det kondenserede materiale. Dette kan føre til at de lettest flygtige stoffer i et vist omfang damper af.

Genfindelsen af DiPN var ikke helt tilfredsstillende for nogle af metoderne, men det skal bemærkes at DiPN "naturligt" forekommer som en forurening i genbrugspap og eluerer som 4-5 toppe i kromatogrammet. Den mindre genfindelse tilskrives at korrektioner for blindværdierne herved blev vanskelige at foretage korrekt.

De beregnede kvantificeringsgrænser var tilstrækkeligt lave for de fleste vurderede stoffer med migrationsgrænser ned til 50 µg/kg. I forhold til den generelle grænse på 10 µg/kg, for hvad der kan accepteres af migration af ikke - autoriserede stoffer gennem en funktionel barriere i et flerlagsmateriale af plast (jfr. afsnit 4.3) rækker det dog ikke helt. Man skal være opmærksom på at metodernes detektionsgrænser er ca. det halve af kvantificeringsgrænserne (jfr bilag 3) og en påvisning af et stof i denne lave koncentration kan udløse at man opkoncentrerer ekstraktet yderligere mhp. kvantificering. Som nævnt ovenfor anvendes der ved valideringerne SIM detektion. Når der med det samme analyseudstyr screenedes efter ukendte stoffer ved TIC var detektionsgrænserne være end del højere, da man så var nødt til at opsamle alle de relevante dannede ioner.

Når metoden skal bruges i forbindelse med worst-case vurderinger af migrationen fra et papmateriale bør bestemmelsen af detektionsgrænsen baseres på tilsætninger af de specifikke stoffer, der er tættere på grænsen. For at opnå forøget følsomhed kan det også være fornuftigt at opkoncentrere slutekstrakterne yderligere eller tage en større prøvemængde i arbejde.

I tabel 7.5 og 7.7 er der anført repeterbarhedsspredning for "naturligt" forekommende stoffer i tryksagerne. Der ses god overensstemmelse med de her opnåede værdier.

6.3 Metoder til ekstraktion af eksponeret Tenax-fødevarsimulator med ethanol og SCCO₂

Ved denne metode fordeltes modelstofopløsningen på den side af 0,44 dm² pap som skal vende bort fra fødevaren. Efter henstand blev pappet anbragt i migrationscelle med fødevarerkontaktsiden vendende ind beholderens inderside, hvor en portion Tenax var placeret. Efter 10 dages eksponeringstid deltes Tenax-portionen i to halvdele og den ene halvdel ekstraheres med ethanol. Stofferne bestemtes ved GC-MS med enkeltionsmonitoring (SIM). En oversigt over metodernes ydeevne er vist i Tabel 6.4

Tabel 6.4: Valideringsdata for metoder til ekstraktion af Tenax med henholdsvis ethanol og SCCO₂. For gruppen BP, DEHM, DEHF og DEHA, på niveau 679 µg/kg, angives minimum- og maximum-værdier.

Stoffer	Koncentrationsniveau (µg/kg)	Genfindelse (%)		kvantificeringsgrænse (µg/kg)		S _R (%)	
		ethanol	SCCO ₂	ethanol	SCCO ₂	Ethanol	SCCO ₂
Di-butyl phthalat (D4-DBP)	68	55	51	34	19	23	17
Di-isopropyl naphtalen (DiPN)	341	69	65	69	141	15	8
Butylphthalat (BP) Di-ethylhexylmaleat (DEHM) Di-ethylhexylfumarat (DEHF) Di-ethylhexyladipat (DEHA)	682	31-50	25-67	36-78	23-87	7-15	5-23

Overordnet ses en reduceret "genfindelse" af de stoffer, som oprindeligt blev tilsat til pappet. Når det tages i betragtning at migrationscellen ikke er fuldstændig tæt mod omgivelserne som der udveksles gasser med, er det tankevækkende at migrationen gennem pappet alligevel er så stor. Der er dog, som det kunne forventes, en svag tendens til at migrationen/genfindelsen af de mest flygtige stoffer er højest.

Den interne procentvise reproducerbarhedsspredning er på niveau med metoden hvor pappet direkte ekstraheres med ethanol.

I tabel 7.5 hvor der er data for migration af "naturligt" forekommende stoffer i tryksagerne ses dog en høj repeterbarhedsspredning. Dette indikerer at de "rigtige" trykte prøver er mere inhomogene end spikede utrykte prøver.

Ved vurdering af CO₂ metodens ydeevne vil man forvente at den klarer sig bedre i forhold til ethanol ekstraktion, når der er tale om Tenax. Det skyldes at Tenax er en ret

upolær polymer som kvældes godt af CO₂, og som kan forventes også at have opsamlet upolære forbindelser ved migrationen. Da disse stoffer også vil være letopløselige i CO₂ er der tale om en test, der er egnet til at vise CO₂ metoden under optimale forhold. Disse forventninger ses bekræftet ved sammenligning af data i tabel 6.4 hvor CO₂ metodens ydeevne ligger på niveau med ethanol ekstraktion af Tenax.

6.4 anbefalinger om valg af analysemetode

Som konklusion på denne validering kan man udlede at ethanol ekstraktion generelt er lidt mere effektiv end SCCO₂ ekstraktion når det gælder effektiv kvældning og ekstraktion af pap. Drejede det sig om ekstraktion af Tenax var udbyttet med de to forskellige ekstraktionsmidler helt sammenlignelige.

Begge metoder vil dog kræve anvendelse af noget større prøvemængder eller opkoncentrering af ekstraktet såfremt en kvantitativ bestemmelsesgrænse på 10 µg/kg skal kunne nås for de fleste stoffer i en generel screeningsanalyse.

7. Karakterisering af tryksagerne og koncentrationsberegninger

En oversigt over samtlige analyserede prøver ses i tabel 7.1. Ved modtagelse af prøverne er der indledningsvis gennemført bestemmelse af gramvægten. Den kan bruges til at etablere forbindelsen mellem en udkåret papprøves vægt og dens overfladeareal. Når man kender den endelige emballages udformning, ved man samtidig hvilket areal (og dermed papmængde), der kommer i direkte eller indirekte kontakt med fødevarer. Gramvægten er en meget reproducerbar værdi som kan være nyttig når laboratorier (eller trykkerier) udveksler prøvemateriale. I projektet indgik en sammenligning af de resultater der blev opnået på 2 forskellige laboratorier.

I projektet udtrykkes alle resultater af valideringer og eksperimenter i $\mu\text{g}/\text{kg}$ fødevarer, idet der følges de normalt anvendte konventioner indenfor reguleringen af fødevarer-kontaktmaterialer af plast i EU. Dette er gjort for at muliggøre en let og meningsfyldt sammenligning mellem de opnåede detektionsgrænser og resultater opnået med forskellige analysemetoder.

Tabel 7.1: Oversigt over prøvetyper med angivelse af de prøvenumre der indgår i den eksperimentelle del af projektet

Trykke- teknik	Type af tryk og lak	Type af Pap				
		Vir- gin fiber	Virgin fiber/ mekanisk masse	Virgin/ genbrug Sammen- sat materi- ale	Genbrugskar- ton	Karton med bar- rierelag af PET plast
Ikke trykt	Rent pap (grundtyperne)	1,2	3,4	7	5,6	17
	Pap som se- nere trykkes		8,19,26,32,3 4		11,14	
Offset	Oliebaseret trykfarve		9,20		12,15	18
	UV-hærdende		22,33			
Flexo- grafi	Vandfortynd- bar trykfarve		27			
Lake- ring, ef- ter tryk- ning	Vandfortynd- bar lak		10,21,36		13,16	18
	UV-lak		22,33			

7.1.1 Bestemmelse af gramvægte

Gramvægte for to typer ikke-trykt (prøve 8 og 11) og en type trykt pap (prøve 9) blev bestemt på 2 laboratorier. Hvert laboratorium foretog 5 bestemmelser. Der var ikke signifikant forskel på de resultater som opnåedes på de to laboratorier, idet forskellen mellem de opnåede gennemsnitsværdier var mindre end standardafvigelsen på de to laboratoriers egne bestemmelser. Det konkluderedes at man umiddelbart kan sammenligne vægt og arealangivelser opnået på de to laboratorier.

7.1.2 Migrationsgrænser og konventionel omregning mellem enheder

Alle resultater blev opgivet i enheden milligram (mg) eller mikrogram (μg) per kg fødevarer eller fødevarer simulator. Mange af analyserne gav i første omgang koncentrationen i en vægtmængde pap fx i $\mu\text{g/g}$ pap som omregnedes til $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ pap.

Når EU-kommissionen fastlægger migrationsgrænser for stoffer der anvendes i fødevarer kontaktmaterialer, følger man normalt bestemte konventioner for borgernes eksponering – dels at en voksen EU-borger spiser 1 kg emballeret fødevarer om dagen – dels at 1 kg fødevarer emballeres i en terning med 6 sider $a' 1 \text{ dm}^2$.

Ved at udtrykke resultaterne i ekstraheret (eller migreret) mængde fra 6 dm^2 pap fås således et udtryk som svarer til den maksimalt ekstraherede mængde (eller migrationen) pr. kg emballeret fødevarer. Det giver god mening at sammenligne denne værdi med en migrationsgrænse. I tabellerne angives sådanne værdier, hvor de har kunnet findes i EU eller National lovgivning.

Omregning af ekstraktionsresultat:
Indhold pr. gram pap =>
indhold pr dm^2 =>
indhold pr 6 dm^2 = maksimalt indhold i 1 kg fødevarer

Omregning af resultat af migrationstest:
migration pr dm^2 =>
migration pr. 6 dm^2 = migration pr kg fødevarer simulator

7.1.3 Udførte ekstraktioner og migrationstest på ikke-trykte materialer

I projektets startfase blev der foretaget analyser af de forskellige grundtyper af pap som trykkeriet anvendte (prøve 1 til 7) for at kunne man sammenligne indholdet af ekstraherbare kontaminanter og tilsætningsstoffer i materialerne. Herudover indgik der i de senere undersøgelser også ikke-trykte materialer. I disse tilfælde er det den samme batch af pap, som der senere i produktionsprocessen trykkes på og eventuelt lakeres på.

Af nedenstående oversigt fremgår det hvilke eksperimenter der er gennemført og hvilke metoder prøverne blev analyseret med.

Prøvenumre	Ekstraktion af pap med		Migrationstest + ekstraktion med	
	Ethanol	SCCO ₂	Ethanol	SCCO ₂
1-8	X	x		
11,14, 17	X	x		
19	X	x	x	
26,32,34	X	x	x	x

7.1.4 Identifikation, kvantificering og detektionsgrænser ved GC-MS analyse

Der var stor forskel på hvor sikkert identiteten af de påviste stoffer blev bestemt. Der blev således brugt forskellige fremgangsmåder alt efter om det rene standardstof var til rådighed, eller om identifikationen beroede på sammenligninger med digitale bibliotekspektre. Tilsvarende var sikkerheden af den kvantitative bestemmelse vidt forskellig alt efter om et stof kunne kvantificeres vha. det rene standardstof eller om det blev kvantiseret ved at antage, at det gav samme respons som en af de interne standarder der er tilsat i alle analyser.

I forbindelse med identifikation og evt. kvantificering af stoffer ved lavtopløsende GC-MS anvendes følgende koder i de efterfølgende resultatskemaer:

- Kategori 1: Stoffet er identificeret og kvantificeret ved sammenligning med rent standardstof.
- Kategori 2: Stoffet er identificeret ved sammenligning med et NIST-spektrum, hvor der er fundet stor lighed. Evt. kvantifikation er sket ved sammenligning med respons af en intern standard, hvor stoffets respons normalt ligger inden for udstyrets linearitetsområde.
- Kategori 3: Ved sammenligning af spektre fra NIST-biblioteket vurderes stoffet at tilhøre en bestemt stoftype. Evt. kvantifikation er sket ved sammenligning med respons af intern standard, hvor stoffets/ernes respons normalt ligger inden for udstyrets linearitetsområde.

Detektionsgrænserne for stoffene var ret forskellig alt efter hvilken fremgangsmåde der benyttedes: De laveste detektionsgrænser blev typisk opnået ved enkeltionsmonitoring (SIM) som også blev anvendt ved valideringen. Metoden bygger på at man udelukkende udvælger og opsamler nogle få store eller karakteristiske ioner fra stoffets fragmenteringsmønster (spektrum). SIM-kvantificering forudsætter at man har det rene standardstof til rådighed. Der er således tale om kategori 1 stoffer.

Når der derimod screenes for ukendte stoffer opsamles alle de dannede ioner og der opsamles total-ions kromatogrammer (TIC). På basis af disse kan der efterfølgende optegnes kromatogrammer af en eller flere "ekstraherede" enkelte ioner (EIC). Detektionsgrænserne ved kvantificering med TIC er væsentlig højere end ved SIM.

7.2 Analyser af de anvendte typer af pap (uden tryk)

Der blev brugt ethanolekstraktion af pappøverne ved den generelle screeningsanalyse af de forskellige papkvaliteter som anvendes af trykkeriet. Af resultaterne i tabel 7.2 fremgår det at der er en klar sammenhæng mellem indholdet af genbrugsfibre i pappet og antal og mængde af forureninger der kan påvises i ekstraktet.

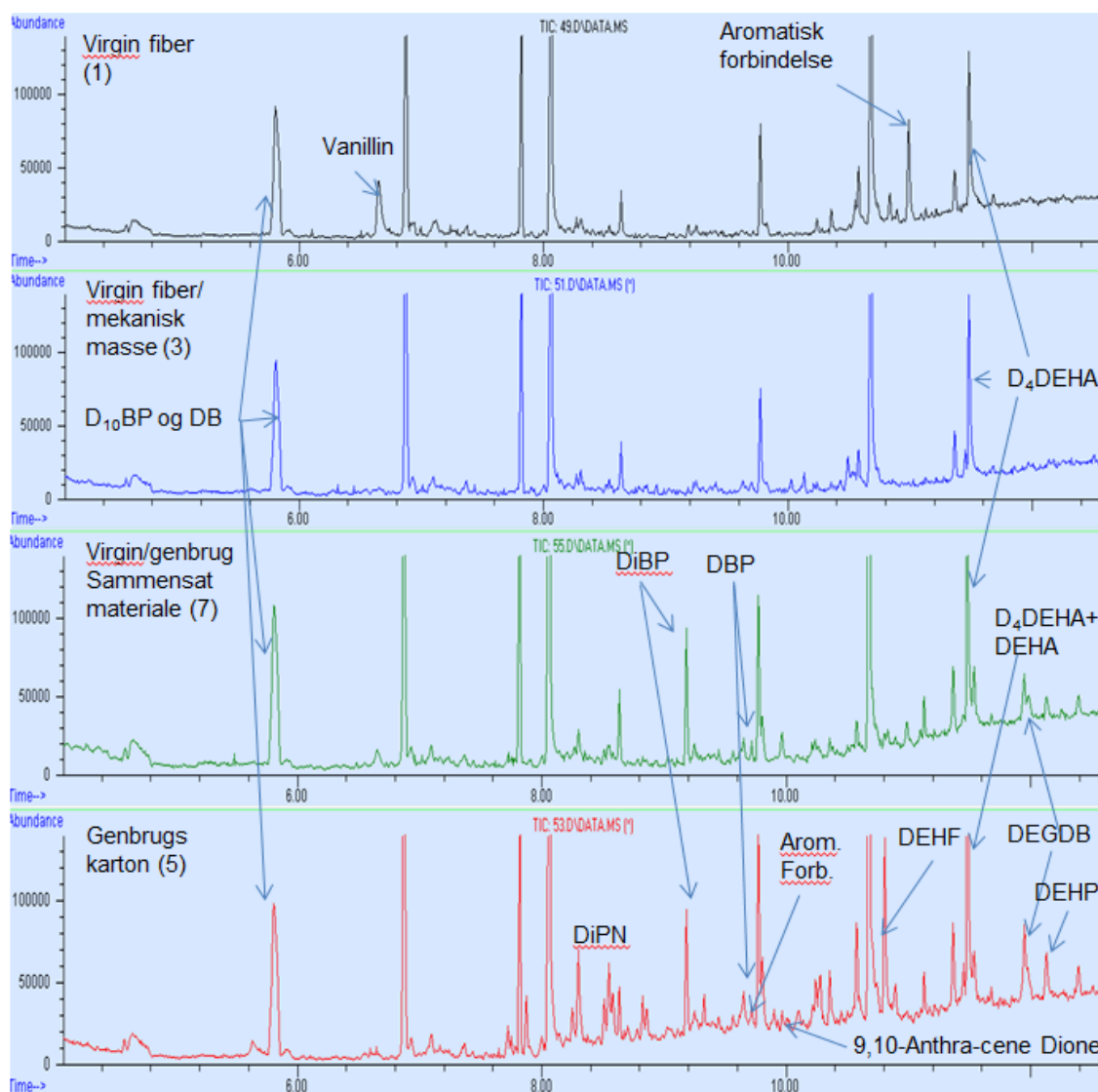
Tabel 7.2: Resultat af screeningsanalyser for ikke-trykte pap ekstraheret med ethanol.

Fundne stoffer			Pap-type (prøvenummer) ("worst case" stofindhold i µg/kg fødevarer)*					Bemærkninger om restriktioner, TDI-værdier, anvendelse og lignende.
Stofnavn Evt. type	ID-kategori	CAS nummer (ligner mest)	Virgin fiber/kemisk masse (gns. 1,2)	Virgin fiber/ mekanisk masse (gns. 3,4) {sup fra 19}	Virgin/genbrug Sammensat (7)	Genbrugs karton (gns 5,6), {sup fra 14}	Karton med PET-plast (17)	
Vanillin	2	121-33-5	185					Vurderet aromastof, 1800 µg/person/dag er acceptabelt (EFSA, 2013). Muligt nedbrydningsprodukt fra træets lignin.
2,6-Di-tertbutyl-4-ethylphenol	3	(4130-42-1)					x	Evt. nedbrydningsprodukt fra antioksidant i plasten. QmA 4,8 mg/6 dm ² (EU 10/2011). Ikke kvantificeret.
Benzophenon	1	119-61-9		{20}	30	72		Typisk forurening i genbrugsfibre. UV-photoinitiator. SMG fra plast 600 µg/kg (EU 10/2011)
Di-isopropylnaphtalen (DiPN)	1	24157-81-1			150	564		Syntetisk solvent (ikke i mineralsk olie) fra selvkopierende papir (Biederman og Grob 2012).
Di-isobutylphthalat (DiBP)	1	84-69-5			450	299		Tidligere brugt i bla. lime (Fieca, 2013). Formodes at have samme toksicitet som DBP. Ikke vurderet. Svejts, liste B, additiv < 10µg/kg
Di-butylphthalat (DBP)	1	84-74-2				65		Plastproduktionshjælpstof , SMG 0,3 mg/kg (EU 10/2011)
Alifatiske estre (fle-re)	2	-					175	
Aromatisk forbindelse	3	(75941-90-1)			60			
9,10-Antracene Dione	2	84-65-1			60			Svejts, liste B, additiv, ikke evalueret < 10µg/kg
p-p-methoxychlorolefin	3	(2132-70-9)					50	
Fumaric acid, bis(2-ethylhexyl) ester (DEHF)	2	141-02-6				347		Svejts, liste B, monomer, ikke evalueret < 10µg/kg
Aromatisk forbindelse	3	(54827-17-7)	343					
Di-2-ethylhexyladipat (DEHA)	1	103-23-1				107		Plastadditiv SMG 18 mg/kg (EU 10/2011)
Diethylenglycol dibenzoate (DEGDB)	2	120-55-8			90	58		Svejts, liste B, additiv, ikke evalueret < 10µg/kg
Di-2-ethylhexylphthalat (DEHP)	1	117-81-7				74		Plastadditiv med begrænset anvendelse, SMG 1,5 mg/kg (EU 10/2011)
C17-C24 alifatiske estre	3	(621-61-4)		{250}		{55}		Anvendes som erstatning for mineralske olier, kilde??

*) Der er taget gennemsnit at indhold fundet i 2 batch af samme pap-kvalitet.

{tal}: Supplerende data fra en tredje batch (eneste data fra denne batch)

Stoffer som Benzophenon, DiPN, DiBP, DBP og DEHP er typiske forureninger man forventer at se i genbrugsfibre, og som tidligere kan have været brugt til forskellige tekniske formål, dvs ikke primære fødevareemballager (Bradley, 2008, Vinggaard, 2000). En række af stofferne stammer formentlig fra tidligere brug af trykfarver, da en del optræder på den svejtsiske positivliste over trykfarvestoffer (FOPH, 2011). De fleste af disse var imidlertid ikke-evaluerede stoffer og er omfattet af den generelle svejtsiske migrationsgrænse på 10 µg/kg. Det skal bemærkes at der ikke optræder mineralske hydrokarboner i tabellen. Det er velkendt at særdeles komplekse blandinger af disse stoffer, som bruges i avispirtrykfarver, findes i genbrugspap (Biedermann og Grob, 2012) . Mineralske hydrokarboner bruges ikke i trykfarver til fødevareemballage, og er derfor fravalgt i dette projekt bla. fordi analyserne herfor er meget krævende at udføre. I og med de anvendte analysemetoder alle indeholder et ekstraktionstrin med ethanol vil vi kun i begrænset omfang ekstrahere disse stoffer pga. deres dårlige opløselighed i det polære solvent. I figur 7.1 er der sammenlignet kromatogrammer af de forskellige pap-kvaliteter, hvilket giver et godt visuelt indtryk af at forureningsindholdet stiger med mængden af genbrugsfibre i pappet. En stor del af den gradvist forhøjede basislinie i de nederste kromatogrammer kan efter alt at dømme tilskrives forekomsten af mineralske hydrokarboner.



