

Technical University of Denmark



Bisphenol A baserede polymerer i fødevarekontaktmaterialer (FKM)

J. nr.: 2010-20-64-00238

Legind, Charlotte; Holm, Mette; Pedersen, Gitte Alsing; Petersen, Jens Højslev; Jensen, Lisbeth Krüger

Publication date:
2015

Document Version
Også kaldet Forlagets PDF

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):

Legind, C., Holm, M., Pedersen, G. A., Petersen, J. H., & Jensen, L. K. (2015). Bisphenol A baserede polymerer i fødevarekontaktmaterialer (FKM): J. nr.: 2010-20-64-00238. København: Ministeriet for Fødevarer, Landbrug og Fiskeri, Fødevaredirektoratet.

DTU Library

Technical Information Center of Denmark

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



PROJEKTER - SLUTRAPPORT

Bisphenol A baserede polymerer i fødevarekontaktmaterialer (FKM) J. nr.: 2010-20-64-00238

BAGGRUND OG FORMÅL

Bisphenol A anvendes som monomer ("byggesten") ved fremstilling af fødevarekontaktmaterialer, FKM, af polycarbonat og polysulfon plast og i epoxylakker, som er en af de laktyper, der anvendes indvendigt i konservesdåser og skruelåg.

Formålet med projektet er at kontrollere det danske forbud i fødevarekontaktmaterialer, FKM, til børn og undersøge migrationen fra andre udvalgte fødevarekontaktmaterialer og indholdet i visse fødevarer. Der har især været fokus på lakerede materialer, herunder konservesdåser, tuber i aluminium og glas med metallåg, og i mindre omfang materialer af plast.

Resultaterne blev vurderet ift. grænserne i Tabel 1. I Danmark må bisphenol A og alle de forbindelser, det indgår i, eksempelvis BADGE, ikke anvendes i fødevarekontaktmaterialer, der særligt retter sig mod 0-3 årige børn. Dette forbud omfatter materialer så som sutteflasker, tudkopper, konservesdåser til modermælkserstatninger og låg til børnemad. Indholdet af bisphenol A og de forbindelser, det indgår i, må derfor ikke kunne detekteres, og detektionsgrænsen, LOD, for metoden anvendes som grænse. For øvrige fødevarekontaktmaterialer anvendes grænseværdien i forordning 10/2011 for bisphenol A.

Tabel 1. Grænseværdier for bisphenol A, BADGE og dets derivater (mikrogram/kg fødevarer)

Grænseværdier ($\mu\text{g}/\text{kg}$ fødevarer)	FKM til 0-3 årige	Øvrige FKM
Bisphenol A	LOD ^a	600
BADGE, BADGE.H ₂ O og BADGE.2H ₂ O	LOD ^a	-

a: LOD er detektionsgrænsen for analysemetoden

Regler

[Bekendtgørelse nr. 822](#) af 26. juni 2013 om fødevarekontaktmaterialer

Kommissionens [forordning 10/2011](#) om plastmaterialer og -genstande bestemt til at komme i kontakt med fødevarer

METODE OG RESULTATER

Prøver

Prøverne blev udtaget hos danske producenter og importører. Der blev udtaget i alt 19 prøver. Ni af prøverne var konserverede fødevarer, 6 prøver var fødevarekontaktmaterialer, FKM, uden indhold af fødevarer og 4 prøver var fødevarekontaktmaterialer særligt rettet mod 0-3 årige børn. Fødevarerne og de enkelte delprøver af materialerne blev analyseret hver for sig (Tabel 2).


Tabel 2. Prøveoversigt

Prøvetype	Antal prøver	Fødevaretype	FKM delprøver
Konserverede fødevarer			
Dåse	4	Makrelfilet, torskerogn, flåede tomater	Dåse og låg
Glas med skruelåg	4	Oliven, marmelade, mango chutney, ferskner	Låg
Metaltube	1	Paté	Tube
Fødevarekontaktmaterialer uden indhold			
Dåse	3	-	Dåse og låg
Glas med skruelåg	1	-	Låg
Plast drikkeglas	1	-	Plastglas
Metal drikkedunk	1	-	Dunk og låg
Fødevarekontaktmaterialer til 0-3 årige			
Dåse til modermælkserstatning	1	-	Dåse, låg og bund
Skruelåg til børnemad på glas	1	-	Låg
Sutteflaske af plast	1	-	Flaske, skrudedel og hætte
Tudkop af plast	1	-	Kop og låg