Figur 7.1: Sammenligning af GC-MS-TIC kromatogrammer fra ethanolekstrakter af de 4 vigtigste pap-kvaliteter som indgår i projektet

7.3 Analyser og migrationstest af tryksager

7.3.1 Tryksager med oliebaseerede trykfarver

Størstedelen af de i projektet analyserede prøver er trykt med oliebaseerede farver. Af oversigten fremgår de udførte analyser på trykte materialer med oliebaseeret trykfarve:

Prøvenumre	Ekstraktion af pap med		Migrationstest + ekstraktion med	
	Ethanol	SCCO ₂	Ethanol	SCCO ₂
9	x	x		
12,15	x	x		
20	x	x	x	
(36)	x	x	x	X

Prøve 36 er både trykt med oliebaseerede farver og lakeret med vandlak og der er i dette afsnit brugt data for de stoffer der skønnes at stamme fra trykfarverne.

Tabel 7.3: Stoffer fundet ved ekstraktion af pap med oliebaseerede farver. Der er udelukkende medtaget stoffer som er tilført ved trykprocessen. Der er sammenlignet med opløsninger af enkelte af trykfarverne i hhv. ethanol og cyclohexan.

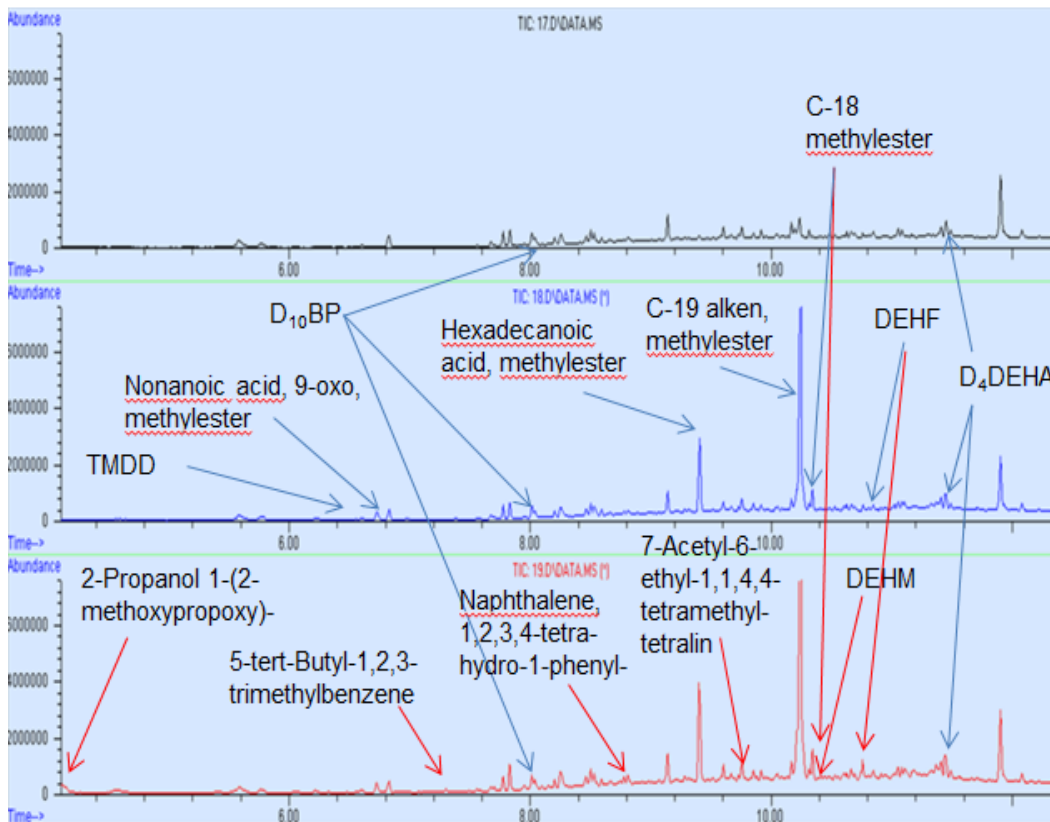
Fundne stoffer			Prøver ekstraheret med ethanol (µg/kg fødevarer "worst case")				Stoffet set i trykfarven	Bemærkninger om restriktioner, TDI-værdier, anvendelse og lignende.
Stofnavn (evt. type)	ID-kategori	CAS nummer (ligner mest)	9	12	15	20		
2-propanol 1-(2-methoxypropoxy)-	2	(13429-07-7)					(x)	solvent?
2,4,7,9 Tetramethyl-5-decindiol (TMDD *)	2	(126-86-3)	x	x	x	x		ikke-ionisk overfladeaktivt stof i coatings, ink og lim(EPA, 2008)
5-t-Butyl-1,2,3-trimethylbenzene	3	(98-23-7)					x	intet
Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-phenyl-		(3018-20-0)						intet
Nonanoic acid, 9-oxo, methylester	2	1931-63-1	x	30	55	x		intet
7-Acetyl-6-ethyl-,1,4,4-tetramethyltetralin	3	(88-29-9)				120	x	Max 1,2% tilladt i parfume, SCCNFP, 1998.
Hexadecanoic acid, methylester **)	1-2	112-39-0	x	600	486	x	x	intet
C-19 alken, methylester	2	(112-62-9)	78	3044	2374	118	x	intet
Stearic acid (C-18), methylester	2	112-61-8	x	x	142		x	intet
Fumaric acid, bis(2-ethylhexyl) ester (DEHF)	1	141-02-6			x		x	Svejts, liste B, monomer, ikke evalueret < 10µg/kg
Dehydroabietic acid, methyl ester	2	1235-74-1				118	x	
Diethylen glycol dibenzoate (DEGDB)	2	120-55-8		315				Svejts, liste B, additiv, ikke evalueret < 10µg/kg

*) et "x" angiver at koncentrationen er tæt på detektionsgrænsen eller at der har været interferenser fra co-eluerende stoffer. En koncentration kan derfor ikke beregnes.

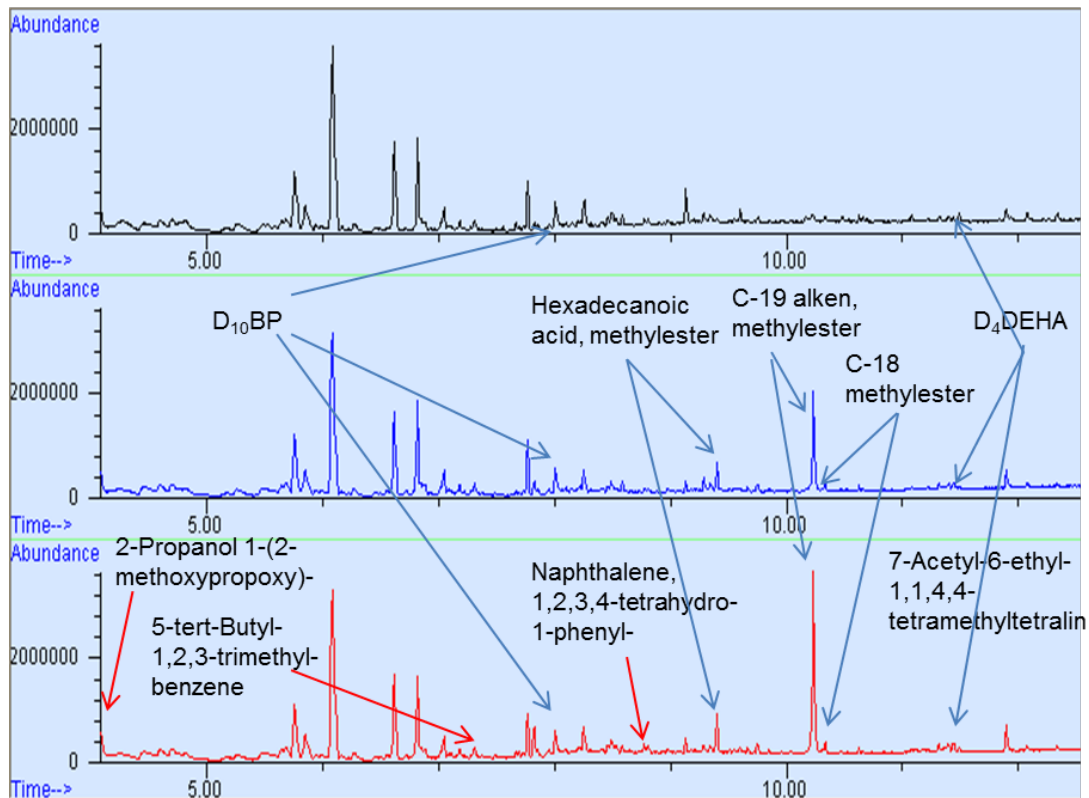
**) Hexadecanoic acid methyl ester (methyl palmitate) blev også bestemt ved 3 uafhængige bestemmelser af prøve 36 ved ethanol ekstraktion overfor rent standardstof i en koncentration på 885 µg/kg med en CV% på 12. Ved den tilsvarende SCCO2-ekstraktion fandtes 460 µg/kg med en CV% på 14.

Der var betydelig forskel på den stofmængde der bestemtes med ethanol ekstraktion og med superkritisk CO₂. Ethanolekstraktionen gav generelt højere resultater (mere "worst case"). Kromatogrammer af prøve 15 (pap med tryk) ses som de midterste kromatogrammer i henholdsvis figur 7.2 (ethanol ekstraktion) og figur 7.3 (superkritisk ekstraktion). I de to figurer sammenlignes kromatogrammer af henholdsvis den rene pap, den trykte pap og den trykte pap tilført et lag vandlak.

Dominerende toppe i kromatogrammerne af prøve 16 var methylestrene af C-16 til C-19 fedtsyrer der må formodes at fungere som solventer i den oliebaseerede trykfarve. Ved fuldstændig migration kan der teoretisk overføres 3-5 mg/kg fødevare. I prøve 18 er der tale om en længere-kædet alifatisk ester som ved fuld migration til fødevaren kan nå op på 12 mg/kg. Stofferne er ikke individuelt opført på positivlister, men kan muligvis være det som en del af blandinger.



Figuren 7.2 GC-MS-TIC kromatogrammer for henholdsvis prøve 14 (pap), 15 (pap med tryk) og 16 (pap med tryk og vandlak) efter direkte ekstraktion med ethanol.



Figuren 7.3 GC-MS-TIC kromatogrammer for henholdsvis prøve 11 (pap), 15 (pap med tryk) og 16 (pap med tryk og vandlak) efter direkte ekstraktion med SCCO₂.

Ved migrationstest af prøve 20 til Tenax blev der kun overført få stoffer i en mængde større end metodens detektionsgrænse. Disse fremgår af tabel 7.4.

Tabel 7.4: Stoffer fundet ved migrationstest til Tenax af prøve 20 med oliebase-rede farver. Der er suppleret med data fra prøve 36.

Fundne stoffer			Tenax-prøve eks-traheret med ethanol * (µg/kg fødevare)	Stoffet fundet i prøve 36
Stofnavn Evt. type	ID-kategori	CAS nummer (ligner mest)		
Hexadecanoic acid, methylester*)	2	112-39-0	X	x
7-Acetyl-6-ethyl-1,1,4,4-tetramethyltetralin	3	(88-29-9)	141	x
Dehydroabietic acid, methyl ester	2	1235-74-1	74	x

*) Hexadecanoic acid methyl ester blev også bestemt ved 3 uafhængige bestemmelser af prøve 36 ved test med Tenax overfor rent standardstof. Mængden i ethanolekstraktet svarede til 170 µg/kg med en CV % på 35. Ved den tilsvarende SCCO2-ekstraktion fandtes 80 µg/kg med en CV % på 37.

Som det fremgår af tabellen ses var en af fedtsyre-estrene C16 - methylester påviselig, men kunne ikke kvantificeres. Af fodnoterne til tabel 7.3 og 7.4 fremgår det at stoffet også blev fundet i prøve 36, hvor det ligeledes vurderedes at stamme fra den oliebase-rede trykfarve. I pappet fandtes en mængde svarende 885 µg/kg fødevare, mens der i simulatoren Tenax blev fundet 170 µg/kg eller godt 19%. Ved de tilsvarende SCCO2 ekstraktioner var migrationen godt 17%.

Methylesteren af dehydroabietic acid er en rosin-ester og er sandsynligvis en harmløs ingrediens i den mængde som den er migreret. 7-Acetyl-6-ethyl-1,1,4,4-tetramethyltetralin er usikkert bestemt og trykkeriet vil kontakte trykfarveleverandøren for at få oplyst om stoffet eller et lignende stof er en tilsat ingrediens. Samtidig spørges til dets toksikologi.

7.3.2 Tryksager med vandopløselige farver

Analyser på tryksager med vandopløselige farver:

Prøvenumre	Ekstraktion af pap med		Migrationstest + ekstraktion med	
	Ethanol	SCCO ₂	Ethanol	SCCO ₂
27	x	x	x	x

Der blev i perioden kun produceret en enkelt prøve med vandopløselige trykfarver. Der blev ikke fundet stoffer stammende herfra hverken i GC-MS eller LC-MS-analyserne.

7.3.3 Tryksager med UV-baserede farver og lakker

De foretagne analyser på tryksager med UV-baserede farver og lakker fremgår af følgende oversigt::

Prøvenumre	Ekstraktion af pap med		Migrationstest + ekstraktion med	
	Ethanol	SCCO ₂	Ethanol	SCCO ₂
22	x	x	x	
33	x	x	x	x

I tabel 7.5 (og på figur 7.4) sammenlignes resultaterne for ekstraktion af de UV-lakerede papprøver med resultaterne fra migrationstesten til Tenax.

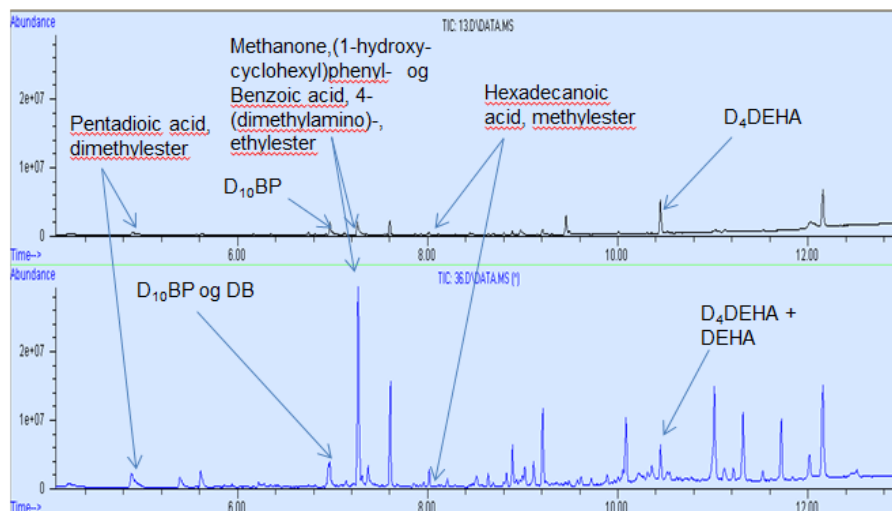
For prøve 22 ses en lille overskridelse af migrationsgrænsen for fotoinitiatoren Benzophenon. I prøve 33 er der alt for høj migration af de to øvrige ikke-vurderede fotoinitiatorer set i forhold til den svejtsiske 10 µg/kg grænsen. Trykfarverne er af typen "hybridfarver" og er nu udgået af trykkeriets sortiment.

Solventet Pentadioic acid, dimethylester ses i begge prøver. Resultaterne for dette stof var dårligt reproducerbare og niveauet svingende med de forskellige analysemetoder. Under alle omstændigheder var migrationen dog uacceptabelt høj set i forhold til 10 µg/kg grænsen.

For de 2 fotoinitiatorer er overførslen til Tenax fra pappet fra 32 -37 %. Af den mindre flygtige phthalat DEHP overføres omkring 12%. Generelt er usikkerheden på bestemmelsen af stofferne i Tenax behæftet med betydelig større usikkerhed end man kunne forvente ud fra valideringen af metoden. Variationskoefficienten er beregnet på basis af en 3-dobbeltbestemmelse og kan tildels forklares ved at den ene af bestemmelserne viste sig at være dobbelt så høj som i de to øvrige.

Tabel 7.5: Stoffer fundet ved ethanolekstraktion og migrationstest af pap med oliebase-rede farver og UV-lak. Der er udelukkende medtaget stoffer som er tilført ved UV-tryk og UV-lakeringer.

Fundne stoffer			Prøve 22 og 33 ekstraheret direkte med ethanol(µg/kg fødevarer "worst case" samt CV%)				Tenaxsimulator fra prøve 22 og 33 ekstraheret med ethanol (µg/kg fødevarer og CV%)				Referencer/ Bemærkninger
Stofnavn Evt. type	ID- kate- te- gori	CAS nummer (ligner mest)	Prøve 22	CV%	Prøve 33	CV%	Prøve 22	CV%	Prøve 33	CV%	
Pentadioic acid, dimethylester (Glutaric acid dimethyl ester)	1	1119-40-0	3900		725	4	X		1220	40	Svejtsisk trykfarveliste, solvent og additiv, ikke evalueret (B). < 10 µg/kg
Benzophenon	1	119-61-9	5250	7	< 35	7	688	6	<107		Fotoinitiator og Additiv til plast med SMG 0,6 mg/kg (EU 10/2011)
Methanone,(1-hydroxy cyclohexyl)phenyl-	1	947-19-3	x		826	7			306	53	Svejtsisk trykfarveliste, monomer og fotoinitiator, ikke evalueret (B). < 10 µg/kg
Benzoic acid, 4-(dimethylamino)-,ethylester	1	10287-53-3			396	6			126	49	Svejtsisk trykfarveliste, monomer additiv og fotoinitiator, under reevaluering (A). SML 0.05 mg/kg
DiBP	1	84-69-5	76	43							Svejtsisk trykfarveliste B, additive, ikke evalueret. < 10µg/kg
DEHP	1	117-81-7	308	3			37	7			Plastadditiv med begrænset anvendelse, SMG 1,5 mg/kg (EU 10/2011)



Figur 7.4: Prøve 33: Sammenligning mellem ethanolekstrakt af pap (nederst) og ethanol ekstrakt af Tenax-migrat (øverst)

En sammenligning af de to kromatogrammer i figur 7.4 viser klart at Tenax ekstraktet er langt lettere at gå til, da de mange små toppe er fraværende. Massespektrene bliver herved renere ligesom GC-MS systemet ikke forurenes i samme grad. Hvis man kan betragte migrationen til Tenax som det bedste udtryk for migrationen til den aktuelle fødevarer, er det naturligvis langt at foretrække at måle på dette ekstrakt. Ved SCCO₂ ekstraktionerne fandtes stofferne generelt i noget lavere koncentrationer end i disse ekstrakter. Tryksager med Vandbaserede lakker

Mange af de prøver som er trykt med oliebasefarver er efterfølgende lakeret med vandlak. De aktuelle prøver fremgår af oversigten:

Prøvenumre	Ekstraktion af pap med		Migrationstest + ekstraktion med	
	Ethanol	SCCO ₂	Ethanol	SCCO ₂
10	x	x		
13,16	x	x		
21	x	x	x	
36	x	x	x	x

I tabel 7.6 ses resultaterne af de direkte ekstraktioner af pappet med henholdsvis ethanol og SCCO₂. Der er kun anført stoffer som menes at stamme fra vandlakken.

Tabel 7.6: Stoffer fundet ved ethanolekstraktion ekstrakter af pap med oliebaserede farver og VB-lak. Der er udelukkende medtaget stoffer som er tilført ved lakeringen.

Fundne stoffer			Prøver ekstraheret direkte med ethanol (µg/kg fødevarer "worst case")							Stoffet set i vandlak	Referencer/bemærkninger
Stofnavn Evt. type	ID-kate- te- gori	CAS nummer (ligner mest)	10	13	16	18	21	36	CV% prøve 36		
2-propanol 1-(2-methoxypropoxy)-	2	(13429-07-7)	56	24	x	43	x	x		x	solvent
5-tert-Butyl-1,2,3-trimethylbenzene	3	98-23-7	X	x	x	x	x	x		x	
Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-phenyl-	3	(3018-20-0)	X	x	x	36	x	x		i.p.	
7-Acetyl-6-ethyl-1,1,4,4-tetramethyltetralin	3	(88-29-9)	X	x	x	68	x	x		x	(moskus duftstof)
Maleic acid, bis(2-ethylhexyl) ester (DEHM)	1	142-16-5	ip	x	x		x	283	6,9	x	Svejtsisk trykfarveliste, monomer, ikke evalueret (B). < 10 µg/kg
Fumaric acid, bis(2-ethylhexyl) ester (DEHF)	1	141-02-6	56	132	x	179	259	2828	8,1	x	Svejtsisk trykfarveliste, monomer, ikke evalueret (B). < 10 µg/kg

Som det fremgår af tabel 7.6 kunne alle de påviste stoffer (excl. CAS 3018-20-0) også ses i en ethanol opløsning af den ren vandlak. For prøvenumrene 10, 13, 18, 21 og 36 gælder det at DEHM og DEHF er kvantificeret i SIM. De øvrige stoffer er identificeret og kvantificeret i scanspektre (EIC) overfor intern standard. Det skal bemærkes at CV% på de tredobbelte bestemmelser er tilfredsstillende, idet de stemmer overens med de angivne for repeterbarhedsspredningen Sr (tabel 6.2 og 6.3) Spredningen på 4,1% for DEHF, ligger endog under det forventede interval på 6-35%.

Forekomsten af Diethylhexylfumerat (DEHF) er tidligere set (Bradley et al., 2008) og er tilskrevet brugen af di(2-ethylhexyl) sulfosuccinat (DEHSS) som emulgator i vandlakker, idet DEHF skulle være et nedbrydningsprodukt heraf (Fiselier et al, 2010). Stoffet optræder dog også på den svejtsiske liste over ikke evaluerede stoffer til trykfarver. DEHM menes at forekomme som et ikke-reageret udgangsstof ved fremstillingen af DEHSS. Det kan forekomme i en restkoncentration på op til 10% i den "rene" DEHSS.

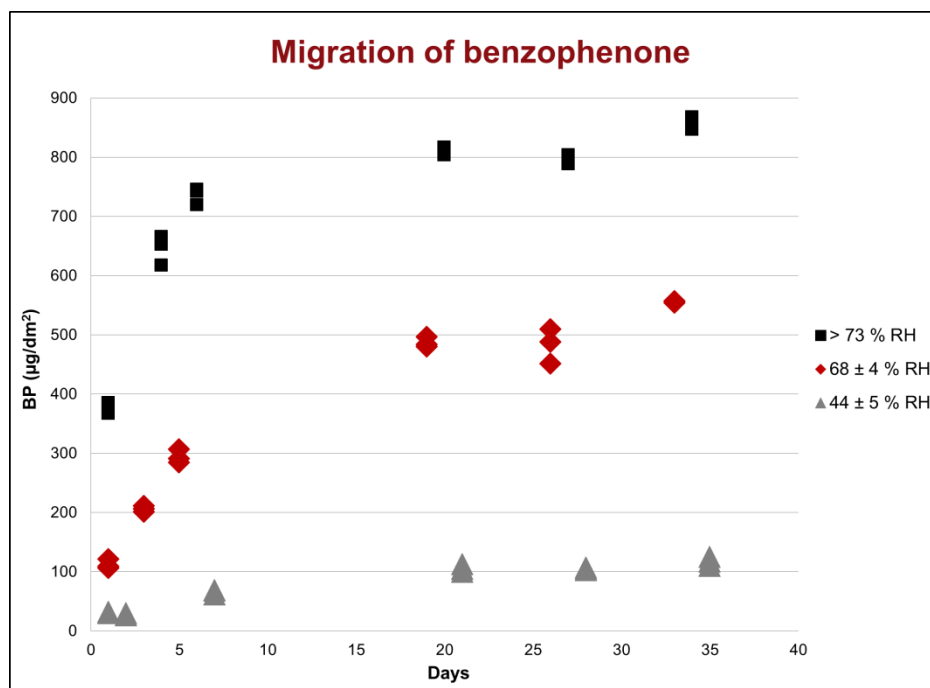
Stoffet optræder på den svejtsiske positivliste over ikke evaluerede stoffer til trykfarver og har derfor principielt en migrationsgrænse på 10 µg/kg. Både de Svejtsiske og de Tyske myndigheder har dog ved sammenligning med lignende stoffers toksikologiske egenskaber vurderet at en væsentlig højere migration kan accepteres (Fiselier et al, 2010).

Der blev også foretaget migrationstest med Tenax til prøverne 21 og 36. Der blev i disse test ikke påvist stoffer som var tilført ved lakeringen. Dette er ganske bemærkelsesværdigt da migrations-metoden netop er valideret for DEHF og DEHM, som er de stoffer der ses i højest koncentration i solventekstrakterne af prøverne. Man skulle derfor forvente af se henholdsvis 36 og 50 % af den mængde som blev fundet i ethanolekstraktet. En mulig forklaring kunne være at trykfarvelagene i en kort testperiode (10 dage ved 40 °C) virker som en barriere overfor migrationen af disse to stoffer. De migrerer i så små mængder at de falder under TIC/EIC-detektionsgrænsen.

7.3.4 Luftfugtighedens indflydelse på migrationen af UV photoinitiatoren Benzophenon

Der blev som nævnt i afsnit 5 gennemført en separat undersøgelse af luftfugtighedens betydning for migrationen af fotoinitiatoren Benzophenon. Eksperimentet som er vist i Figur 7.5 demonstrerer at en øget relativ luftfugtighed i testperioden betyder en stærkt forøget migration.

Figur 7.5 Migration af Benzophenon til Tenax som funktion af tid og luftfugtighed



Det skal nævnes at disse eksperimentelle resultater som er udført med prøve 22, er opnået ved et lidt andet set-up af migrationstesten, end resultaterne i tabel 7.5. Resultatet fra migrationstesten i tabel 7.5 er opnået i en, ud mod atmosfæren i klimaskabet (ved 50% RH), ikke tæt migrationscelle. I eksperimenterne i figur 7.6 er migrationscellen forsejlet udadtil med en plastfilm, idet pappets luftfugtighed styres via placering af mættede saltopløsninger placeret inde i cellen. Vigtigst er det dog nok at varigheden af testen er længere og temperaturen højere (34°C) Den noget højere migration som ses i dette set-up, kan også til dels skyldes at benzophenonen ikke kan "undslippe" til den ydre atmosfære.

De overordnede forskningsmæssige formål med disse kinetiske eksperimenter var at udlede diffusions og fordelingskoefficienter til brug i den af Zülch og Piringler, (2010) foreslåede model og derved bidrage til dens videre udvikling.

De markante resultater giver også anledning til at understrege at det er af stor betydning at man ved migrationstest af pap med fødevarsimulatoren Tenax, ikke bare arbejder med kontrolleret temperatur og varighed af testen (som ved test af plast), men også må arbejde med kontrolleret og konstant luftfugtighed i testperioden.

7.3.5 Brug af LC-MS/MS metoden

Som anført i afsnit 5.3.2 er der udviklet en LC-MS/MS-screeningsmetode som dog ikke blev valideret i forbindelse med dette projekt. Metoden har været anvendt til analyse af opløsninger af rene trykfarver og resultaterne heraf er afrapporteret andetsteds (Krüger Jensen L., 2011). Herudover er metoden forsøgt anvendt til bestemmelse af eventuelle biocider i fugte vand. Biocidet chlormethylisothiazolinone kunne bestemmes med metoden, men kunne ikke findes hverken i det fortyndede fugte vand eller i Tenax migrater fra prøverne 27 (flexografi, vandfortyndbar farve), 33 (offset, UV-hærdende) eller 36 (offset, vandfortyndbar lak). Stoffet blev ikke påvist i prøverne men det skønnes at detektionsgrænsen var for høj i forhold til en 10 µg/kg grænse.

8. Diskussion af resultater af eksperimentelt arbejde

8.1 Valget af pap-kvaliteter og tryksager

I projektet blev der anvendte prøvematerialer og trykmetoder som er typiske for dansk-producerede tryksager.

Der indgik tryksager produceret med off-set og flexografi, som er de vigtigste trykteknikker til fødevareremballager. Off-set prøverne er trykt med henholdsvis oliebaseerede og UV-hærdende trykfarver mens flexo-trykket er udført med vandopløselige farver.

I projektet blev der især fokuseret på de stoffer som stammer fra trykfarverne og der blev derfor analyseret trykte og utrykte prøver fra samme batch, så man kunne se hvor de ekstraherede stoffer stammede fra. De fleste af papkvaliteterne indeholder genbrugsfibre, men i forskellig kvalitet og mængde. Det kunne konstateres at indholdet af typiske forureninger som phthalater, DiPN, benzophenon stiger med stigende indhold af genbrugsfibre. Det samme må formodes at gælde for indholdet af andre forurenninger, som ikke direkte indgik i analyseprogrammet. Antal og mængde af forurenninger i genbrugsfibre er i et vist omfang uforudsigeligt og det har ikke været hensigten at forsøge at gøre rede for dem alle. De anvendte metoder medtager eksempelvis kun i begrænset omfang forureninger som mineralske hydrokarboner, bisphenol A mv. som vi des at forekomme.

Som nævnt kan der fra overfladelimningen af pap findes betydelige mængder af stoffblandinger som alkyl succinic anhydride (ASA), alkyl ketene dimer (AKD) og rosinvoks og rosin i pappet. Disse produkter indeholder, ligesom de mineralske hydrokarboner, mange forskellige enkeltstoffer der kan forekomme i ekstrakterne, men som så vidt muligt er fravalgt så analysen kan koncentreres om de stoffer som er tilført pappet under selve trykningen.

Mens der med de anvendte metoder ikke kunne påvises stoffer af interesse i flexo-tryksager trykt med vandbaseerede trykfarver, kunne der i de øvrige prøver påvises en række stoffer som stammer fra trykfarver og lakker. Specielt i de tryksager som var lakeret med UV- eller vandlak, kunne der findes bidrag herfra.

8.2 Ekstraktion, migrationstest og slutbestemmelse

Valideringsresultaterne viser at det med en SIM- metode er muligt at opnå en detektionsgrænse som er tilstrækkelig til at opdage om et kendt stof overholder migrationsgrænsen i den det svejtsiske lovgivning for ikke-vurderede trykfarvestoffer på 10 µg/kg. Generelt vil det dog for en generel TIC-screening for ukendte stoffer med en tilsvarende følsomhed kræve at der tages større prøvemængder i arbejde for at opnå tilstrækkelige stofmængder til det her anvendte analyseudstyr.

Valget af ekstraktionsmiddel er naturligvis af stor betydning for hvilke stoffer der bliver trukket ud, dels af pappet, dels af fødevarerens simulatoren Tenax under ekstraktionen. I

praksis er det ikke muligt at udtrække alle de relevante forbindelse som resultat af en enkelt ekstraktion. Det skyldes at trykfarve og lakker udover neutrale (middelpolære) stoffer kan indeholde såvel stærkt hydrofobe (upolære) forbindelser som kraftigt hydrofile (polære) forbindelser. I projektet valgte vi ethanol som ekstraktionsmiddel til at ekstrahere de fleste forbindelser bortset fra de stærkt hydrophobe stoffer. Til sidstnævnte formål brugte vi SCCO₂ som også medtager de middelpolære stoffer. Erfaringerne fra projektet var dog at ethanol kvælder papet bedst og giver den mest effektive ekstraktion.

Ved at vælge co-solventer til SCCO₂ - eller helt andre solventer til ekstraktionerne - ville ekstraktions"profilen" kunne flyttes samtidig med at papet kvældes effektivt. Vidste man på forhånd hvilken klasse af forbindelser som analysen skal give information om, kunne analysearbejdet herved optimeres betydelig.

I migrationsanalyserne hvor den neutrale Tenax ekstraheres til slut fungerede de to ekstraktionsmetoder med sammenlignelige resultater. I de tilfælde hvor mange analyser skal foretages kan SCCO₂ metoden have en fordel ved at kunne gennemføres hurtigere og mere automatiseret.

Størstedelen af slutbestemmelserne er af resourcemæssige årsager blevet udført ved GC-MS. Dette udelukkede bestemmelsen af ioniske og stærkt polære forbindelser. I de tilfælde hvor disse forbindelser skal bestemmes vil detektion med LC-MS være en bedre metode. Samtidig bør man anvendte ekstraktion med vand.

Det var for alle analyserne vigtigt at det udvalgte pap havde en repræsentativ intensitet og dækningsgrad af farver og lakker.

8.3 Kendte og ukendte stoffer i tryksagerne

Stort set alle tryksagerne indeholder stoffer stammende fra trykfarver og lakker i en mængde der, hvis alt migrerer til fødevarer, kan overstige den generelle svejtsiske migrationsgrænse for ikke-vurderede positivlistestoffer. Migrationstestene med fødevareresimulatoren Tenax viser dog at migrationen kun i nogle tilfælde bliver problematisk. Værst ser de ud i UV-trykte/lakerede prøver, hvor migrationen af 3 forskellige fotoinitiatorer var høj når man sammenligner med migrationsgrænserne.

Som det ses i nogle af de viste chromatogrammer af papekstrakter optrådte der et betydeligt antal stoffer som ikke er identificeret. Mange af disse stammede fra det anvendte pap og fra den evt. indvendige coating/lakering og har ikke nogen direkte relevans i forbindelse med en vurdering af stoffer stammende fra trykfarver.

Man kunne forestille sig at en analyse af selve trykfarven og lakken ville lette analysearbejdet med ekstrakterne og i nogen tilfælde blev opløsninger af de anvendte trykfarver da også analyseret. Imidlertid øges antallet af ekstrakter der skal analyseres og vurderes herved, da man ofte bruger 4-6 trykfarver og en lak til en tryksag. Efter trykningen vil en stor del af trykfarvens bestanddele vil være fordampet og at andre komponenter kan være hærdet og dermed kemisk ændret under trykning og tørring af pap-

pet. Endeligt er det sædvanligt at trykkerierne tilsætter deres egne komponenter til de farver de får leveret.

Sammenfattende må man sige at det ved kemiske analyser alene ikke er realistisk at redegøre for alle forbindelser som optræder i pappet som følge af trykkeprocessen. En sådan udtømmende analyse vil være for tidskrævende og kostbar til at den normalt vil kunne gennemføres som led i virksomhedens egenkontrol eller ved den offentlige kontrol.

9. anbefalinger fra projektgruppen

De følgende anbefalinger retter sig imod trykkerier. De er opstillet på baggrund, dels af de eksisterende regler og vejledninger som findes på området, dels af det eksperimentelle arbejde der er udført i projektet og den relaterede videnskabelige litteratur om emnet som er blevet diskuteret.

GMP og produktion af sikre tryksager med kendt kemi

Det er både et kundekrav fra fødevarerindustrien og et lovgivningsmæssigt krav fra myndighederne at trykkerierne følger en god fremstillingsmæssig praksis (GMP). Til inspiration ved opbygning af et nyt system, eller til optimering af et eksisterende, henviser vi til Milana et al. (2011). Det er helt afgørende at informationer om materialer og stoffer hele vejen fra råvareleverandørerne af trykfarver og lakker helt til fødevarerproducenten er tilgængelige. Trykkerierne må bede leverandørerne dokumentere deres varer med reference til de nyeste autoritative regelsæt. Som eksempel kan nævnes den svejtsiske lovgivning (FOPH 2011) om trykfarver. Dette informationsgrundlag er en forudsætning for at trykkeriet kan udforme fyldestgørende og troværdige overensstemmelseserklæringer til deres kunder. Krav til udformningen af sådanne erklæringer findes i vejledning fra Nordisk Ministerråd (2012) og i en vejledning fra FVST og Danske erhvervsorganisationer (FVST, 2011).

Projektgruppen opfordrer leverandørerne til at give trykkerierne adgang til alle nødvendige oplysninger om produkternes sammensætning (evt fortroligt via uvildige konsulenter/laboratorier der agerer på trykkeriernes vegne). Det gælder oplysninger om identitet og toksicitet af stofferne, og tilsvarende oplysninger om urenheder der er til stede. Hvor det er muligt bør der også foreligge oplysninger om stoffernes eventuelle reaktionsprodukter. For samtlige stoffer skal vurderinger af deres eventuelle migration til fødevarerne gennemføres. Dette er en forudsætning for at trykkerierne kan vurdere, om der skal foretages supplerende analyser af de færdige tryksager.

Pappet er en vigtig del af tryksagen

Det er umuligt at beskæftige sig med tryksager uden også at forholde sig til kvaliteten af det pap der trykkes på. En god tryksag opstår først når trykteknikken er valgt og pappet, trykfarven og lakken passer sammen. Men der opereres i et stærkt konkurrencepræget globalt marked hvor parametre som pris, pappets kaliber (gramvægt), stivhedstal (afhænger fx af fiberlængde), salgbarhed (tryksagens udseende) og egnethed til en given type fødevarerkontakt (fx indhold af genbrugsfibre) alle spiller en rolle ved indkøb af råvarer. Af betydning for prisen er også muligheden for import af billigt pap fra ikke-EU lande af nye typer træmasse baseret på eukalyptus og forskellige typer hårdtræ. Alt efter hvilken virgin fiber der er tale om vil der optræde forskellige stoffer som kan ekstraheres og migrere og som derfor indgår i den samlede vurdering af tryksagen.

De dårligste kvaliteter af genbrugspap er ikke egnede til direkte fødevarerkontakt. Skal de overhovedet bruges til fødevareremballage, skal de forsynes med en effektiv alsidig

funktionel barriere. Selvom mange forureninger i disse produkter er forudsigelige kan en del af de forureninger som forekommer i sagens natur ikke forudses. På sigt må det forventes at en stadig større andel af genbrugsfibrene stammer fra andre træsorter end dem der sædvanligt bruges i Europa. Besparelsen ved brug af genbrugspap kan derfor ofte blive gå til et øget behov for analyser og kontrol.

Sikkerheden af trykfarverne skal være dokumenterbar

Trykkerierne har en interesse i at sælge produkter som sikrer en høj fødevarer-sikkerhed. Trykfarver og lakker til fødevareremballager bør derfor generelt ikke indeholde kræftfremkaldende, mutagene og reproduktionsskadelige stoffer som efter trykprocessen kan forventes at forblive ureagerede tilbage i tryksagen i små mængder. Der bør udvises særlig opmærksomhed ved brug af UV-farver og lakker. Mange fotoinitiatorer er ikke vurderet toksikologisk og det er vigtigt at leverandørerne dokumenterer at de anvender initiatorer med lav migration og toksisitet. I hybridfarver kan der udover fotoinitiatorer også være monomerer tilstede som kræver termisk og oxidativ hærkning. Dette kan medføre specifikke krav om tørringstemperatur og lagringstid af trykte materialer før anvendelsen som FKM. Konkret fandt vi i projektet problemer med for høj migration af fotoinitiatorer fra de såkaldte hybridlakker og trykkeriet er derfor gået bort fra at bruge dette produkt.

Trykfarve- og lakproducenterne kan risikere, at der i de råvarer de indkøber forekommer "not intentionally added substances" (NIAS) og at der dannes toksiske reaktionsprodukter ud fra de bevidst tilsatte stoffer under brugen. Det anbefales derfor ved stikprøvekontrol at kontrollere for stoffer der sandsynligt kan forekomme (fx DEHF som nedbrydningsprodukt af emulgatoren DEHSS og DEHM som forurening i DEHSS). Konkret fandt vi i projektet for høj migration af DEHF og DEHM.

Analysestrategi og konklusioner på analysearbejdet

Når man som trykkeri og producent af fødevareremballager skal dokumentere overensstemmelse med fødevarerlovgivningen er anbefalingerne fra dette projekt at man følger den strategi som er beskrevet i afsnit 3.6: Jo mere trykkeriet (eller den konsulentvirksomhed som trykkeriet har uddelegeret arbejdet til) ved om trykfarveingredienser og de eventuelle reaktionsprodukter heraf – jo lettere er opgaven. Kan man få oplyst produkternes sammensætning og deres indbyrdes reaktioner kan arbejdet forenkles meget. Det meste af arbejdet kan herved reduceres til

- simple beregninger (hvad er koncentrationen i fødevareren hvis alt migrerer?),
- modellering af migrationen (under realistiske anvendelsesbetingelser)
- dedikerede analyser, hvor man kun kigger efter et enkelt eller nogle få kendte stoffer.

I projektet fandt vi eksempler på brug af ikke-vurderede trykfarver indvendigt i emballagen, hvilket er i modstrid med GMP-reguleringen. Denne brug er ophørt og er erstattet af pap lamineret med en indfarvet PE-film eller andre egnede barrirematerialer.

Erfaringerne fra dette projekt viser at der ikke findes en enkelt og simpel analysemetode, som man kan bruge til at dokumentere fravær af alle relevante stoffer i de koncentrationer som kan give uønsket migration. Det er nødvendigt for de forskellige klasser af stoffer at tilpasse ekstraktionsmetoden samt at sikre at MS metode(rne) er kalibreret på relevante referencestoffer.

Konkret fandt vi for de afprøvede stoffer og prøver at ethanol ekstraktion generelt er lidt mere effektiv end ekstraktion med superkritisk CO₂ når det gælder effektiv kvældning og ekstraktion af pap. Drejede det sig om ekstraktion af Tenax var udbyttet med de to forskellige ekstraktionsmidler helt sammenlignelige. Generelt skal der ekstraheres noget større prøvemængder eller ske en yderligere opkoncentrering af ekstraktet såfremt en kvantitativ bestemmelsesgrænse på 10 µg/kg skal kunne nås for mange stoffer i en generel screeningsanalyse.

Hvis man ved at emballagen udelukkende skal bruges til tørre fødevarer er en migrationstest med Tenax dog en mulighed, specielt hvis man ved hvilke klasser af stoffer man skal lede efter. Da kun et begrænset antal stoffer migrerer i mængder der er over detektionsgrænserne kan analysearbejdet være overkommeligt.

10. Referencer:

Arbejdstilsynet 2003, At-vejledning om leverandørbrugsanvisning (sikkerhedsdatablad) og teknisk datablad for stoffer og materialer, At-vejledning C.0.12, Maj 2003.

Barnkob L.L. 2012, Evaluering af en matematisk model til beregning af migration fra fødevarekontaktmaterialer af pap, Bachelorprojekt ved DTU Fødevareinstituttet

Barnkob L.L. og Petersen J.H. 2013, Effect of relative humidity on the migration of benzophenone from paperboard into the food simulant Tenax and modelling hereof, Food Additives and Contaminants 30, 395-402

BASF (2012) http://www.basf.com/group/corporate/en/brand/EPOTAL_ECO

Beldi G., Jakubowska N., Peyches Bach A., Simoneau C. (2012) Development of a harmonised method for specific migration into the new simulant for dry foods established in Regulation 10/2011: Establishment of precision criteria from an EU interlaboratory comparison organized by the EURL- Food Contact Materials for the quantification from and migration into poly(2,6-diphenyl phenylene oxide), Publication Office of the European Union, Luxembourg, JRC Scientific and Technical Report, EUR 25680 EN <http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/111111111/27288> , tilgået 4/2-2013

Biedermann M., Uematsu Y., Grob K., 2011, "Mineral oil contents in paper and board recycled to paperboard for food packaging" Packaging Technology and Science 24, 61-73

Biedermann M., Grob K, 2012, Review: On-line coupled high performance liquid chromatography-gas chromatography for the analysis of contamination by mineral oil. Part 2: Migration from paperboard into dry foods: Interpretation of chromatograms. Journal of Chromatography A, 1255, 76- 99

Biedermann M., Grob K., 2013, Is comprehensive analysis of potentially relevant migrants from recycled paperboard into foods feasible?, Journal of Chromatography A, 1272, 106- 115.

Bratinova S., Raffael B., Simoneau C. (2009) Guidelines for performance criteria and validation procedures of analytical methods used in controls of food contact materials. 1st edition 2009. Publication Office of the European Union, Luxembourg, JRC Scientific and Technical Report, EUR 24105 EN. <http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/111111111/1326> tilgået 4/2-2012

Bradley EL, Honkalampi-Hämäläinen U, Weber A, Andersson MA, Bertaud F, Castle L, Dahlman O, Hakulinen P, Hoornstra D, Lhuguenot J-C, et al. 2008. The BIOSAFEP-

PER project for in vitro toxicity assessments: Preparation, detailed chemical characterisation and testing of extracts from paper and board samples. Food Chem Toxicol. 46:2498–2509.