Prøver med indhold af fødevarer blev først tømt, vasket og tørret. Dernæst blev alle prøver screenet ved optagelse af gennemlysnings- eller refleksionsspektre med Fourier Transform Infrarød Spektrometri, FTIR. Herved kan det konstateres, om polymeren er af en type, hvor bisphenol A indgår som monomer, og hvorvidt det derfor er relevant at udføre ekstraktion af prøven for restindhold af bisphenol A. Spektrene sammenlignes med et digitalt bibliotek af spektre, og analysen giver kun et kvalitativt svar (DTU-metode FA429.1). For FKM til 0-3 årige børn blev både inder- og yderside lak screenet for bisphenol A med FTIR, mens de øvrige FKM kun fik deres inderside lak undersøgt med FTIR. Metoden er ikke tilstrækkelig følsom til at se meget små indhold af bisphenol A og bisphenol A-baserede additiver. Alle lakerede dåser, låg og tuber er derfor også blevet ekstraheret og analyseret med en mere følsom metode.

Prøver, hvor det på baggrund af denne screening med FTIR ikke kunne udelukkes, at der var anvendt bisphenol A i materialerne, blev efterfølgende analyseret specifikt for bisphenol A. De lakerede prøver blev alle testet ved neddykning og ekstraktion af prøvematerialet i acetonitril ved stuetemperatur i 6 timer. Ekstrakterne blev analyseret for indhold af bisphenol A med væskrokromatografi og masse spektrometrisk detektion, LC-MS/MS (DTU-metode FA409.2). Ekstrakter fra de 4 prøver specielt rettet til 0-3 årige børn blev tillige undersøgt for BADGE og dets hydrolyseprodukter, BADGE.H₂O og BADGE.2H₂O. Derudover blev alle acetonitril ekstrakter screenet for indhold af cumylphenol og de alternative bisphenoler, bisphenol B, E, F og S. En enkelt prøve af plast, plastdrikkeglas, blev undersøgt for bisphenol A ved oplukning af polymeren i dichlormethan og analyse af prøveekstraktets indhold af bisphenol A med LC-MS/MS (DTU-metode FA409.2). Alle analyserne blev gennemført som trippelbestemmelser. Metodens detektionsgrænser, LOD, for bisphenol A, BADGE og dets hydrolyseprodukter fremgår af Tabel 3.



Tabel 3. Oversigt over detektionsgrænser, LOD, i mikrogram/kg fødevarer.

Ekstraktionsmiddel	Bisphenol A	BADGE	BADGE.H ₂ O	BADGE.2H ₂ O
Acetonitril	0,3	0,06	0,06	0,1
	0,1	0,02	0,02	0,05
Dichlormethan	2,2	-	-	-
Vand og ethanol	1,5	-	-	-
Olivenolie og fødevarer	15	-	-	-

Detektionsgrænser, LOD, i ekstraktet er omregnet til mikrogram/kg fødevarer ved brug af prøvens overflade til volumen fødevarer forhold eller ved brug af standardværdien 6 dm²/kg fødevarer.

Tre af prøverne uden indhold af fødevarer, hvor der ved ekstraktion af lakken (metaldrikkedunk og låg til glas) eller oplukning af plasten (plast drikkeglas) blev fundet indhold af bisphenol A, blev yderligere undersøgt ved en migrationstest af prøverne. De benyttede migrationstestbetingelser fremgår af Tabel 4, og alle test er gennemført som trippelbestemmelser.

Tabel 4. Migrationstestbetingelser

Prøve	Prøvenr.	Testbetingelser	Bemærkning
Plast drikkeglas	168	Fyldning af prøve med vand, ½ time ved 100 °C	Gentagen testning. Resultatet vurderes efter 3. test
Metal drikkedunk	173	Fyldning af prøve med 20% ethanol, 24 timer ved 40 °C	
Lakeret metalskruelåg til glas	175	Fyldning af prøve med olivenolie, 10 døgn ved 40 °C	Enkelt test

Vand og 20% ethanol brugt til migrationstest analyseres for indhold af bisphenol A med væskekromatografi og masse spektrometrisk detektion, LC-MS/MS (DTU metode FA409.2). Olivenolie brugt til migrationstest testes på samme måde som fødevarerprøverne.

De 9 fødevarerprøver homogeniseres og udrystes med n-heptan, methanol og vand. Ekstraktet af methanol og vand bliver oprenset på solid fase ekstraktion, SPE, kolonner og analyseres for indhold af bisphenol A med væskekromatografi og masse spektrometrisk detektion, LC-MS/MS (DTU metode FA409.2).

Resultater

Fødevarerkontaktmaterialer til 0-3 årige af plast

Der blev ikke fundet tegn på anvendelsen af bisphenol A baserede polymerer ved FTIR screeningen af sutteflasken og tudkoppen af plast. Screeningene viste, at tudkoppen er fremstillet af polystyren, PS, og låget og sutteflasken af polypropylen, PP. Disse prøver, hvor det baseret på tidligere erfaringer blev vurderet, at der ikke er brugt bisphenol A som additiv, blev derfor ikke undersøgt yderligere.