Branchebeskrivelse for Trykkerier. Teknik og Administration Nr 2. 2003

CEN/DS/TS 14234 : 2003 ; Materialer og genstande i kontakt med fødevarer – Polymere belægninger på papir og pap - Vejledning i udvælgelse af betingelser og prøvningsmetoder for total migration samt efterfølgende teknisk analyse, Dansk Standard

CEN. 2002. EN 1186-1: Materials and articles in contact with foodstuffs — plastics — Part 1: Guide to the selection of conditions and test methods for overall migration. Dansk Standard

CEN. 2005. EN 13130-1: Materials and articles in contact with foodstuffs — plastics — Part 1: Guide to test methods for the specific migration of substances from plastics to foods and food simulants and the determination of specific monomers and additives in plastics and selection of conditions of exposure to food simulants. Dansk Standard

CEN, 2004, DS/EN 14338 Papir og karton til fødevareemballage – betingelser til bestemmelse af migrering fra papir og karton ved brug af Polyphenylenoxid (Tenax) som simulant, Dansk Standard

CEPI, 2010, Good Manufacturing Practice for the Manufacture of Paper and Board for Food Contact, issue 1, September 2010, available at <http://www.cepi.org/>

CEPI, 2012, Industry guideline for the Compliance of Paper & Board Materials and Articles for Food Contact issue 2, September 2012, developed by CEFIC, CEPI, CITPA, FPE, available from <http://www.cepi.org/>

COE, 2007, Policy statement concerning printing ink applied to the non-food contact surface of food packaging, ver 2 10-10-2007 tilgået 8/4-2013 på <https://wcd.coe.int/com.instranet.InstraServlet?command=com.instranet.CmdBlobGet&InstranetImage=1400302&SecMode=1&DocId=890320&Usage=2>

European Commission. 2013. Rapid Alert System for Food and Feed (RASFF) – RASFF portal – online searchable database. Available from: http://ec.europa.eu/food/food/rapidalert/rasff_portal_database_en.htm

EFSA, 2013, Scientific Opinion on Flavouring Group Evaluation 23, Revision 4 (FGE.23Rev4): Aliphatic, alicyclic and aromatic ethers including anisole derivatives from chemical groups 15, 16, 22, 26 and 301, EFSA Panel on Food Contact Materials, Enzymes, Flavourings and Processing Aids (CEF), EFSA Journal 2013;11(2):3092.

EPA 2008 U.S. Environmental Protection Agency September 2008 Supporting Documents for Risk-Based Prioritization, Supporting Documents for Initial Risk-Based Prioritization of High Production Volume Chemicals 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyne-4,7-diol (CASRN 126-86-3)

(9th CI and CA Index Name: 5-Decyne-4,7-diol, 2,4,7,9-tetramethyl-).
Tilgået 27/3-2013 på http://www.epa.gov/hpvis/rbp/126-86-3_2,4,7,9-tetramethyl_Web_SuppDocs_Sept2008.pdf

FVST, 2011 Fødevarekontaktmaterialer og genstande (FKM) – egenkontrol og dokumentation. Rapport med vejledning og forslag til initiativer fra Fødevarestyrelsen og danske erhvervsorganisationer. Opdateret udgave april 2011. Kan downloades fra www.fvst.dk.

FVST, 2013, Sådan undgår du fluorerede stoffer fra emballage,
http://www.foedevarestyrelsen.dk/Foedevare/Kemiske_forureninger/Sider/Saadan-undgaar-du-fluorerede-stoffer-fra-emballage.aspx

EuPIA, 2012a, Guideline on Printing Inks applied to the non-food contact surface of food packaging materials and articles July 2012 –tilgået 29/3-2013 på
http://www.eupia.org/uploads/tx_edm/2011-11-14_EuPIA_Guideline_for_Food_Packaging_Inks_-_November_2011__corr_July_2012.pdf

Eupia, 2012b, Information leaflet, tilgået 29/3-2012 på
http://www.eupia.org/uploads/tx_edm/2012-02-14_Information_leaflet_Food_Packaging_Inks_corr_120710.pdf

Ewender J og Welle F (2012), Evaluation of different mineral oil barriers for cardboard packed food 5th international Symposium on Food Packaging, 14-16 November 2012.

Fiselier K., Rutschmann E., McCombie G. and Grob K., 2010, Migration of di(2-ethylhexyl) maleate from cardboard boxes into foods, Eur Food Res Technol 230:619–626.

FOPH, 2011, Ordinance of the FDHA on Materials and articles, specielt Annex 6, tilgået 01.04.2013 på
<http://www.bag.admin.ch/themen/lebensmittel/04867/10015/index.html?lang=en>

Grossmann H (2007) “The limits of paper recycling –an European Approach
<http://www.tappi.org/content/events/07recycle/papers/grossmann.pdf>

Hoekstra E.J., Petersen J.H., Bustos J. (2011), Guidance document on fat reduction factor, functional barrier concept, phthalates and primary aromatic amines. Publication Office of the European Union, Luxembourg, JRC Scientific and Technical Report, EUR 25112 EN. <http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/111111111/22989>
tilgået 4/2-2013.

[Hotchkiss J. H.](#) “Food-packaging interactions influencing quality and safety Food Additives and Contaminants” **Volume 14, Issue 6-7**, pages 601-607; (1997)
DOI:10.1080/02652039709374572

ISO 5725-2 (1995). Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method, Committee on conformity assessment, International Organization for Standardization (ISO).

Jensen, L.K. 2011, Screeningsmetode på LCMS(TOF) til identifikation af stoffer anvendt i trykfarver til fødevareemballage, Afgangprojekt ved teknisk diplomuddannelse i bioteknologi, procesteknologi og kemi, Syddansk Universitet

King, Jerry W, 2002, Supercritical Fluid Extraction: Present status and prospects, *Grasas y Aceites*, Vol. 53. Fast. 1, 8-21

Mercea P, Petrescu L, Piringer O, Tosa V. 2008, User friendly software for migration estimation. I: Piringer og Baner (ed). *Plastic packaging: interactions with foods and pharmaceuticals*. 2nd ed. Weinheim (Germany): Wiley-VCH, p. 263–296.

Milana MR, Denaro M, Feliciani R, Maggio A, Maini A, Padula G (Ed.). 2011, *Prescrizione CAST Project. Guidelines for the application of the Regulation (EC) 2023/2006 to the supply chain of materials and articles intended to come into contact with food*. Roma: Istituto Superiore di Sanità; 2011. (Rapporti ISTISAN 11/37).

MST 1998, "Vurdering af UV-hærdende trykfarver og -lakker i et samlet miljøperspektiv" Miljøstyrelsen rapport nr. 439 1998

Nordisk Ministerråd, 2012, Food contact materials and articles: Printing Inks, Check lists for compliance in industry and trade by food inspection. Rapport 2012: 521 Tema Nord. kan hentes på www.norden.org.

NMKL procedure nr. 4, version 3 (2009). Validation of chemical analytical methods.

Rockwood industries: www.rockwoodadditives.com (2008)

SCCNFP, 1998, Opinion of the Scientific Committee on Cosmetic and non-food products intended for Consumers concerning 7-Acetyl-6-Ethyl-1,1,4,4-Tetramethyl-1,2,3,4-Tetrahydronaphtalen (AETT), adopted by the plenary session of the SCCNFP of 21 January 1998,

http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/consumer_safety/opinions/sccnfp_opinions_97_04/sccp_out15_en.htm

Schäfer A, 2013, Head of Sector – Food Contact Materials, European Commission DG Health and Consumers – SANCO, Unit E6 Innovation & sustainability, F101 02/180 B-1049 Brussels/Belgium. E-mail correspondence of 19-02-2013.

Simoneau C et al. 2010. Applicability of generally recognised diffusion models for the estimation of specific migration in support of EU Directive 2002/72/EC. JRC Scientific and Technical Report, EUR 24514 EN

Luxembourg: Publication Office of the European Union; Available from: <http://publications.jr> 550

[c.ec.europa.eu/repository/bitstream/111111111/14935/1/reqno_jrc59476_mathmod_v10_cs_2010_09_24_final.pdf%5b1%5d.pdf](https://ec.europa.eu/repository/bitstream/111111111/14935/1/reqno_jrc59476_mathmod_v10_cs_2010_09_24_final.pdf%5b1%5d.pdf)

Vinggaard A.M., Körner W., Lund K.H., Bolz U. and Petersen J.H., 2000, "Identification and Quantification of Estrogenic Compounds in Recycled and Virgin Paper for Household Use As Determined by an in Vitro Yeast Estrogen Screen and Chemical Analysis" *Chemical Research in Toxicology*, 13, 1214-1222.

Zülch A, Piringer O. 2010. Measurement and modeling of migration from paper and board into foodstuffs and dry food simulants. *Food Addit Contam.*27(9):1306–1324.

Tak til

NaturErhverv, Ministeriet for Fødevarer, Landbrug og Fiskeri har via Innovationsloven støttet gennemførelsen af dette projekt økonomisk (J. nr 3414-09-02483)

Bilag A Afsnittet: Materialer og metoder anvendt i projektet (med detaljer)

Der blev i dette projekt anvendt to forskellige principper ved analyse af prøver af pap og papir jfr. afsnit 3.6.

”Total ekstraktion” er i princippet er den simpleste metode. Her udtrækkes ideelt set alle de skadelige stoffer kvantitativt af det foreliggende materiale. Metoden har den fordel, at man kan forberede prøven ved findeling og man kan oplukke fibermaterialet ved brug af kraftig kemisk påvirkning. Metoden giver et billede af hvilken maksimal mængde af skadelige stoffer der er til stede i fibermaterialet og som eventuelt kan migrere til fødevaren (”worst case”). Finder man en høj værdi kan en sådan undersøgelse ikke stå alene men er derimod en indikator for at der er behov for yderligere undersøgelser. Er værdien lav kan man derimod basere sin overensstemmelseserklæring på denne dokumentation.

I de videregående undersøgelser udførtes migrationstest hvor en fødevarsimulator blev anbragt på fødevarens plads i emballagen. Vi bestemte derefter ved ekstraktion af fødevarsimulatoren i hvilket omfang skadelige stoffer overførtes til simulatoren under realistiske test betingelser med hensyn til kontakttid, temperatur og luftfugtighed.

I afsnit 7 om eksperimentelle metoder er den detaljerede forsøgsplan præsenteret.

10.1 Prøveudtagning, håndtering og opbevaring

Prøverne blev udtaget på trykkeriet hvor det trykte pap opbevares i stabler, hvor den trykte side af pappet ligger imod den utrykte side (fødevarekontaktsiden) af den efterfølgende emballage. Hvis trykfarven (eller lakken) ikke er hærdet tilstrækkeligt, åbnes der mulighed for at der foregår afsmitning af komponenter fra trykfarver til fødevarekontaktsiden (set-off). Efter modtagelse i laboratoriet af prøvemateriale opbevaredes det så om muligt i en stabel i termostateret rum ved 23°C og 50% luftfugtighed (Enpro) eller i mørke ved stuetemperatur (Fødevareinstituttet). Ved udvælgelsen af prøvemateriale til analyserne valgtes repræsentative udsnit af tryksagerne da emballagerne ofte var uens i farveintensitet henover overfladen. Uens trykte overflader var en kilde til spredning på de opnåede analyseresultater.

10.1.1 Bestemmelse af gramvægt

Pap og papir har en evne til at optage fugtighed fra luften som afhænger såvel af temperaturen som den foreliggende luftfugtighed. Som nævnt ovenfor er denne egenskab også en funktion af den overfladebehandling (sizing) der er foretaget af fibre. Det er derfor vigtigt at afvejningen af papir og pap foregår under kontrollerede forhold, hvor man arbejder i omgivelser med stabil temperatur og luftfugtighed. Ved denne proces vil man kunne sikre at den vægt et materiale har, er den samme ved flere vejninger over et langt tidsrum og at samme vægt vil kunne findes hos andre der anvender et tilsvarende klimarum. For at vurdere usikkerheden på afvejning er der foretaget en sammenlignende vejning hos EnPro (i klimarum) og DTU Fødevareinstituttet (i klimaskab) jfr. afsnit 7.1.1.

Generelt blev var proceduren og testbetingelserne som følger:

- 1) udskæring af 1,00 dm² pap efter skabelon

- 2) konditionering af pappet i mindst 48 timer ved 23°C og 50% relativ luftfugtighed (RH) (tilladt udsving $\pm 2^\circ\text{C}$)
- 3) afvejning med 0,1 mg nøjagtighed. DTU-Fødevareinstituttet anvendte et Binder KBF 115 Klimaskab til målingerne.

10.2 Ekstraktionsmetoder

Man prøver at få det maksimale ekstraktionsudbytte, ved at behandle den undersøgte prøve med et opløsningsmiddel som forventes at kunne opløse de stoffer der undersøges for. Valget af opløsningsmiddel er derfor vigtigt, ligesom den temperatur og det tidsrum ekstraktionen foregår, har betydning for resultaterne.

Som tidligere omtalt er der i de senere år konstateret problemer med afsmitning af mineralske hydrokarboner fra tryksager baseret på genbrugspap. I dette projekt har analyser af hvad der migrerer fra selve pappet "kun" interesse fordi disse stoffer generer en korrekt bestemmelse af de stoffer, som stammer fra at pappet bliver trykt og lakeret. Det blev derfor ikke prioriteret at bestemme mineralske hydrokarboner, hvilket også ville være særdeles arbejdskrævende. Generelt blev helt upolære stoffer som mineralske olier og voks ikke medtaget i ekstraktionsmetoderne, da der i alle tilfælde indgik mindst et trin hvor ekstraktet opløses i ethanol. Trykkeriet bør kræve af sine papleverandør at pap til fødevareemballager er fri for disse mineralske hydrokarboner eller at en funktionel barriere forhindrer sundhedsskadelig migration. En udmærket oversigt over hvad der kræves af en analysemetode der medtager mineralske hydrokarboner er fornyligt publiceret (Biedermann og Grob, 2013).

10.2.1 Ekstraktion med ethanol.

Princip: Prøven blev neddelte til stykker på få cm^2 og kogt med ethanol i en time ved refluks temperaturen ca 78 °C. Ren ethanol bør kvælde papir og pap meget effektivt og afslutningsvis blev solventet afdampes så der opnåedes et koncentreret ekstrakt.

Detaljer: Ved DTU Fødevareinstituttets variant af denne ekstraktionsmetode anvendtes et Universal Extraction System B-811 (Büchi Labortechnik, Flawil, Svejts). Den neddelte prøve (1 dm^2) blev anbragt i et bæger med slib, tilsat 100 ml ethanol hvorefter bægeret monteredes i det lukkede system. Udstyret programmeredes til at koge i én time under reflux, hvorefter størstedelen af solventet blev fanget i den øvre beholder. Herved reduceredes ekstraktets volumen (i bægeret) op til 90%. DTU Fødevareinstituttet har erfaring for at der ikke vindes væsentligt ved at forlænge ekstraktionstiden. Der sker dog er vist tab af analytter, da en mindre (variabel) del af ethanolekstraktet tilbageholdes i pappet. Ved en gentagen ekstraktion kan der typisk frigives 4-12% yderligere af pappets "naturligt forekommende forureninger". En tredje ekstraktion giver kun få % yderligere.

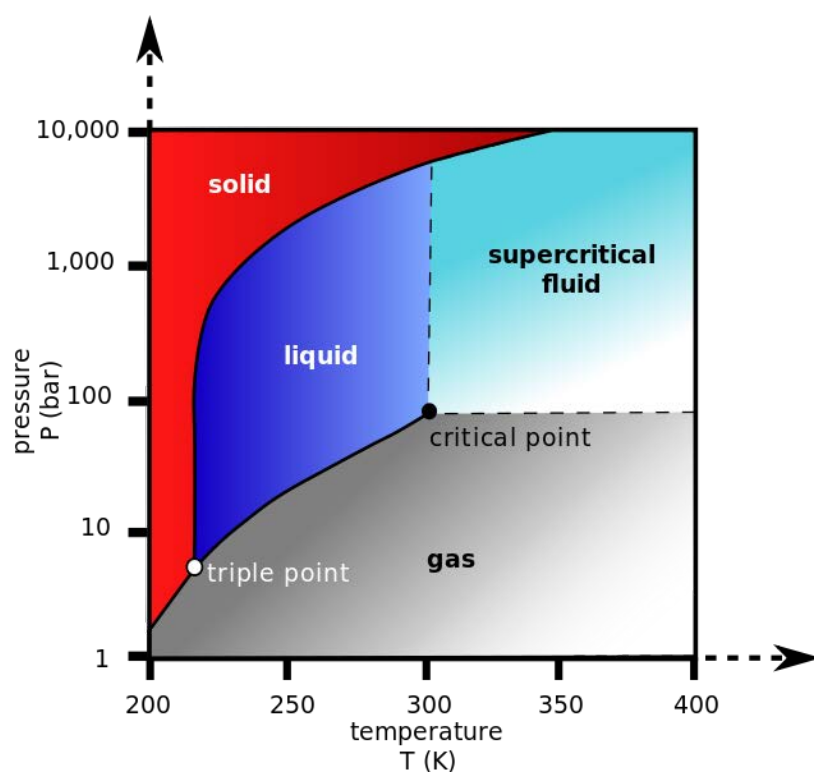
10.2.2 Ekstraktion med superkritisk CO_2

Princip: Prøven neddeltes som ca. 3 mm brede 10 cm lange strimler udkåret af det valgte pap og ekstraheredes med superkritisk CO_2 i et automatiseret anlæg et Suprex Autoprep 44TM SFE. Efter en kort indledende statisk ekstraktion blev der skabt et flow af superkritisk CO_2 gennem ekstraktionsrøret med prøvematerialet som ledtes ud i en frysefælde hvor trykket fjernes.

Fra frysefælden kunne det koncentrerede ekstrakt efterfølgende skylles ud med et passende solvent.

Detaljer:

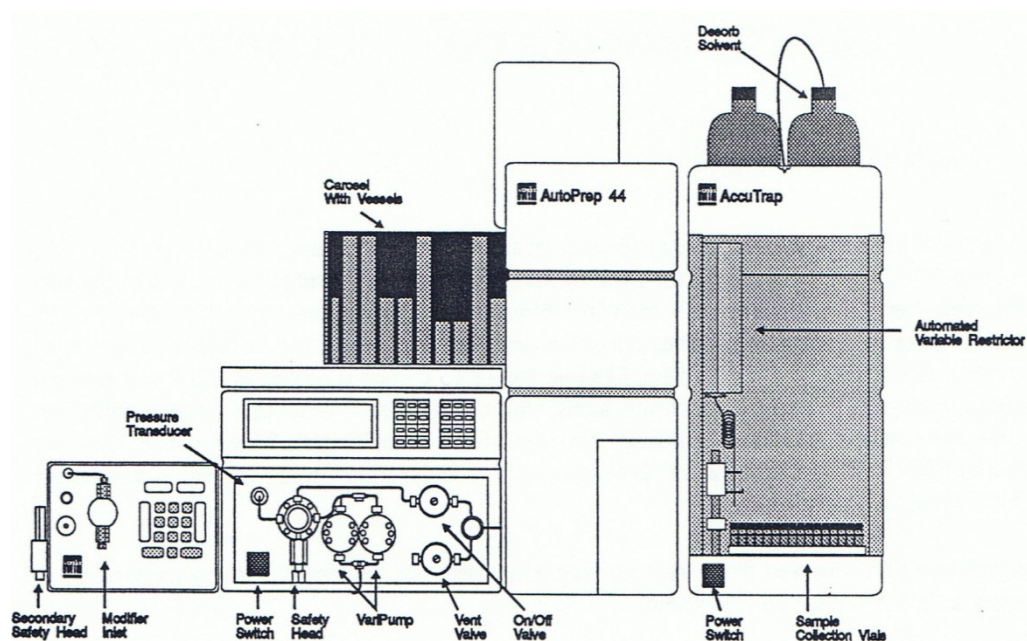
Med Superkritisk CO_2 menes CO_2 i den superkritiske fase, som opstår når både det superkritiske tryk på 73,8 bar og den superkritiske temperatur på $31,1^\circ\text{C}$ overstiges (se fasediagram). I denne fase har CO_2 egenskaber for densitet og opløsningsevne der minder om væskers, mens diffusiviteten minder om gassers. Denne kombination gør superkritiske opløsningsmidler velegnet til ekstraktion fra porøse medier. Superkritisk CO_2 alene er specielt velegnet når det er tale om ikke alt for polære stoffer. Generelt stiger opløseligheden af stoffer i CO_2 med stigende densitet af CO_2 , dog kræves samtidigt højere temperatur for opløsning af mere polære stoffer. Der blev her anvendt et Suprex Autoprep 44TM SFE (supercritical Fluid Extraction) automated system fra Suprex Corporation, Pittsburgh, PA, USA som inkluderede: Autoprep 44TM modul med integreret VariopumpTM SFE pump, AccutrapTM SFE collection module og MPA-1 modifier pump.



Figur 6.1 Kuldioxid tryk-temperatur fase diagram¹

¹This is a file from the Wikimedia Commons, Image:Carbon dioxide pressure-temperature phase diagram.jpg , Phase diagram of carbon dioxide, 24 September 2005, English Wikipedia, Autor: Marc Jacobs.

Rent praktisk foregik ekstraktionen ved at materialet, her ca 1 dm² trykt pap, findeltes, til lange fibre med dimensioner af 3 *100 mm, og pakkedes i højtryksrør lukket med metalfritter i begge ender. Røret blev sat i ekstraktionssystemet, som automatisk tryksætter og opvarmer røret og derefter pumper CO₂ igennem ved de forvalgte betingelser for tryk, temperatur og flowhastighed. CO₂ indeholdende de ekstraherede stoffer lukkes ud gennem en frysefælde hvor ekstraktet fanges. Efter endt ekstraktion skylledes ekstraktet ud i et prøveglas med et opløsningsmiddel som f.eks. cyclohexan eller ethanol. Herefter analyseredes indholdet med GC/MS.



Figur 6.2 Skitse af SCCO₂ apparaturets komponenter



I forhold til den traditionelle Soxhlet ekstraktion opnås en række fordele som f.eks. meget kortere ekstraktionstider og valgfrihed for slut-solvent. Desuden kan betingelserne under ekstraktionen i princippet justeres undervejs til selektivt at adskille en række stoffer i forskellige fraktioner. Ulempen er at med ren CO_2 er det især de mest upolære stoffer der ekstraheres effektivt, da superkritisk CO_2 ved at justere betingelserne kan opnå opløselighedsparametre svarende til dem man finder for almindelige opløsningsmidler i området mellem heptan og op mod acetone som den realistiske øvre grænse. Dette kan der i princippet rettes op på ved at tilsætte et co-solvent som f. eks. Methanol, Ethanol, THF, acetonitril o.l. Udover et par test med Ethanolspiking har dette dog været for omfattende at undersøge til bunds i dette projekt.

10.2.3 Optimering af metode til SCCO_2 -ekstraktionen

Da anvendelsen af SCCO_2 metoden til karakterisering af pap og papir er relativt ukendt har det været et af projektets formål at undersøge metodens egnethed til dette formål.

Principielt har metoden en række fordele. Superkritiske solventer har en diffusivitet der er 50 - 200 gange større end sædvanlige solventer. Ved at vælge tryk og temperatur indenfor det tilgængelige interval kan man ændre væsentligt på egenskaberne for SCCO_2 og dermed optimere eller selekttere betingelser der er af interesse for specifikke stofgrupper. Da SCCO_2 er et hydrofobt solvent er det generelt egnet til at ekstrahere fedtopløselige stoffer. Det er derfor den samme præference som Tenax udviser. Man kan således forvente at SCCO_2 metoden vil have et potentiale for at kunne anvendes i analyse af pap og papir. Der er mange eksempler på at man kan foretage effektive ekstraktioner på meget kortere tid end med sædvanlige solventer. Samtidigt er metoden automatiseret så det er muligt at foretage en lang række ekstraktioner uden menneskelig intervention.

For at benytte metoden optimalt er der en lang række eksperimentelle betingelser der skal optimeres og fastlægges. Der drejer sig om ovntemperatur og CO_2 tryk som betinger CO_2 's solventegenskaber samt flowhastigheden. Desuden skal det besluttes i hvor lang tid prøven får lov

til at varme op under statisk CO₂ tryk før ekstraktionen påbegyndes. Det ekstraherede materiale fanges i en frysefælde hvis temperatur kan vælges ligesom man kan vælge temperatur på restriktoren hvor CO₂ trykfaldet foregår. Endelig skal man vælge hvilket solvent der anvendes til at skylle det ekstraherede materiale fra frysefælden og ned i opsamlingsglasset.

Der findes en rig litteratur om anvendelse af SCCO₂ til ekstraktion af forskellige materialer. Der er dog ikke tidligere tilgængelige arbejder om ekstraktion af pap og papir. Fra litteraturen (King, 2002) er det muligt at konkludere at det vil være fordelagtigt at holde det superkritiske ekstraktionsmidlets densitet og temperatur så høj som muligt for at optimere opløsningsevnen for den type stoffer som projektet koncentrerer sig om. Dog skal man altid overveje karakteristika for den matrix man ønsker at ekstrahere fra, samt prøveforberedelse af matrixen og ekstrakt opsamlingsmetoden. Man kan således på forhånd sige at trykket skal ligge i området over 300 bar og at temperaturen skal ligge omkring 40-60⁰ C med det udstyr vi har haft til rådighed. Derudover er det vigtigt at overveje hvor lang tid en prøve skal ligge i apparatets ovn før man kan antage at temperaturen er identisk med den valgte. Vi har udført et par testeksperimenter på den relevante del af udstyret, der viser at der initialt skal køres minimum 15 minutter statisk ekstraktion før dette er tilfældet. Derudover kan der være et spørgsmål om at holde den ønskede temperatur konstant under dynamisk flow. Når dette er et problem skyldes det at den CO₂ som pumpes ind ikke har samme temperatur som apparatet, men samme temperatur som den kolde pumpede CO₂ fra det anvendte reservoir. Dette kan kontrolleres ved at benytte lidt højere ovntemperatur under dynamisk ekstraktion, hvis man ønsker stor flowhastighed.

10.3 Bestemmelse af trykfarvekomponenter mv.

10.3.1 Gaskromatografi med massespektrometrisk detektion (GC-MS)

Princip: Ethanol-ekstraktet indeholdende trykfarve-stoffer mv. fra pap-prøverne injiceredes, under tryk, i en opvarmet kapillarkolonne forbundet til et massespektrometer under vakuum. Kolonnen er indvendigt coated med en upolær polymer-film (en stationær fase), hvori stofferne alt efter fysisk/kemiske egenskaber som polaritet og molekylvægt er mere eller mindre opløselige. Stofferne fanges indledningsvis i en solventfilm i starten af kolonnen, som holdes kølig, men de begynder at vandre når temperaturen i ovnen øges gradvist. Efterhånden som stofferne eluerer fra kapillarkolonnen bliver de bombarderet med elektroner og ioniseret i massespektrometret. Stofferne fragmenteres på hver deres karakteristiske måde og der optages for hvert stof massespektre af de positivt ladede fragmenter, som herefter sammenlignes med spektre af rene standardstoffer eller digitale spektre i et "bibliotek".

Konkret var det anvendte GC-MS system en Agilent 6890A plus gaskromatograph, udstyret med en CTC Combi-PAL autosampler (Zwingen, Schweiz) med bakkekøler og en Agilent 5973 masse selektiv detektor med transfer line ved 320 °C, source ved 230 °C og quadropol ved 150 °C. Detektor indstilling: Elektron ionisering (EI) ved 70 eV med skiftevis optagelse af total-ionstrømskromatogrammer (TIC) og udvalgte masser (SIM-mode) hvor der i SIM opsamledes en karakteristisk m/z til kvantificering og 1 eller 2 til verificering. Rådata blev behandlet i Agilent Chemstation Software. GC kolonnen var en ikke-polær Agilent DB-5MS (30 m, i.d. 0,25 mm, film tykkelse 0,25 µm) med temperaturprogrammet startende ved 80 °C i 3 minutter, ramping ved 50 °C/min op til 200 °C, derefter ramping ved 15 °C/min op til 300 °C, som blev holdt i den påkrævede tidsperiode. Bæregassen var helium (kolonneflow var cirka 40 cm/s). En µl splitless injektion ved 280 °C. Software anvendt til identification var fra National Institute of Standards

and Technology (NIST) Mass Spectral Search Program i kombination med NIST/EPA/NIH Spectral Library Version 2.0 d fra 2005.

10.3.2 Væskekromatografi med massespektrometrisk detektion (LC-TOF-MS)

Princip: Ethanol-ekstraktet indeholdende trykfarve-stoffer mv. fra pap-prøverne injiceres under tryk, i en væskekromatografisk kolonne, som er forbundet til et time of flight(TOF)- massespektrometer under vakuum. Kolonnen er placeret i en kolonneovn der fastholder den ønskede temperatur. Princippet er omvendt fase kromatografi, hvor der anvendes en upolær kolonne og en polær mobil fase. Kolonnen indeholder partikler af en upolær polymer (en stationær fase) hvori stofferne alt efter fysisk/kemiske egenskaber som polaritet og molekylvægt er mere eller mindre opløselige. Ved ændring af den mobile fases sammensætning (gradient kørsel) øges fasens hydrofobicitet (det upolære opløsningsmidlets %-del øges). Efterhånden som stofferne eluerer fra kolonnen ioniseres de ved elektro-spray ionisering i massespektrometrets inlet. De herved dannede ioner filtreres gennem en hexapol og ledes til time of flight detektoren hvor massen bestemmes baseret på deres flyvetid i et spændingsfelt under vakuum. Det optages spektre af hvert enkelt stof som herefter sammenlignes med spektre af rene standardstoffer hvis disse findes. Alternativt anvendes forskellige dele af softwaret til at få et bud på bruttoformel og mulig identitet.

Konkret var det anvendte LC-MS system en Dionex Ultimate 3000 med tilhørende RS Pump, RS Autosampler, RS Column Compartment samt RS Diode Array Detector. MS-delen er en Bruker Maxis, hvor en nøjagtighed på ca. 0,8 ppm. er opnåelig. Der er analyseret med elektro-spray ionisering i scanmode i m/z-området 100-1000, kapillarspænding er 4000V, nebulizer-gas (N₂) er 2.0Bar, Dry Gas (N₂) 10,0 l/min, Dry Temp. 200°C. LC kolonnen var en ikke-polær Kinetex 2,6u PFP, 100A, 2,1*50mm. Flow på 0,25ml/min, Kolonnetemperatur på 50°C og injiceret mængde var 1 µl. Eluentssystem baseret på vand/acetonitril, hvor eluent A består af Milli-q-vand med 5mM ammoniumformiat og 10mM myresyreopløsning og eluent B af Acetonitril. Der køres gradient på følgende vis: min: 100% Eluent A, 1-7 min: lineær gradient til 100% Eluent B, 7-8 min: 100% Eluent B, 8-10 min: Skift til 100% Eluent A.

Ved planlægningen af projektet blev der lagt vægt på analysemetoder der er egnede til ekstraktion og kvantificering af upolære stoffer. Det var da også kendt at der findes en række farlige stoffer som er markant hydrofile/polære, og som ikke ville kunne måles ved GC-MS. Der er derfor i enkelte tilfælde gennemført analyser med anvendelse af LC-MS hvor det har været muligt at få ressourcer hertil.

10.4 Udførelse af migrationstest

Det bedste billede af hvor stor en migration, der kan ske fra en emballage, fås ved at emballere fødevarer og lade den henstå i samme tidsrum, ved samme temperatur og luftfugtighed som i det virkelige liv. Men produkternes holdbarhedstider er lange og ofte bruges den samme type emballage til mange forskellige fødevarer som håndteres forskelligt. Derfor kan det hurtigt blive helt uoverkommeligt at gennemføre tests med hver enkelt fødevarer. I plastreglerne har man derfor opstillet et regelværk som bygger på at man ved hjælp af 5 veldefinerede fødevarer (til vandig, sur, alkoholisk, fed og tør fødevarer) og et sæt bestemmelser for hvordan man fastlægger eksponerings- tid og temperatur kan vise overensstemmelse med reglerne for alle typer emballager mv.

Man simulerer således virkeligheden i et forsimplet og praktisk system, hvor man kan accelerere testtiden (ved at øge testtemperaturen) for at undgå at skulle vente fx 1-2 års på eksponeringen af en mysli-emballage. Emballager af papir og pap bruges oftest til emballering af tørre fødevarer, og her bruger man i plastreglerne simulatoren MPPO, som omtales i det følgende. Denne simulator anvendes derfor også i dette projekt, hvor de fleste tryksager bruges til tørre fødevarer. Simulatoren egenskaber er bestemt dels af den upolære polymer som er basis for materialet dels af den porøsitet materialet er fremstillet med og er derfor nøje defineret i lovgivningen.

Det skal dog nævnes, at selvom resultatet at en test med fødevarer simulator er værdifuldt, bliver det dog underkendt, hvis man finder et højere resultat i selve fødevarer.

10.4.1 Fødevarer simulatoren MPPO (TENAX®)

Der blev anvendt modificeret poly(2,6-diphenyl-p-phenylene oxide) (MPPO) med partikel størrelsen 60-80 mesh og pore størrelse 200 nm, som defineret i plastforordningen (EU 10/2011). Handelsnavnet var Tenax® (=MPPO) med en densitet på 0,25 g/cm³. Der blev brugt såvel SupelpakTM – Tenax TA rensed 60/80 mesh fra Supelco Analytical (Lot 502173, vare 12168-U) som Tenax-TA 60/80 mesh, fra Buchem bv, Holland (batchkode B153). Tenax forberedes til brug i eksperimenter ved kogning i acetone/ ethanol eller ved ekstraktion med SCCO₂. Ved ekstraktionen fjernes noget af det lavmolekylære materiale, som var til stede i polymeren ved leverancen eller pga. en tidligere anvendelse (Tenax er dyrt, men kan genbruges efter rensning).

10.4.2 Udstyr til migrationstest

Migrationscelle: Geleglas med låg som vist på figur XX . Låget var uden pakning men belagt med epoxylak. Kontaktfladearealet var 44,2 cm².

Kemikalier og solventer: Ethanol, 96 % (Merck), n-hexan (Merck), milli-Q-vand.

Laboratorieudstyr: Varmeskabet var et Termaks serie 8000. Rotavapor R-144 Büchi (ved indampning af ethanol anvendes vacuum på 340 mbar og 40 °C i vandbadet). Klimaskabet var et Binder KBF 115. Ved migrationstesten blev prøven eksponeret i 10 dage ved 40°C og ved 50% relativ luftfugtighed (RH).

10.4.3 Ekstraktion af opsamlede stoffer fra Tenax

Når man har anvendt Tenax til at opsamle de stoffer der afgives fra pappet, så kan dette enten igen afgives ved at opvarme Tenax i vacuum eller ved ekstraktion med et solvent. Herved frigøres de opsamlede stoffer næsten kvantitativt.

I dette projekt blev Tenax ekstraheret med solventerne ethanol og SCCO₂. Ethanolekstraktion er tidligere vist at kunne fungere tilfredsstillende (Beldi, 2012) mens erfaringene med SCCO₂ ekstraktioner er mere begrænsede.

10.4.4 Modellering af migration

Ved de gennemførte forsøg med modellering af migration anvendtes softwarepakken Migratest Exp (til flerlagsmaterialer) fra The FABES Forschungs-GmbH (München, Germany) til at regne på de eksperimentelt opnåede resultater. I softwaren beregnes migrationen vha. algoritmer med numeriske løsninger af diffusionsligningen (Mercea et al. 2008).

Bilag B Optimering af ekstraktionstider ved superkritisk ekstraktion

Det blev afprøvet at nedsætte ekstraktionstiden samt at skylle frysefælden ud flere gange under en ekstraktion. Resultaterne for 2 ens kørt testeksperimenter i tabel 6.5b viser at dette giver godt udbytte allerede i første udskyldning (a1 og b1). Specielt for de let flygtige stoffer som C12 kommer vi op omkring 50% genfindelse i forhold til få % ved de lange ekstraktionstider, se Skema for 5 stoffer og 6 testeksperimenter i Bilag A. Disse resultater var medvirkende til at scCO₂ ekstraktionsmetoden undervejs blev ændret til at udføres med kortere dynamisk ekstraktionstid (2X5 minutter) samt 2 udskyldninger af frysefælden for hver ekstraktion. Det skal dog nævnes at de korte dynamiske ekstraktionstider viste sig at kræve en forudgående statisk ekstraktionstid på min. 15 minutter for at opnå den korrekte ekstraktionstemperatur i ekstraktionsrørene.

Tabel B1: Resultater for 2 ens testforsøg på tenax spiket med modelstofopløsning efter ændring af scCO₂ ekstraktionsmetoden

Prøve	Test	Absorbans	Genfindelses%
T08-01a1	Første 5 min. ekstraktion	0.9489	96.9
T08-01a2	Anden 5 minutter ekstrakt	0.0178	1.8
T08-01b1	Første 5 min. ekstraktio	0.9445	96.4
T08-01b2	Anden 5 minutter ekstrakt	0.0019	0.2
Kalibrering	Spiket ekstrakt	0.9797	100.0

Test nr.	C12			BP			DEHM			DEHF			DEHA		
	µg/ml i opløsning	GF i %	Genfindelse normaliseret mht. cal 2	µg/ml i opløsning	GF i %	Genfindelse normaliseret mht. cal 2	µg/ml i opløsning	GF i %	Genfindelse normaliseret mht. cal 2	µg/ml i opløsning	GF i %	Genfindelse normaliseret mht. cal 2	µg/ml i opløsning	GF i %	Genfindelse normaliseret mht. cal 2
T08-02a1	55,058	44	44	8,141	77	100	18,905	164	118	16,227	152	114	17,153	158	114
T08-02a2	2,151	2	2	0,383	4	5	0,631	6	4	0,668	6	5	0,579	5	4
T08-02b1	56,497	45	46	7,922	75	97	16,379	142	102	14,722	138	103	15,388	142	102
T08-02b2	2,102	2	2	0,369	3	5	0,627	5	4	0,666	6	5	0,575	5	4
T08-03a1	75,869	61	61	6,811	64	84	15,532	135	97	14,868	140	104	15,462	142	103
T08-03a2	2,051	2	2	0,347	3	4	0,650	6	4	0,676	6	5	0,600	6	4
T08-03b1	52,043	42	42	7,767	74	96	16,501	144	103	14,853	139	104	16,582	153	110
T08-03b2	2,142	2	2	1,210	11	15	0,761	7	5	0,682	6	5	0,624	6	4
T08-04a1	61,561	49	50	7,715	73	95	15,708	136	98	14,211	133	100	15,264	140	101
T08-04a2	2,131	2	2	0,356	3	4	0,634	6	4	0,666	6	5	0,570	5,	4
T08-04b1	63,322	51	51	7,820	74	96	14,921	130	93	13,617	128	95	14,262	131	95
T08-04b2	2,205	2	2	0,372	4	5	0,662	6	4	0,684	6	5	0,599	5,5	4
T08-Cal2	123,885	99	100	8,127	77	100	16,077	140	100	14,278	134	100	15,065	139	100

Indhold i prøver som overstiger 15µg/ml i ekstraktet markeres automatisk med turkis, fede typer

Finjustering af SCCO₂ ekstraktionsmetoder ved robusthedstest

Formålet med robusthedstesten var eksperimentielt at bestemme om de parametervalg som var valgt ud fra litteraturen og tidligere erfaringer var optimale for den foreliggende opgave. For at belyse dette blev der foretaget en variation af de valgte parametre efter en strategi som tillader at kvantisere betydningen af de enkelte parametre og opnå en information om i hvilken retning de bør ændres. Før optimeringsforsøg og Robusthedstest havde vi valgt 150 min. ekstraktion ved en ovntemperatur på 40°C, et tryk på 300 bar og en CO₂ flowhastighed på 2 mL i minuttet. Frysefælden var nedkølet til 0°C og restriktoren opvarmet til 70°C. Efter endt ekstraktion skylles frysefælden ud med 10 mL Cyclohexan/Ethanol ved 15°C.

Der blev udført en række optimeringsforsøg på ekstraktion af pap prøver der i forvejen var tilsat en opløsning af følgende modelstoffer i ethanol fremstillet af FI: BP, DEHA, DEHM, DEHF og C24. Ved GCMS analyser af alle 5 komponenter blev det vist at det var mere optimalt, specielt for C24, at benytte 2x5 min ekstraktion med flow efter en initial statisk ekstraktionsperiode på 15 min, samt at sætte frysefælde temperaturen ned til omkring -10°C.

Baseret på resultatet af robusthedstesten blev der foretaget ekstraktion af pap og Tenax prøver direkte tilsat samme modelstofopløsning, men kun analyseret for Benzenophenon komponenten. Resultaterne er gengivet i tabellen 5.1.

Tabel 5.1: Resultater af robusthedstest for SCCO₂-ekstraktionsmetoden

Parameter	Valgte variable betingelser	Effekt %
Spike-medie	Tenax / Pap	19,88
Ekstraktionstemp.	40°C / 50°C	-0,04
Ekstraktionstryk	300 / 400 bar	-9,50
1. ekstraktionstid	7 / 5 min.	2,58
Flow hastighed	2,1 / 1,9 mL/min.	1,32
Frysefælde temp.	-5°C / -15°C	0,99
Restriktor temp.	70°C / 80°C	3,37

Effekten af ændringer i parametrene for ekstraktionsbetingelserne er udregnet i % og ses i skemaet herover. Et positivt tal betyder at den første oprindelige værdi virker bedst. Et negativt tal angiver at den anden, ændrede værdi virker bedst. Resultater der udviser en værdi der er numerisk mindre end for den blanke ekstraktion må anses som ikke signifikante. Den gule værdi er tæt på blank-værdien og er derfor tvivlsom, men antyder dog som forventet at lavest mulige restriktor temperatur akkurat forhindrer tilstopning af restriktorhanen er optimalt. De røde værdier indikerer helt klart at Tenax ekstraheres bedre end pap og at højere tryk er mere optimalt.

Efter optimeringsforsøg og Robusthedstest (afsluttende test) ændrede vi betingelserne til at være: 20 min. statisk + 2x10 min. dynamisk ekstraktion ved en ovntemperatur på 45°C, et tryk på 350 bar og en CO₂ flowhastighed på 2 mL i minuttet. Frysefælden nedkølet til -10°C og restriktoren opvarmet til 75°C. Efter endt ekstraktion skylles frysefælden ud med 2x5 mL Ethanol ved 20°C.

Disse betingelser må derfor anses for at være nær det optimale forhold for de anvend-

te repræsentative stofblandinger.

Bilag C Afsnittet validering af metoder (med detaljer)

Der blev udført valideringer af

- to metoder til ekstraktionen af prøver af pap med henholdsvis ethanol og SCCO₂ og
- to metoder til ekstraktioner af portioner af fødevarsimulatoren Tenax, efter at denne har været i kontakt prøver af pap.

I alle tilfælde startedes med ens prøver af pap - med og uden tilsat modelstofopløsning. I alle tilfælde blev slutbestemmelsen foretaget med GC-MS og valideringen omfatter derfor udelukkende stoffer, som lader sig bestemme med denne teknik.

Migrationstesten blev udført i klimaskab i 10 dage ved 40°C og 50% relativ luftfugtighed. I testperioden bringes den ikke-trykte side af 0,44 dm² pap i kontakt med 1,77 gram Tenax i et 200 ml geleglas med skruelåg uden pakningsmateriale (figur 6.3, mangler). Modelstofopløsningen tilsattes den side af pappet som vente bort fra fødevareren.