Fødevarerkontaktmaterialer til 0-3 årige af lakeret metal

For de to lakerede prøver, skruelåg og dåse, kunne det ikke på baggrund af screeningsanalysen med FTIR afgøres endeligt, om der var anvendt bisphenol A i prøvernes inder- og ydersidelak. Disse prøver blev derfor ekstraheret med acetonitril ved neddykning. Ved den kvantitative analyse af ekstrakterne blev der fundet bisphenol A i både dåsen til modermælkserstatning og skruelåget til børnemad på glas. Indholdet af bisphenol A i bunden til dåsen var 0,7 mikrogram/kg fødevarer og i skruelåget 6,3 mikrogram/kg fødevarer, når resultatet opgøres i forhold til indholdet af fødevarer i beholderen. Efterfølgende FTIR screening af dåsens ydersider viste, at der var anvendt epoxylak på bunden. Indholdet af



bisphenol A i ekstraktet stammer sandsynligvis derfra. En tilsvarende FTIR screening af ydersiden af skruelåget kunne ikke afgøre, om der var anvendt bisphenol A i denne lak. Det kan derfor ikke vurderes, om indholdet af bisphenol A i ekstraktet fra skruelåget stammer fra inder- eller ydersiden af låget.

Der blev fundet indhold af BADGE, BADGE.H₂O og BADGE.2H₂O i ekstrakterne fra både sider og bund i dåsen til modermælkserstatning. Resultaterne kan ses i Tabel 5. Da prøverne er analyseret ved neddykning kan det ikke afgøres, hvorvidt indholdet stammer fra materialets inder- eller yderside.

Fødevarekontaktmaterialer af lakeret metal uden indhold af fødevarer

I to lakerede prøver, metaldrikkedunk og skruelåg til glas, blev der fundet indhold af bisphenol A i ekstraktet fra inder- og ydersidelakken på prøverne svarende til 5,2 mikrogram/kg fødevare (0,87 mikrogram/dm²) for metaldrikkedunken og 62 µg/kg fødevare (10,4 mikrogram/dm²) for skruelåget ved en antagelse af, at alt går over i fødevaren og et overflade til volumen forhold på 6 dm²/kg fødevare. De to prøver blev efterfølgende testet for migration fra indersiden (Tabel 4), hvor der ikke blev fundet afgivelse af bisphenol A (Tabel 6).

Fødevarekontaktmaterialer af plast uden indhold af fødevarer

Plastglasset, hvor det på baggrund af FTIR screening tydede på, at der var anvendt bisphenol A i plasten, blev testet ved oplukning af polymeren i solvent. Der blev fundet indhold af bisphenol A i ekstraktet fra inder- og ydersiden svarende til 156 mikrogram/kg fødevare (26 mikrogram/dm²), og den efterfølgende migrationstest viste en migration af bisphenol A på 9,6 mikrogram/kg fødevare ved beregning ud fra prøvens overflade til volumen forhold.

Konserverede fødevarer

FTIR screeningen viste, at der for 7 af de konserverede fødevarer var anvendt epoxy lak på indersiden af dåser, tuber eller skruelåg (Tabel 5). For de 2 resterende prøver kunne det ikke afgøres, hvorvidt der var anvendt epoxy lak på indersiden. Der blev fundet indhold af bisphenol A i ekstrakterne fra inder- og ydersiden af alle 9 prøver (Tabel 5). Resultaterne er omregnet til mikrogram/kg fødevare ved en antagelse af, at alt går over i fødevaren og et overflade til volumen forhold på 6 dm²/kg fødevare.

Der blev fundet spor af bisphenol F i ekstraktet fra inder- og ydersiden af sodavandsdåsen.

Analyse af de konserverede fødevarer viste, at der var indhold af bisphenol A i 2 af prøverne (Tabel 6).


Table 5. Resultater fra FTIR screening og analyse af ekstrakter fra alle prøver af fødevarekontaktmaterialer