Der blev bestemt "in-house" nøjagtighed (korrekthed og præcision) for multimetoderne i henhold til ISO 5725-2 (1994). Der blev udført 3-dobbelte bestemmelser af de spikede prøver over 3 forskellige dage, hvor spikeopløsningen indeholder 6 migrationsrelevante stoffer tilsat på 3 forskellige koncentrationsniveauer. På basis heraf beregnes såvel spredningen på resultaterne indenfor den enkelte analyseserie (reproducerbarhedsspredningen, S_r) som spredningen på resultater opnået over flere dage af 2 forskellige personer (reproducerbarhedsspredningen, S_R). Da hver analysemetode kun valideres af et laboratorium er der tale om den interne reproducerbarhed.

Alle data er angivet i µg stof per kg "fødevarer" som beregningsmæssigt bygger på en antagelse om at 6 dm² pap kommer i kontakt med 1 kg fødevarer. Når genfindelsen i *ekstraktionsmetoderne* er angivet til fx 80 %, betyder det derfor at 80 % af den mængde som er tilsat pappet kunne genfindes efter ekstraktion og inddampning. Når genfindelsen i *migrationsmetoderne* er angivet til fx 50 %, betyder det at 50 % af den mængde som er spiket til pappets fødevarerkontaktside, derefter kunne ekstraheres fra Tenax efter de 10 dages eksponering. Detektions- og bestemmelsesgrænser har derfor en anden betydning en hvad der er sædvane.

11.1 Forventninger til analysemetodernes ydeevne

Til vurdering af om de her anvendte analysemetoder er egnede til formålet, angives i det følgende den forventede ydeevne for sædvanlige kemiske analysemetoder til fødevarer med hensyn til genfindelse (tabel 6.1 fra Bratinova *et al*, 2009) og reproducerbarhed (tabel 6.2 fra NMKL, 2009).

Tabel 6.1: Forventede genfindelses procenter, afhængig af analyttens koncentration i prøven

Koncentration	Korrektthed
≤ 1 µg/kg	50 - 120%
> 1 µg/kg til 10 µg/kg	60 - 110%
> 10 µg/kg til 100 µg/kg	70 - 120%
≥ 100 µg/kg	70 - 110%

Tabel 6.2: Forventede maksimale relative reproducerbarhedspredninger S_R % (CV%)

Koncentration	Variationskoefficienten ($CV_{Horwitz}$) (%)
1 µg/kg	23*
10 µg/kg	23*
100 µg/kg	23*
500 µg/kg	18
1000 µg/kg (1 mg/kg)	16

(*) For koncentrationer lavere end 100 µg/kg giver den såkaldte Horwitz-ligning uacceptabelt høje værdier. Anbefalet reproducerbarhedsspredning er for disse værdier 22-23%.

Supplerende er der i tabel 6.3 angivet resultater fra en fællesafprøvning for nationale referencelaboratorier for fødevareremballagematerialer i Europa, hvor der analyseres spiket Tenax og et plastmateriale med "kendt" indhold af en række analytter, som der er udført migrationstest med Tenax på (Beldi, 2012). Dette er den første afprøvning af sin art med denne fødevareremballagesimulator, og niveauet af analytter ligger omkring de specifikke migrationsgrænser (SMG) for stofferne, der fremgår af plastreglerne. SMG'erne er noget højere end det tilsætningsniveau vi har anvendt i dette projekt.

Tabel 6.3 Resultater opnået ved referencelaboratoriernes analyser af henholdsvis Tenax spiket med analytter og ved migrationstest til Tenax fra plast med indhold af samme analytter

Stof ²⁾	Migrations-grænse (SMG i µg/kg)	S_R % Spiket Tenax med 1/10 x SMG ¹⁾	S_R % Spiket Tenax med 1 x SMG ¹⁾	S_R % Fra plastfilm
BHT	2000	45	28	41
BP	600	(/2)21	20	22
DiBP	--	40	30	25
DEHA	1800	29	21	35
DiNCH	60000	24	21	16

¹⁾ Repeterbarheds standardafvigelsen (S_r) var 7-12%.

²⁾ BHT: butylhydroxytoluene; BP: Benzophenone; DiBP: Di-isobutylphthalat; DEHA: Di ethylhexylphthalat; DiNCH: Di-isononylcyclohexan

S_R - værdierne ved 1/10 af migrationsgrænsen er det nærmeste man pt. kan komme et relevant sammenligningsgrundlag for de her udførte analyser af spiket Tenax.

11.1 Metode til ekstraktion af pap med ethanol

Ved denne metode blev 125 µl modelstofopløsning fordelt over 1 dm² pap. Efter henstand ekstraheredes pappet med ethanol i Büchi ekstraktionssystem. Solventet blev opkoncentret og stofferne bestemtes ved GC-MS med enkeltionsmonitoring (SIM). En oversigt over metodens ydeevne er vist i Tabel 6.4

Tabel 6.4: Valideringsdata for metode til ekstraktion af pap med ethanol. For gruppen BP, DEHM, DEHF og DEHA, på niveau 300 µg/kg, angives minimum- og maximum-værdier.

Stof(fer) *) /niveau	Genfindelse %	kvantificeringsgrænse µg/kg	Detektionsgrænse µg/kg	S _r µg/kg	S _r %	S _R µg/kg	S _R %
D4-DBP 30 µg/kg	110	10	5	2	6	6	19
DiPN 150 µg/kg	67	30	15	5	3	22	15
BP, DEHM, DEHF, DEHA 300 µg/kg	75 122 72 73	7-19	4-9	1-3	3-6	4-9	8-18

*) DBP: Di-butyl phthalat; DiPN : Di-isopropyl naphtalen; BP: Butylphthalat; DEHM: Di-ethylhexylmaleat ; DEHF: Di-ethylhexylfumarat; DEHA: Di-ethylhexyladipat.

Metodens ydeevne var tilfredsstillende på de fleste parametre, når man tager det lave koncentrationsområde i betragtning. Genfindelsen af DiPN var dog ikke helt tilfredsstillende, men det skal bemærkes at DiPN "naturligt" forekommer som en forurening i genbrugspap og eluerer som 4-5 toppe i kromatogrammet. Herved blev korrektioner for blindværdierne vanskelige at foretage korrekt.

De beregnede detektionsgrænser var baseret på de i alt 9 bestemmelser af analytten på de koncentrationsniveauer som fremgår af tabellen og ligger fra 5 til 15 µg/kg. Det er tilstrækkeligt lavt for de fleste vurderede stoffer med migrationsgrænser ned til 50 µg/kg. I forhold til den generelle grænse på 10 µg/kg, for hvad der kan accepteres af migration af ikke - autoriserede stoffer gennem en funktionel barriere i et flerlagsmateriale af plast (jfr. afsnit 4.3) rækker det dog ikke helt.

Som nævnt ovenfor anvendes der ved valideringerne SIM detektion. Når der med det samme analyseudstyr screenedes efter ukendte stoffer ved TIC var detektionsgræn-

serne være end del højere, da man så var nødt til at opsamle alle de relevante dannede ioner.

Når metoden skal bruges i forbindelse med worst-case vurderinger af migrationen fra et papmateriale bør bestemmelsen af detektionsgrænsen baseres på tilsætninger af de specifikke stoffer, der er tættere på disse værdier. For at opnå forøget følsomhed kan det også være fornuftigt at opkoncentrere slutekstrakterne yderligere eller tage en større prøvemængde i arbejde.

I tabel 7.5 og 7.7 er der anført repeterbarhedsspredning for "naturligt" forekommende stoffer i tryksagerne. Der ses god overensstemmelse med de her opnåede værdier.

11.2 Metode til ekstraktion af pap med SCCO₂

Indledningsvis blev SCCO₂-analysemetoderne forsøgt optimeret ved en række eksperimenter og finjusteret ved en robusthedstest. Resultaterne heraf er beskrevet i Bilag 1. Ved denne metode fordeltes 130 µl modelstofopløsning over 1 dm² pap. Efter henstand ekstraheredes pappet med SCCO₂. Stofferne blev elueret fra frysefælden med ethanol og stofferne bestemtes ved GC-MS med enkeltionsmonitoring (SIM). En oversigt over metodens ydeevne er vist i Tabel 6.5

Tabel 6.5: Valideringsdata for metode til SCCO₂-ekstraktion af pap. For gruppen BP, DEHM, DEHF og DEHA, på niveau 312 µg/kg, angives minimum- og maximum-værdier.

Stof(fer) /niveau	Genfindelse %	kvantificeringsgrænse µg/kg	detekti- onsgræn- se µg/kg	S _r µg/kg	S _r %	S _R µg/kg	S _R %
D4-DBP 31 µg/kg	63	24	12	4	13	4	14
DIPN 156 µg/kg	53	117	59	20	13	24	15
BP, DEHM, DEHF, DEHA 312 µg/kg	32 91 84 64	18-53	9-27	3-9	6-17	3-13	6-24

Ekstraktion med superkritisk CO₂ har fungeret dårligere end den tilsvarende ekstraktion med ethanol som gengivet i tabel 6.4. Det skyldes formentlig to forhold: CO₂ kvælder ikke pap i samme grad som ethanol. Derfor bliver cellulosefasen ikke åbnet i samme grad og en mindre eller langsommere ekstraktion kan forventes at foregå. Ved opsamlingen af det ekstraherede stof i frysefælden udsættes dette for kraftig strøm af CO₂ gas over det udfældede materiale. Dette kan føre til at de lettest flygtige stoffer i et vist omfang damper af. Dette vil føre til en relativt dårligere genfindelse for de letteste stoffer sådan som det ses af tabel 6.5a.

I tabel 7.6 og 7.7 er der anført repeterbarhedsspredning for "naturligt" forekommende stoffer i tryksagerne. Der ses god overensstemmelse med de her opnåede værdier.

11.3 Metode til ekstraktion af eksponeret Tenax-fødevarsimulator med ethanol

Ved denne metode fordeltes 130 µl modelstofopløsning på den side af 0,44 dm² pap som skal vende bort fra fødevaren. Efter henstand blev pappet anbragt i migrationscelle med fødevarekontaktsiden vendende ind beholderens inderside, hvor en portion Tenax var placeret. Efter 10 dages eksponeringstid deltes Tenax-portionen i to halvdele og den ene halvdel ekstraheres med ethanol. Stofferne bestemtes ved GC-MS med enkeltionsmonitoring (SIM). En oversigt over metodens ydeevne er vist i Tabel 6.6

Tabel 6.6: Valideringsdata for metode til ethanol-ekstraktion af Tenax. For gruppen BP, DEHM, DEHF og DEHA, på niveau 679 µg/kg, angives minimum- og maksimum-værdier.

Stof(fer) /niveau	"Genfindelse" (Migration) %	kvantificeringsgrænse µg/kg	detektionsgrænse µg/kg	S _r µg/kg	S _r %	S _R µg/kg	S _R %
D4-DBP 68 µg/kg	55	34	17	6	8	16	23
DIPN 341 µg/kg	69	69	35	12	3	51	15
BP, DEHM, DEHF, DEHA 682 µg/kg	50 50 36 31	36-78	18-39	6-13	5-11	8-17	7-15

Overordnet ses en reduceret "genfindelse" af de stoffer, som oprindeligt blev tilsat til pappet. Når det tages i betragtning at migrationscellen ikke er fuldstændig tæt mod omgivelserne, er det tankevækkende at migrationen gennem pappet alligevel er så stor. Der er dog, som det kunne forventes, en svag tendens til at migrationen/genfindelsen af de mest flygtige stoffer er højest.

Den interne procentvise reproducerbarhedsspredning er på niveau med metoden hvor pappet direkte ekstraheres med ethanol.

I tabel 7.5 hvor der er data for migration af "naturligt" forekommende stoffer i tryksagerne ses dog en væsentlig højere repeterbarhedsspredning.

11.4 Metode til ekstraktion af eksponeret Tenax-fødevaresimulator med superkritisk CO₂

Der anvendtes halvdelen af den eksponerede Tenax-portion, som har været brugt i ovenstående migrationseksperiment. Tenax ekstraheres med SCCO₂ og stofferne elueres fra frysefælden med ethanol. Stofferne bestemmes ved GC-MS med enkeltionsmonitoring (SIM). En oversigt over metodens ydeevne er vist i Tabel 6.7

Tabel 6.7: Valideringsdata for metode til SCCO₂-ekstraktion af tenax. For gruppen BP, DEHM, DEHF og DEHA, på niveau 679 µg/kg, angives minimum- og maximum-værdier.

Stof(fer) /niveau	"Genfindelse" (Migration) %	kvantificeringsgrænse µg/kg	detektionsgrænse µg/kg	S _r µg/kg	S _r %	S _R µg/kg	S _R %
D4-DBP 68 µg/kg	51	19	10	3	5	11	17
DIPN 341 µg/kg	65	141	70	23	7	29	8
BP, DEHM, DEHF, DEHA 682 µg/kg	50 67 51 25	23-87	11-43	4-14	3-13	5-26	5-23

Ved vurdering af CO₂ metodens ydeevne vil man forvente at den klarer sig bedre i forhold til ethanol ekstraktion, når der er tale om Tenax. Det skyldes at Tenax er en ret upolær polymer som kvældes godt af CO₂, og som kan forventes også at have opsamlet upolære forbindelser ved migrationen. Da disse stoffer også vil være letopløselige i CO₂ er der tale om en test, der er egnet til at vise CO₂ metoden under optimale forhold. Disse forventninger ses bekræftet ved sammenligning af data i tabel 6.6 og 6.7 hvor CO₂ metodens ydeevne ligger på niveau med ethanol ekstraktion af Tenax. Ved sammenligning med repeterbarhedsdata i Tabel 7.6 for "naturligt" forekommende trykfarveingredienser ses god overensstemmelse med valideringsresultatet.

11.5 Anbefalinger om valg af analysemetode

Som konklusion på denne validering kan man udlede at ethanol ekstraktion generelt er lidt mere effektiv end SCCO₂ ekstraktion når det gælder effektiv kvældning og ekstraktion af pap. Drejede det sig om ekstraktion af Tenax var udbyttet med de to forskellige ekstraktionsmidler helt sammenlignelige.

Begge metoder vil dog kræve anvendelse af noget større prøvemængder eller opkoncentrering af ekstraktet såfremt grænsen på 10 µg/kg skal kunne nås for de fleste stoffer i en generel screeningsanalyse.

Bilag D Afsnittet resultater og diskussion af udførte analyser (med detaljer)

I dette afsnit gennemgås det eksperimentelle arbejde på pap prøver som blev udført igennem projektperioden.

I projektet blev der analyseret prøver som var repræsentative for de papkvaliteter og trykmetoder som bruges oftest ved produktion af fødevareemballager på danske trykkerier. Ved udvælgelsen af materialer har Mammen's udvalg af tryksager dog været udslagsgivende for de præcise papkvaliteter der er blevet valgt, og hvilke serier af utrykte, trykte og både trykte og lakerede emballager der er blevet taget i arbejde.

Tabel 7.1: Oversigt over prøvetyper med angivelse af de prøvenumre der indgår i den eksperimentelle del af projektet

Trykke- teknik	Type af tryk og lak	Type af Pap				
		Vir- gin fiber	Virgin fiber/ mekanisk masse	Vir- gin/genbrug Sammensat materiale	Genbrugskar- ton	Karton med bar- rierelag af PET plast
Ikke trykt	Rent pap (grundtyper- ne)	1,2	3,4	7	5,6	17
	Pap som se- nere trykkes		8,19,26,32,3 4		11,14	
Offset	Oliebaseret trykfarve		9,20		12,15	18
	UV-hærdende		22,33			
Flexo- grafi	Vandfortynd- bar trykfarve		27			
Lake- ring, ef- ter tryk- ning	Vandfortynd- bar lak		10,21,36		13,16	18
	UV-lak		22,33			

1.1 Karakterisering af tryksagerne og koncentrationsberegninger

Ved modtagelse af prøverne er der indledningsvis gennemført bestemmelse af gramvægten. Dette er vægten i gram af 1 dm² af det foreliggende pap. Denne parameter var

vigtig fordi den kan bruges til at etablere forbindelsen mellem en udkåret papprøves vægt og dens overfladeareal. Når man kender den endelige emballages udformning, ved man samtidig hvilket areal (og dermed papmængde), der kommer i direkte eller indirekte kontakt med fødevaren. En anden grund til at bestemme gramvægten er at det er en meget reproducerbar værdi som kan være nyttig når laboratorier (eller trykkerier) udveksler prøvemateriale. I projektet indgik en sammenligning af de resultater der blev opnået på 2 forskellige laboratorier.

I projektet udtrykkes alle resultater af valideringer og eksperimenter i $\mu\text{g}/\text{kg}$ fødevarer idet der følges de normalt anvendte konventioner indenfor reguleringen af fødevarer-kontaktmaterialer af plast i EU. Dette er gjort bla. for at muliggøre en meningsfyldt sammenligning mellem de opnåede detektionsgrænser med forskellige metoder og resultaterne.

1.1.1 Bestemmelse af gramvægte

Gramvægte for to typer ikke-trykt (prøve 8 og 11) og en type trykt pap (prøve 9) blev bestemt på 2 laboratorier. Hvert laboratorium foretog 5 bestemmelser. Resultaterne fremgår af tabel 7.2.

Tabel 7.2 Sammenlignende gramvægt-bestemmelser af 3 prøver pap på to forskellige laboratorier

Prøve	EnPro		DTU Fødevarerinstitutionen		Forskel mellem laboratorier	
	Gennemsnit (af 5) (mg)	Standard Afvigelse (mg)	Gennemsnit (af 5) (mg)	Standard Afvigelse (mg)	mg	%
8	2,7537	0,0060	2,7492	0,0080	0,0045	0,16
9	2,7868	0,0090	2,7807	0,0090	0,0061	0,22
11 (trykt)	4,0565	0,0240	4,0523	0,0260	0,0042	0,10

Der var ikke signifikant forskel på de resultater som opnåedes på de to laboratorier, idet forskellen mellem de opnåede gennemsnitsværdier var mindre end standardafvigelsen på de to laboratoriers egne bestemmelser. Det konkluderedes at man umiddelbart kan sammenligne vægt og arealangivelser opnået på de to laboratorier.

1.1.2 Migrationsgrænser og konventionel omregning mellem enheder

I de følgende afsnit opgives de endelige resultater i enheden milligram (mg) eller mikrogram (μg) per kg fødevarer eller fødevarer-simulator. Dette kræver lidt forklaring, da mange af analyserne i første omgang giver koncentrationen i en vægtmængde pap fx i $\mu\text{g}/\text{g}$ pap. Kender man gramvægten kan dette imidlertid hurtigt omregnes til $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ pap.

Når EU-kommissionen fastlægger migrationsgrænser for stoffer der anvendes i fødevarer-kontaktmaterialer, følger man normalt bestemte konventioner for borgernes eksponering.

nering – dels at en voksen EU-borger spiser 1 kg emballeret fødevarer om dagen – dels at 1 kg fødevarer emballeres i en terning med 6 sider a' 1 dm².

Ved at udtrykke resultaterne i ekstraheret (eller migreret) mængde fra 6 dm² pap fås således et udtryk som svarer til den maksimalt ekstraherede mængde (eller migrationen) pr. kg emballeret fødevarer. Det giver god mening at sammenligne denne værdi med en migrationsgrænse. I tabellerne angives sådanne værdier hvor de har kunnet findes i EU eller National lovgivning.

**Omregning af ekstraktionsresultat:
Indhold pr. gram pap =>
indhold pr dm² =>
indhold pr 6 dm² = maksimalt indhold i 1 kg fødevarer**

**Omregning af migrationstestresultat:
migration pr dm² =>
migration pr. 6 dm² = migration pr kg fødevarer simulator**

1.1.3 Udførte ekstraktioner og migrationstest på ikke-trykte materialer

I projektets startfase blev der foretaget analyser af de forskellige grundtyper af pap som trykkeriet anvendte (prøve 1 til 7) for at kunne man sammenligne indholdet af ekstraherbare kontaminanter og tilsætningsstoffer i materialerne. Herudover indgik der i de senere undersøgelser også ikke-trykte materialer. I disse tilfælde var det den samme batch af pap, som der senere i produktionsprocessen trykkes på og eventuelt lakeres på.

Af nedenstående oversigt fremgår det hvilke eksperimenter der er gennemført og hvilke metoder prøverne blev analyseret med.

Prøvenumre	Ekstraktion af pap med		Migrationstest + ekstraktion med	
	Ethanol	SCCO ₂	Ethanol	SCCO ₂
1-8	x	x		
11,14, 17	x	x		
19	x	x	x	
26,32,34	x	x	x	x

1.1.4 Identifikation, kvantificering og detektionsgrænser ved GC-MS analyse

Der var stor forskel på hvor sikkert identiteten af de påviste stoffer blev bestemt. Der blev således brugt forskellige fremgangsmåder alt efter om det rene standardstof var til

rådighed, eller om identifikationen beror på sammenligning med digitale biblioteks-spektre. Tilsvarende var sikkerheden af den kvantitative bestemmelse vidt forskellig alt efter om et stof kunne kvantificeres vha. det rene standardstof eller om det blev kvantiseret ved at antage, at det gav samme respons som en af de interne standarder der er tilsat i alle analyser.

I forbindelse med identifikation og evt. kvantisering af stoffer ved lavtopløsende GC-MS anvendes følgende koder i de efterfølgende resultatskemaer:

- Kategori 1: Stoffet er identificeret og kvantiseret ved sammenligning med rent standardstof.
- Kategori 2: Stoffet er identificeret ved sammenligning med et NIST-spektrum, hvor der er fundet stor lighed. Evt. kvantifikation er sket ved sammenligning med respons af en intern standard, hvor stoffets respons normalt ligger inden for udstyrets linearitetsområde.
- Kategori 3: Ved sammenligning af spektre fra NIST-biblioteket vurderes stoffet at tilhøre en bestemt stoftype. Evt. kvantifikation er sket ved sammenligning med respons af intern standard, hvor stoffets/ernes respons normalt ligger inden for udstyrets linearitetsområde.

Detektionsgrænserne for stoffene var ret forskellig alt efter hvilken fremgangsmåde der benyttedes: De laveste detektionsgrænser blev typisk opnået ved enkeltionsmonitoring (SIM) som også er anvendt ved valideringen. Metoden bygger på at man udelukkende udvælger og opsamler nogle få store eller karakteristiske ioner fra stoffets fragmenteringsmønster (spektrum). Når der derimod screenes for ukendte stoffer opsamles alle de dannede ioner og der opsamles total-ions kromatogrammer (TIC). På basis af disse kan der efterfølgende optegnes kromatogrammer af en eller flere "ekstraherede" enkelte ioner (EIC). Detektionsgrænserne ved kvantificering med TIC er væsentlig højere end ved SIM, men SIM-kvantificering forudsætter at man har det rene standardstof til rådighed. Der er således tale om kategori 1 stoffer.

1.2 Analyser af de anvendte typer af pap (uden tryk)

Der blev brugt ethanolekstraktion af pappøverne ved den generelle screeningsanalyse af de forskellige papkvaliteter som anvendes af trykkeriet. Af resultaterne i tabel 7.2 fremgår det at der er en klar sammenhæng mellem indholdet af genbrugsfibre i pappet og antal og mængde af forureninger der kan påvises i ekstraktet.

Tabel 7.2: Resultat af screeningsanalyser for ikke-trykte pap. Prøver ekstraheret med **ethanol**.

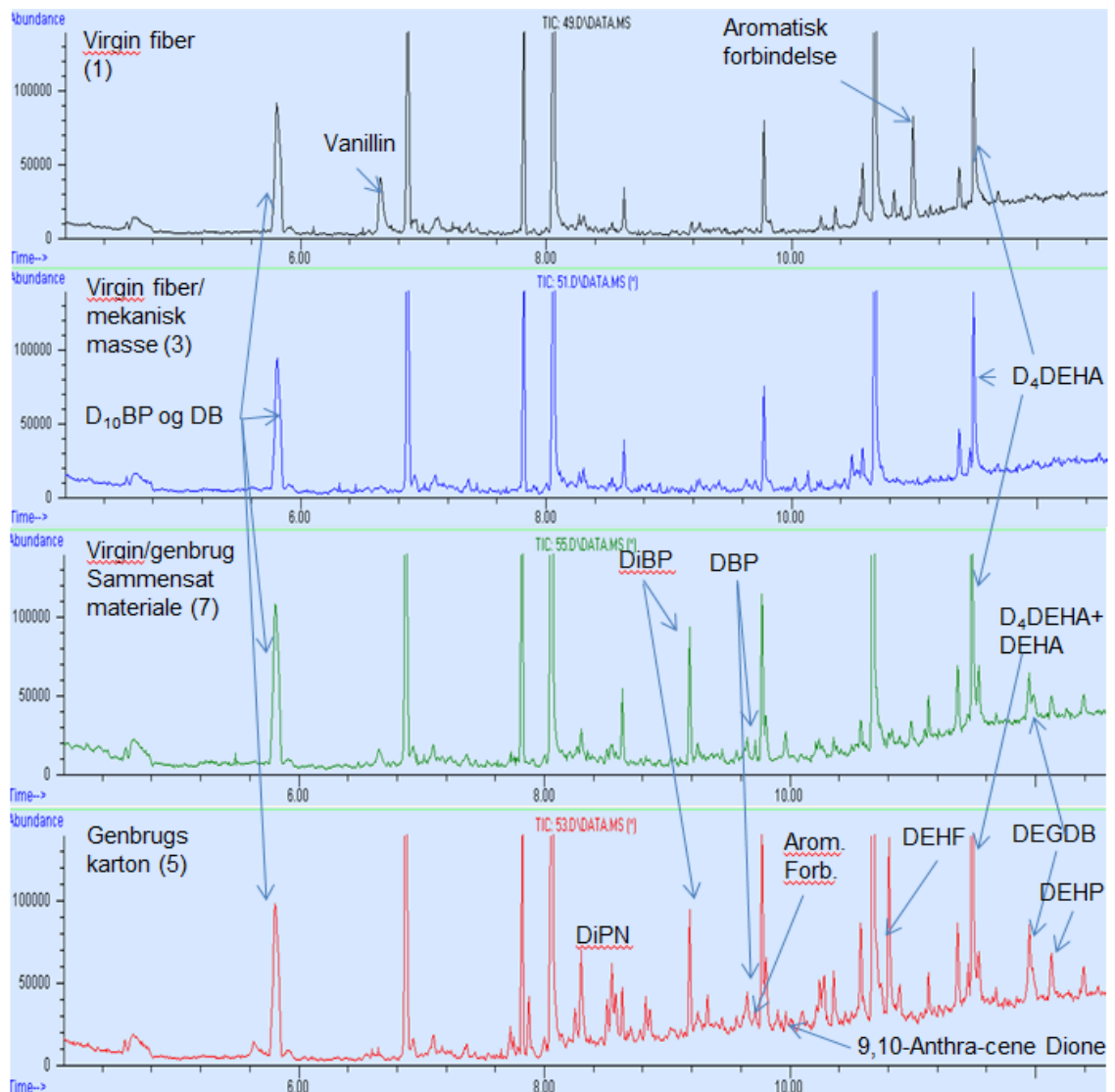
Fundne stoffer			Pap-type (prøvenummer) ("worst case" stofindhold i µg/kg fødevare)*)					Bemærkninger om restriktioner, TDI-værdier, anvendelse og lignende.
Stofnavn Evt. type	ID-kate- te- gori	CAS num- mer (ligner mest)	Virgin fi- ber (gns.1,2)	Virgin fi- ber/ me- kanisk masse (gns.3,4) {sup fra 19}	Virgin/ genbrug Sam- mensat (7)	Gen- brugs karton (gns 5,6), {sup fra 14}	Karton med PET- plast (17)	
Vanillin	2	121-33-5	185					Vurderet aromastof, 1800 µg/person/dag er acceptabelt (EFSA, 2013). Muligt nedbrydningsprodukt fra træets lignin.
2,6-Di-tertbutyl-4-ethylphenol	3	(4130-42-1)					x	Muligt nedbrydningsprodukt fra antioksidant i plasten. QmA 4,8 mg/6 dm ² (EU 10/2011). Ikke kvantificeret.
Benzophenon	1	119-61-9		{20}	30	72		Typisk forurening i genbrugsfibre. UV-photoradiator. SMG fra plast 600 µg/kg (EU 10/2011)
Di-isopropylnaphtalen (DiPN)	1	24157-81-1			150	564		Syntetisk solvent (ikke i mineralsk olie) fra selvkopierende papir (Biederman og Grob 2012).
Di-isobutylphthalat (DiBP)	1	84-69-5			450	299		Tidligere brugt i bla. lime (Fieca, 2013). Formodes at have samme toksicitet som DBP. Ikke vurderet. Svejts, liste B, additiv < 10µg/kg
Di-butylphthalat (DBP)	1	84-74-2				65		Plastproduktionshjælpstoff , SMG 0,3 mg/kg (EU 10/2011)
Alifatiske estre (fle- re)	2	-					175	
Aromatisk forbin- delse	3	(75941-90- 1)			60			
9,10-Antracene Dione	2	84-65-1			60			Svejts, liste B, additiv, ikke evalueret < 10µg/kg
p-p-methoxychlor- olefin	3	(2132-70-9)					50	
Fumaric acid, bis(2-ethylhexyl) ester (DEHF)	2	141-02-6				347		Svejts, liste B, monomer, ikke evalueret< 10µg/kg
Aromatisk forbin- delse	3	(54827-17- 7)	343					
Di-2- ethylhexyladipat (DEHA)	1	103-23-1				107		Plastadditiv SMG 18 mg/kg (EU 10/2011)
Diethylenglycol dibenzoate (DEGDB)	2	120-55-8			90	58		Svejts, liste B, additiv, ikke evalueret < 10µg/kg
Di-2- ethylhexylphthalat (DEHP)	1	117-81-7				74		Plastadditiv med begrænset anvendelse, SMG 1,5 mg/kg (EU 10/2011)
C17-C24 alifatiske estre	3	(621-61-4)		{250}		{55}		Anvendes som erstatning for mineralske olier, kilde??

*) Der er taget gennemsnit af indhold fundet i 2 batch af samme pap-kvalitet.

{tal}: Supplerende data fra en tredje batch (eneste data fra denne batch)

Stoffer som Benzophenon, DiPN, DiBP, DBP og DEHP er typiske forureninger man forventer at se i genbrugsfibre, som tidligere kan have været brugt til alle mulige tekniske formål, dvs ikke primære fødevareremballager (Bradley, 2008, Vinggaard, 2000). En række af stofferne stammer

formentlig fra tidligere brug af trykfarver, da en del optræder på den svejtsiske positivliste over trykfarvestoffer (FOPH, 2011). De fleste af disse var imidlertid ikke-evaluerede stoffer og er omfattet af den generelle svejtsiske migrationsgrænse på 10 µg/kg. Det skal bemærkes at der ikke optræder mineralske hydrocarboner i tabellen. Det er velkendt at særdeles komplekse blandinger af disse stoffer, som bruges i avis-papirtrykfarver, findes i genbrugspap (Biedermann og Grob, 2012) . Mineralske hydrocarboner bruges ikke i trykfarver til fødevareemballage, og er derfor fravalgt i dette projekt bla. fordi analyserne herfor er meget krævende at udføre. I og med de anvendte analysemetoder alle indeholder en ekstraktion med det polære ethanol vil vi kun i begrænset omfang ekstrahere disse stoffer pga. deres dårlige opløselighed. I figur 7.1 er der sammenlignet kromatogrammer af de forskellige pap-kvaliteter, hvilket giver et godt visuelt indtryk af at forureningsindholdet stiger med mængden af genbrugsfibre i pap-pet. En stor del af den gradvist forhøjede basislinie i de nederste kromatogrammer kan efter alt at dømme tilskrives forekomsten af mineralske hydrokarboner.



Figur 7.1: Sammenligning af GC-MS-TIC kromatogrammer fra ethanolekstrakter af de 4 vigtigste pap-kvaliteter som indgår i projektet

1.3 Analyser og migrationstest af tryksager

1.3.1 Tryksager med oliebaseerede trykfarver

Oversigt over udført analyser på trykte materialer med oliebaseeret trykfarve:

Prøvenumre	Ekstraktion af pap med		Migrationstest + ekstraktion med	
	Ethanol	SCCO ₂	Ethanol	SCCO ₂
9	x	x		
12,15	x	x		
20	x	x	x	
(36)	x	x	x	x

Tabel 7.3: Stoffer fundet ved ekstraktion af pap med oliebasefarver. Der er udelukkende medtaget stoffer som er tilført ved trykprocessen. Der er sammenlignet med opløsninger af enkelte af trykfarverne i hhv. ethanol og cyclohexan.

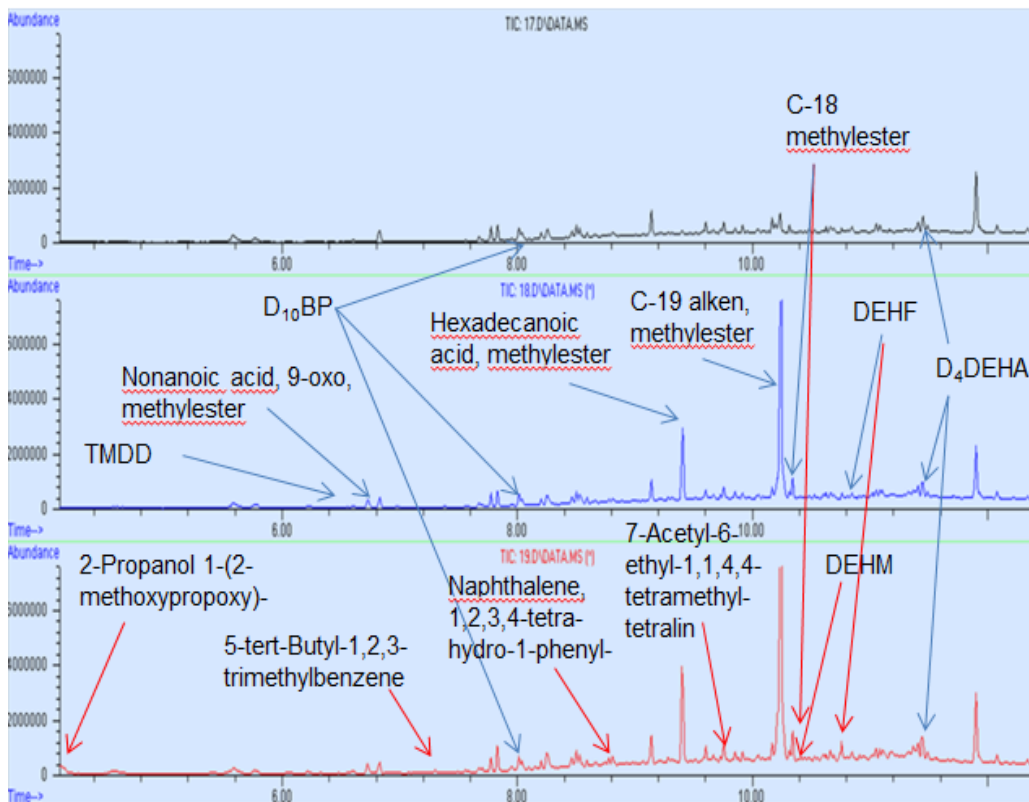
Fundne stoffer			Prøver ekstraheret med ethanol (µg/kg fødevarer "worst case")				Prøver ekstraheret ved superkritisk ekstraktion (µg/kg fødevarer "worst case")				Stoffet set i trykfarven	Bemærkninger om restriktioner, TDI-værdier, anvendelse og lignende.
Stofnavn (evt. type)	ID-kategori	CAS nummer (ligner mest)	9	12	15	20	9	12	15	20		
2-propanol 1-(2-methoxypropoxy)-	2	(13429-07-7)								22	(x)	solvent?
2,4,7,9 Tetramethyl-5-decindiol (TMDD) *)	2	(126-86-3)	x	x	x	x						ikke-ionisk overfladeaktivt stof i coatings, ink og lim(EPA, 2008)
Nonanoic acid, 9-oxo, methylester	2	1931-63-1	x	30	55	x						intet
7-Acetyl-6-ethyl-,1,4,4-tetramethyltetralin	3	(88-29-9)				120				217	x	Max 1,2% tilladt i parfume, SCCNFP, 1998.
Hexadecanoic acid, methylester **)	1-2	112-39-0	x	600	486	x	x	56	45	391	x	Methyl palmitat
C-19 alken, methylester	2	(112-62-9)	78	3044	2374	120	311	281	729	2174	x	intet
C-18 methylester	2	112-61-8	x	x	142		x	x	x	87	x	intet
Dehydroabiatic acid, methyl ester	2	1235-74-1				120				87	x	
Diethylenglycol dibenzoate (DEGDB)	2	120-55-8		315								Svejts, liste B, additiv, ikke evalueret < 10µg/kg

*) et "x" angiver at koncentrationen er tæt på detektionsgrænsen eller at der har været interferenser fra co-eluerende stoffer. En koncentration kan derfor ikke beregnes.

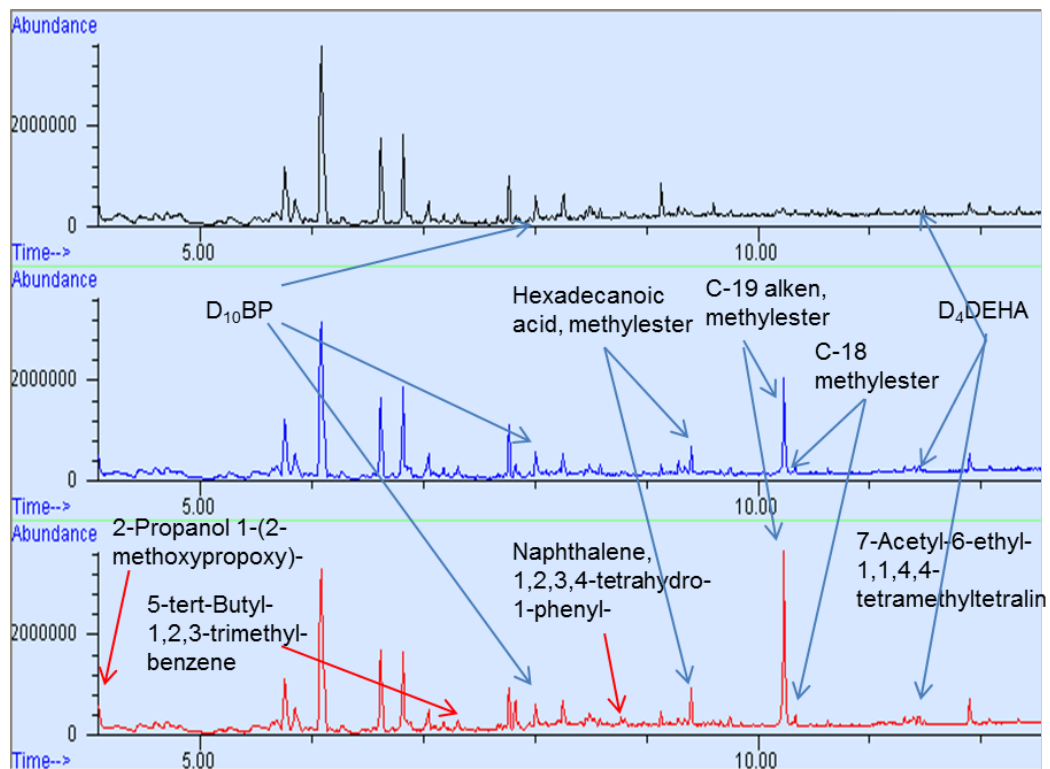
**) Hexadecanoic acid methyl ester blev også bestemt ved 3 uafhængige bestemmelser af prøve 36 ved ethanol ekstraktion overfor rent standardstof i en koncentration på 885 µg/kg med en CV% på 12. Ved den tilsvarende SCCO2-ekstraktion fandtes 460 µg/kg med en CV% på 14.

Af tabellen ses at der er betydelig forskel på den stofmængde der bestemmes med ethanol ekstraktion og med superkritisk CO₂. Da superkritisk CO₂ er et upolært solvent ekstraheres de mere polære stoffer (fx TMDD) slet ikke i dette solvent. For de her fundne stoffer er den generelle tendens at ekstraktionseffektiviteten er højest ved den direkte ethanol ekstraktion. Mange stoffer ses i koncentrationer tæt ved detektionsgrænsen og kan derfor let være påvist ved kun den ene ekstraktionsmetode mens niveauet ligger lige under detektionsgrænsen med den anden metode. Kromatogrammer af prøve 15 (pap med tryk) ses som de midterste kromatogrammer i henholdsvis figur 7.2 og 7.3. I de to figurer sammenlignes kromatogrammer af henholdsvis den rene pap, den trykte pap og den trykte pap tilført et lag vandlak.

Dominerende toppe i kromatogrammerne af prøve 16 var methylestrene af C-16 til C-19 fedtsyrer der må formodes at fungere som solventer i den oliebaseerede trykfarve. Ved fuldstændig migration kan der teoretisk overføres 3-5 mg/kg fødevare. I prøve 18 er der tale om en længere-kædet alifatisk ester som ved fuld migration til fødevaren kan nå op på 12 mg/kg.



Figuren 7.2 GC-MS-TIC kromatogrammer for henholdsvis prøve 14 (pap), 15 (pap med tryk) og 16 (pap med tryk og vandlak) efter direkte ekstraktion med ethanol.



Figuren 7.3 GC-MS-TIC kromatogrammer for henholdsvis prøve 11 (pap), 15 (pap med tryk) og 16 (pap med tryk og vandlak) efter direkte ekstraktion med SCCO2.

Interessant var det at se hvilke af disse stoffer der overførtes til Tenax i mængde større end metodens detektionsgrænse ved migrationstest Dette fremgår af tabel 7.4.

Tabel 7.4: Stoffer fundet ved migrationstest til Tenax af prøve 20 med oliebase-rede farver. Der er suppleret med data fra prøve 36.

Fundne stoffer			Tenax-prøve ekstraheret med ethanol * (µg/kg fødevare "worst case)	Stoffet fundet i prøve 36
Stofnavn Evt. type	ID-kategori	CAS nummer (ligner mest)		
Hexadecanoic acid, methylester*)	2	112-39-0	x	x
7-Acetyl-6-ethyl-1,1,4,4-tetramethyltetralin	3	(88-29-9)	141	x
Dehydroabietic acid, methyl ester	2	1235-74-1	74	x

*) Hexadecanoic acid methyl ester blev også bestemt ved 3 uafhængige bestemmelser af prøve 36 ved ethanolekstraktion af Tenax overfor rent standardstof i en koncentration på 170 µg/kg med en CV % på 35. Ved den tilsvarende SCCO2-ekstraktion fandtes 80 µg/kg med en CV % på 37.

Som det fremgår af tabellen ses var en af fedtsyre-estrene C16 - methylester påviselig, men kunne ikke kvantificeres. Af fodnoterne til tabel 7.3 og 7.4 fremgår det at stoffet også blev fundet i prøve 36, hvor det ligeledes vurderedes at stamme fra den oliebase-rede trykfarve. I pappet fandtes en mængde svarende 885 µg/kg fødevare, mens der i simulatoren Tenax blev fundet 170 µg/kg eller godt 19%. Ved de tilsvarende SCCO2 ekstraktioner var migrationen godt 17%.

1.3.2 Tryksager med vandopløselige farver

Analyser på tryksager med vandopløselige farver:

Prøvenumre	Ekstraktion af pap med		Migrationstest + ekstraktion med	
	Ethanol	SCCO ₂	Ethanol	SCCO ₂
27	x	x	x	x

Der blev i perioden kun produceret en enkelt prøve med vandopløselige trykfarver. Der blev ikke fundet stoffer stammende herfra hverken i GC-MS eller LC-MS-analyserne.

1.3.3 Tryksager med UV-baserede farver og lakker

Analyser på tryksager med UV-baserede farver og lakker:

Prøvenumre	Ekstraktion af pap med		Migrationstest + ekstraktion med	
	Ethanol	SCCO ₂	Ethanol	SCCO ₂
22	x	x	x	
33	x	x	x	x

I tabel 7.5 og figur 7.4 sammenlignes resultaterne for ekstraktion af de UV-lakerede papprøver med resultaterne fra migrationstesten til Tenax.

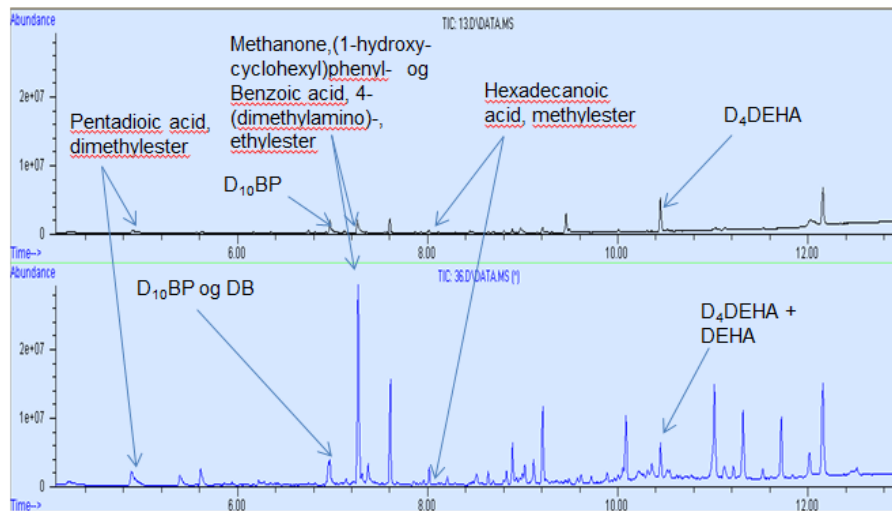
For prøve 22 ses en lille overskridelse af migrationsgrænsen for fotoinitiatoren Benzophenon. I prøve 33 er der alt for høj migration af de to øvrige ikke-vurderede fotoinitiatorer set i forhold til 10 µg/kg grænsen.

Solventet Pentadioic acid, dimethylester ses i begge prøver. Resultaterne for dette stof var dårligt reproducerbare og niveauet svingende med de forskellige analysemetoder. En væsentlig årsag til dette er sandsynligvis at stoffet eluerer tidligt i kromatogrammet som en lidt usymmetrisk top – et problem som sikkert kunne løses med et anderledes temperaturprogram i GC-ovnen. Imidlertid bør stoffet slet ikke være til stede så enhver migration > 10 µg/kg er uønsket. Under alle omstændigheder var migrationen dog uacceptabelt høj set i forhold til 10 µg/kg grænsen.

For de 2 fotoinitiatorer er overførslen til Tenax fra pappet fra 32 -37 %. Af den mindre flygtige phthalat DEHP overføres omkring 12%. Generelt er usikkerheden på bestemmelsen af stofferne i Tenax behæftet med betydelig større usikkerhed end man kunne forvente ud fra valideringen af metoden. Variationskoefficienten er beregnet på basis af en 3-dobbeltbestemmelse, hvor den ene af bestemmelserne viste sig at være dobbelt så høj som i de to øvrige.

Tabel 7.5: Stoffer fundet ved ethanolekstraktion og migrationstest af pap med oliebase-rede farver og UV-lak. Der er udelukkende medtaget stoffer som er tilført ved UV-tryk og UV-lakeringer.

Fundne stoffer			Prøve 22 og 33 ekstraheret direkte med ethanol(µg/kg fødevarer "worst case" samt CV%)				Tenaxsimulator fra prøve 22 og 33 ekstraheret med ethanol (µg/kg fødevarer og CV%)				Referencer/ Bemærkninger
Stofnavn Evt. type	ID-kategori	CAS nummer (ligner mest)	Prøve 22	CV%	Prøve 33	CV%	Prøve 22	CV%	Prøve 33	CV%	
Pentadioic acid, dimethylester (Glutaric acid dimethyl ester)	1	1119-40-0	3900		725	4	X		1220	40	Svejtsisk trykfarveliste, solvent og additiv, ikke evalueret (B). < 10 µg/kg
Benzophenon	1	119-61-9	5250	7	< 35	7	688	6	<107		Fotoinitiator og Additiv til plast med SMG 0,6 mg/kg (EU 10/2011)
Methanone,(1-hydroxy cyclohexyl)phenyl-	1	947-19-3	x		826	7			306	53	Svejtsisk trykfarveliste, monomer og fotoinitiator, ikke evalueret (B). < 10 µg/kg
Benzoic acid, 4-(dimethylamino)-,ethylester	1	10287-53-3			396	6			126	49	Svejtsisk trykfarveliste, monomer additiv og fotoinitiator, under reevaluering (A). SML 0.05 mg/kg
DiBP	1	84-69-5	76	43							Svejtsisk trykfarveliste B, additive, ikke evalueret. < 10µg/kg
DEHP	1	117-81-7	308	3			37	7			Plastadditiv med begrænset anvendelse, SMG 1,5 mg/kg (EU 10/2011)



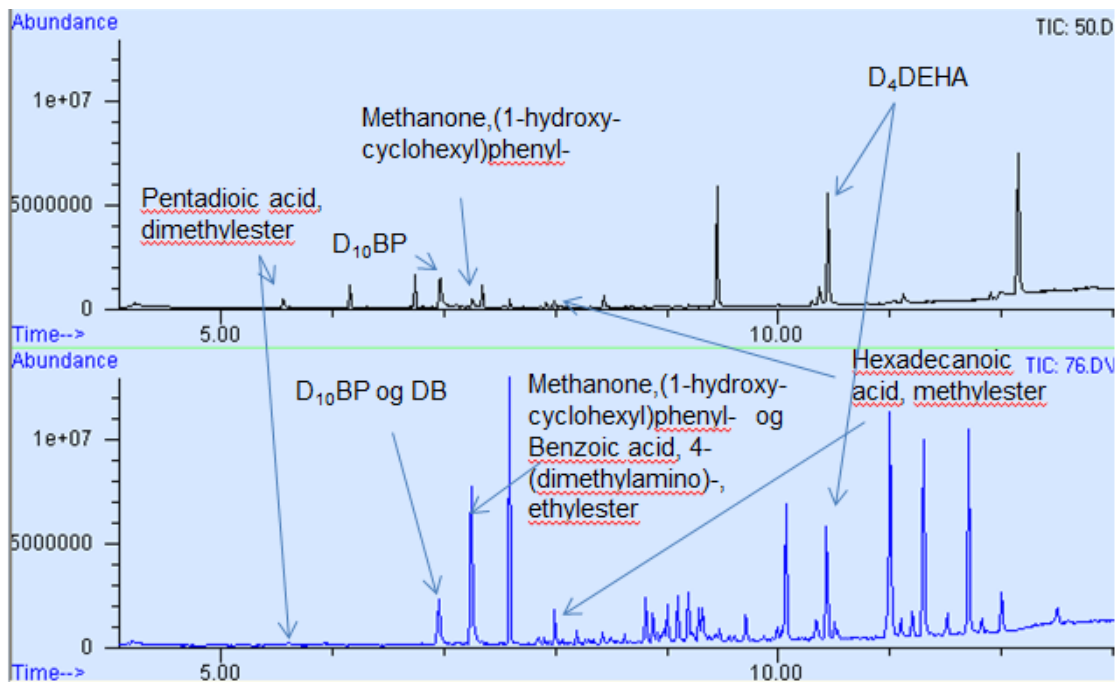
Figur 7.4: Prøve 33: Sammenligning mellem ethanol ekstrakt af pap (nederst) og ethanol ekstrakt af Tenax-migrat (øverst)

En sammenligning af de to kromatogrammer i figur 7.4 viser klart at Tenax ekstraktet er langt lettere at gå til, da de mange små toppe er fraværende. Massespektrene bliver herved renere ligesom GC-MS systemet ikke forurenes i samme grad. Hvis man kan betragte migrationen til Tenax som det bedste udtryk for migrationen til fødevarer, er det naturligvis langt at foretrække at måle på dette ekstrakt uanset om det er baseret på SCCO₂- eller ethanol ekstraktioner.

Tabel 7.6: Stoffer fundet ved SCCO2-ekstraktion og migrationstest af pap med oliebase-rede farver. Der er udelukkende medtaget stoffer som er tilført ved UV trykproces og UV-lakering.

Fundne stoffer			Prøve 22 og 33 ekstraheret direkte med SCCO2 (µg/kg fødevarer "worst case" samt CV%)			Tenaxsimulator fra prøve 33 ekstraheret med SCCO2 (µg/kg fødevarer og CV%)		Referencer/Bemærkninger
Stofnavn Evt. type	ID-kategori	CAS nummer (ligner mest)	22	33	CV%	33	CV%	Se tabel 7.5
Pentadioic acid, di-methylester	1	1119-40-0		206	1	265	29	
Benzophenon	1	119-61-9	2810	< 54		i.p.		
Methanone,(1-hydroxy cyclohexyl)phenyl-	1	947-19-3		634	4	120	5	
Benzoic acid, 4-(dimethylamino)-,ethylester	1	10287-53-3		156	9	i.p.		
DEHP	1	117-81-7	324	ip		ip		

Sammenlignes med fundene i tabel 7.5 hvor der ekstraheres med ethanol, ses DiBP slet ikke ved SCCO2 ekstraktionerne og generelt findes de øvrige stoffer i noget lavere koncentrationer i disse ekstrakter.



Figur 7.5: Prøve 33: Sammenligning mellem SCCO₂-ekstrakt af pap (nederst) og SCCO₂ ekstrakt af Tenax-migrat (øverst)

1.3.4 Tryksager med Vandbaserede lakker

En del af de prøver som er trykt med oliebaseerede farver er efterfølgende lakeret med vandlak. I tabel 7.7 ses resultaterne af de direkte ekstraktioner af pappet med henholdsvis ethanol og SCCO₂. Der er kun anført stoffer som menes at stamme fra vandlakken.

Analyser på tryksager med vandbaserede lakker:

Prøvenumre	Ekstraktion af pap med		Migrationstest + ekstraktion med	
	Ethanol	SCCO ₂	Ethanol	SCCO ₂
10	x	x		
13,16, 18	x	x		
21	x	x	x	
36	x	x	x	x

Tabel 7.7: Stoffer fundet ved ethanolekstraktion og SCCO₂-ekstrakter af pap med oliebasefarver og VB-lak. Der er udelukkende medtaget stoffer som er tilført ved lakeringen.

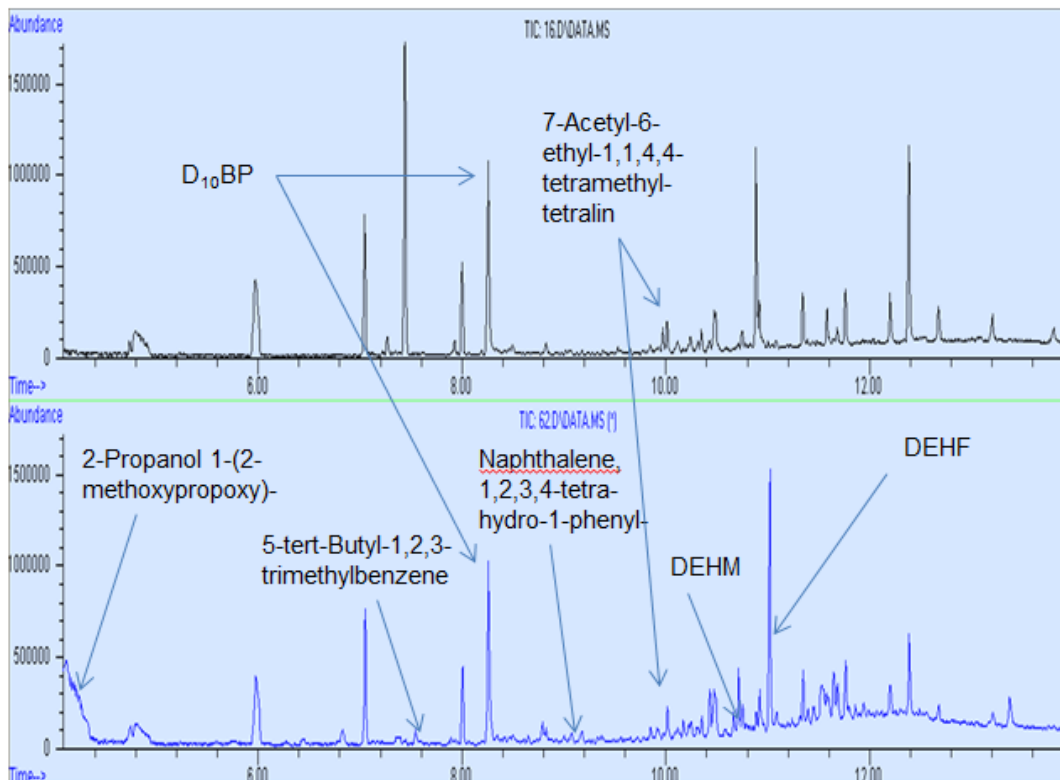
Fundne stoffer			Prøver ekstraheret direkte med ethanol (µg/kg fødevarer "worst case")							Prøver ekstraheret med superkritisk ekstraktion (µg/kg fødevarer "worst case")							Stof- fæt set i vand- lak	referen- cer/bemærkninger
Stofnavn Evt. type	ID- kate- te- gori	CAS nummer (ligner mest)	10	13	16	18	21	36	CV% (prøve 36)	10	13	16	18	21	36	CV% (prøve 36)		
2-propanol 1-(2-methoxypropoxy)-	2	(13429-07-7)	56	24	x	43	x	x		x	x	x		x	x		x	solvent
5-tert-Butyl-1,2,3-trimethylbenzene	3	98-23-7	x	x	x	x	x	x		x	x	x		x	x		x	
Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-phenyl-	3	(3018-20-0)	x	x	x	36	x	x		x	x	x	43	x	x		i.p.	
7-Acetyl-6-ethyl-1,1,4,4-tetramethyltetralin	3	(88-29-9)	x	x	x	68	x	x		x	x	x	63	x	x		x	(moskus duftstof)
Maleic acid, bis(2-ethylhexyl) ester (DEHM)	1	142-16-5		x	x		x	283	6,9						283	15	x	Svejtisk trykfarveliste, monomer, ikke evalueret (B). < 10 µg/kg
Fumaric acid, bis(2-ethylhexyl) ester (DEHF)	1	141-02-6	56	132	x	179	259	2828	8,1						296	4,1	x	Svejtisk trykfarveliste, monomer, ikke evalueret (B). < 10 µg/kg

Som det fremgår af tabel 7.6 kunne alle de påviste stoffer (excl. CAS 3018-20-0) også ses i en ethanol opløsning af den ren vandlak. For prøvenumrene 10, 13, 18, 21 og 36 gælder det at DEHM og DEHF er kvantificeret i SIM. De øvrige stoffer er identificeret og kvantificeret i scanspektre (EIC) overfor intern standard. Det skal bemærkes at CV% på de tredobbelte bestemmelser er tilfredsstillende, idet de stemmer overens med de angivne for repeterbarhedsspredningen S_r (tabel 6.2 og 6.3) Spredningen på 4,1% for DEHF, ligger endog under det forventede interval på 6-35%.

Forekomsten af Diethylhexylfumerat (DEHF) er tidligere set (Bradley et al., 2008) og er tilskrevet brugen af di(2-ethylhexyl) sulfosuccinat (DEHSS) som emulgator i vandlaker, idet DEHF skulle være et nedbrydningsprodukt heraf (Fiselier et al, 2010). Stoffet optræder dog også på den svejtsiske liste over ikke evaluerede stoffer til trykfarver. DEHM menes at forekomme som et ikke-reageret udgangsstof ved fremstillingen af DEHSS. Det kan forekomme i en restkoncentration på op til 10% i den "rene" DEHSS. Stoffet optræder på den svejtsiske positivliste over ikke evaluerede stoffer til trykfarver og har derfor principielt en migrationsgrænse på 10 µg/kg. Både de Svejtsiske og de Tyske myndigheder har dog ved sammenligning med lignende stoffers toksikologiske egenskaber vurderet at en væsentlig højere migration kan accepteres (Fiselier et al, 2010).

Prøve 36 indeholder ved begge typer ekstraktion et større indhold af 7-Acetyl-6-ethyl-1,1,4,4-tetramethyltetralin end den tilsvarende prøve uden lak (34).

Der blev foretaget migrationstest med Tenax til prøverne 21 og 36. Der blev i disse test ikke påvist stoffer som var tilført ved lakeringen. Dette er ganske bemærkelsesværdigt da metoden netop er valideret for DEHF og DEHM, som er de stoffer der ses i højest koncentration i solventekstrakterne af prøverne. Noget tyder derfor på at trykfarvelagene i hvert fald i en kortere periode (10 dage ved 40°C) virker som en barriere overfor migrationen af disse to stoffer så de migrerer i så små mængder at de falder under TIC/EIC-detektionsgrænsen.

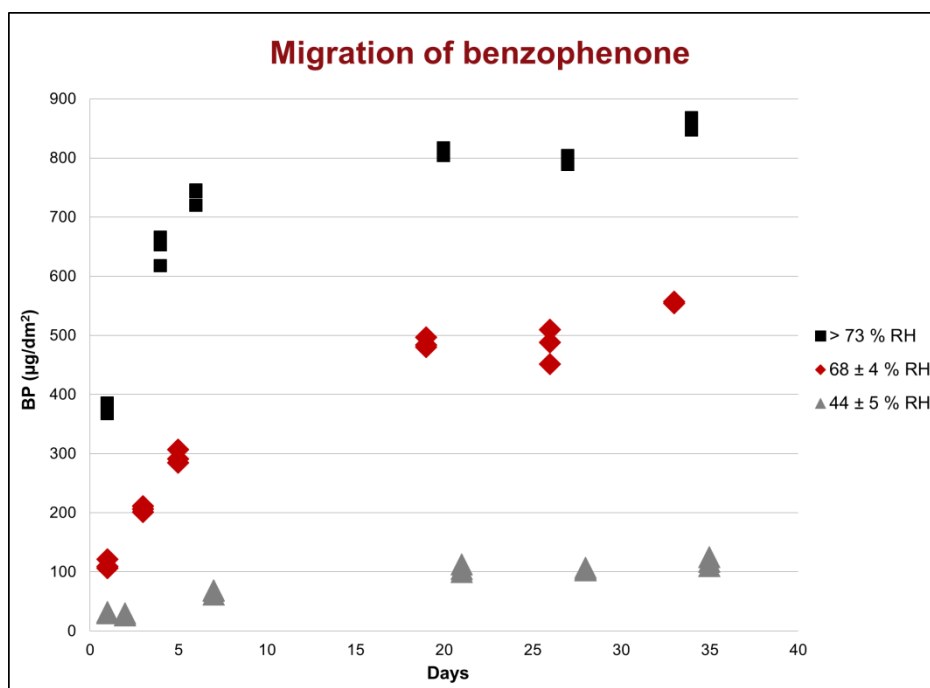


Figur 7.5: Prøve 21, tenax simulator ekstraheret med ethanol (øverst) og papprøven ekstraheret direkte med ethanol (nederst).

1.3.5 Luftfugtighedens indflydelse på migrationen af UV photoinitiatoren Benzophenon

Der blev som nævnt i afsnit gennemført en separat undersøgelse af luftfugtighedens betydning for migrationen af fotoinitiatoren Benzophenon. Eksperimentet som er vist i Figur 7.6 demonstrerer at en øget relativ luftfugtighed i testperioden betyder en stærkt forøget migration.

Figur 7.6 Migration af Benzophenon til Tenax som funktion af tid og luftfugtighed



Det skal nævnes at disse eksperimentelle resultater som er udført med prøve 22, er opnået ved et lidt andet set-up af migrationstesten, end resultaterne i tabel 7.5. Resultatet fra migrationstesten i tabel 7.5 er opnået i en, ud mod atmosfæren i klimaskabet (ved 50% RH), ikke tæt migrationscelle. I eksperimenterne i figur 7.6 er migrationscellen forsejlet udadtil med en plastfilm, idet pappets luftfugtighed styres via placering af mættede saltopløsninger placeret inde i cellen. Vigtigst er det dog nok at varigheden af testen er længere og temperaturen højere (34°C) Den noget højere migration som ses i dette set-up, kan også til dels skyldes at benzophenonen ikke kan "undslippe" til den ydre atmosfære.

De overordnede forskningsmæssige formål med disse kinetiske eksperimenter var at udlede diffusions og fordelingskoefficienter til brug i den af Zülch og Piringner, (2010) foreslåede model og derved bidrage til dens videre udvikling.

De markante resultater giver også anledning til at understrege at det er af stor betydning at man ved migrationstest af pap med fødevarsimulatoren Tenax, ikke bare arbejder med kontrolleret temperatur og varighed af testen (som ved test af plast), men også må arbejde med kontrolleret og konstant luftfugtighed i testperioden.

1.3.6 Brug af LC-MS/MS metoden

Som anført i afsnit 5.3.2 er der udviklet en LC-MS/MS-screeningsmetode som dog ikke blev valideret i forbindelse med dette projekt. Metoden har været anvendt til analyse af

opløsninger af rene trykfarver og resultaterne heraf er afrapporteret andetsteds (Krüger Jensen L., 2011). Herudover er metoden forsøgt anvendt til bestemmelse af eventuelle biocider i fugte vand. Biocidet chlormethylisothiazolinone kunne bestemmes med metoden, men kunne ikke findes hverken i det fortyndede fugte vand eller i Tenax ekstrakter af prøverne 27 (flexografi, vandfortyndbar farve), 33 (offset, UV-hærdende) eller 36 (offset, vandfortyndbar lak). Stoffet blev ikke påvist i prøverne men det skønnes at detektionsgrænsen var for høj i forhold til en 10 µg/kg grænse.

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: 978-87-92763-82-2