Prøvetype	Prøve nr.	FKM delprøve	FTIR	Bisphenol A ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	Bisphenol A ($\mu\text{g}/\text{kg}$)*	BADGE ($\mu\text{g}/\text{kg}$)*	BADGE.H ₂ O ($\mu\text{g}/\text{kg}$)*	BADGE.2H ₂ O ($\mu\text{g}/\text{kg}$)*
Fødevarekontaktmaterialer til 0-3 årige								
Tudkop af plast	171	Kop (PS)	#	-	-			
		Låg (PP)	#	-	-			
Sutteflaske af plast	172	Flaske (PP)	#	-	-			
Dåse til moder-mælksstatning	174	Dåse	×	i.p.	i.p.	21,0	3,3	1,7
		Bund, inderside	×	0,49	0,7	196	12,7	1,2
		Bund, yderside	+					
		Låg (PE)	#	-	-	-	-	-
Skruelåg til bør-nemad på glas	176	Låg, inderside	×	8,0	6,3	i.p.	i.p.	i.p.
		Låg, yderside	×					
Fødevarekontaktmaterialer uden indhold								
Dåse	157	Dåse	×	i.p.	i.p.	-	-	-
Plast drikkeglas	168	Drikkeglas (PC)	+	26	156	-	-	-
Dåse til makrel	169	Dåse	×	i.p.	i.p.	-	-	-
		Låg	×	i.p.	i.p.	-	-	-
Dåse til makrel	170	Dåse	×	i.p.	i.p.	-	-	-
		Låg	×	i.p.	i.p.	-	-	-
Metal drikke-dunk	173	Dunk	×	0,87	5,2	-	-	-
		Låg	#	-	-	-	-	-
Glas med skrue-låg	175	Låg	×	10,4	62,4	-	-	-
Konserverede fødevarer								
Dåse med fisk i tomatsauce	158	Dåse	×	0,79	4,7	-	-	-
		Låg	×	1,6	9,6	-	-	-
Dåse med flåede tomater	159	Dåse	+	0,43	2,6	-	-	-
		Låg	+	2,0	12	-	-	-
Dåse med soda-vand	160	Dåse	+	0,68	4,1	-	-	-



Prøvetype	Prøve nr.	FKM delprøve	FTIR	Bisphenol A		BADGE (µg/kg)*	BADGE.H ₂ O (µg/kg)*	BADGE.2H ₂ O (µg/kg)*
				(µg/dm ²)	(µg/kg)*			
Dåse med tor- skerogn	162	Dåse	×	0,79	4,7	-	-	-
		Låg	×	1,6	9,6	-	-	-
Glas med skrue- låg med grønne oliven	163	Låg	+	49,0	294	-	-	-
Metaltube med vegetabilsk paté	164	Tube	+	1,3	7,8	-	-	-
Glas med skrue- låg med solbær marmelade	165	Låg	+	51,0	306	-	-	-
Glas med skrue- låg med dessert ferskner	166	Låg	+	13,7	82	-	-	-
Glas med skrue- låg med mango chutney	167	Låg	+	7,7	46	-	-	-

PS: polystyren, PP: polypropylen, PE: polyethylen, PC: polycarbonat, * Indhold i ekstrakt af acetonitril (eller dichlormethan for prøvenr. 168), omregnet vha. prøvens overflade til volumen forhold for FKM til 0-3 årige og antagelsen af et overflade til volumen forhold på 6 dm²/kg fødevarer for øvrige FKM.

+ FTIR screening tyder på, at der er anvendt BPA i polymeren, × FTIR screening tyder ikke på, at der er anvendt bisphenol A i polymeren, men dette kan ikke udelukkes, # FTIR screening og tidligere erfaring viser, at der ikke er anvendt bisphenol A i polymeren.



Tabel 6. Resultater fra migrationstest og analyse af konserverede fødevarer

Prøvetype	Prøve nr.	Bisphenol A	
		(µg/dm ²)	(µg/kg)
Migrationstest af fødevarekontaktmaterialer uden indhold			
Plast drikkeglas	168	1,6	9,6
Metal drikkedunk	173	i.p.	i.p.
Skruelåg til glas	175	i.p.	i.p.
Konserverede fødevarer			
	Prøve nr.		
Fisk i tomatsauce på dåse	158	-	i.p.
Flåede tomater på dåse	159	-	38
Sodavand på dåse	160	-	i.p.
Torskerogn på dåse	162	-	i.p.
Grønne oliven i glas med skruelåg	163	-	i.p.
Vegetabilsk paté i metaltube	164	-	18
Solbær marmelade i glas med skruelåg	165	-	i.p.
Dessert ferskner i glas med skruelåg	166	-	i.p.
Mango chutney i glas med skruelåg	167	-	i.p.

KONKLUSION OG VURDERING

Ved den kvantitative analyse af ekstrakterne blev der fundet indhold af bisphenol A i 2 ud af de 4 fødevarekontaktmaterialer beregnet til 0-3 årige børn, låg til børnemad og dåse til modermælkserstatning. Da disse to lakerede prøver er analyseret ved neddykning af prøvematerialet, kan det ikke afgøres med sikkerhed, hvorvidt bisphenol A stammer fra materialets yder- eller inderside. Der blev ikke fundet tegn på anvendelse af bisphenol A i de undersøgte tudkopper og den undersøgte sutteflaske af plast.

For de øvrige lakerede fødevarekontaktmaterialer af metal uden indhold af fødevarer blev der fundet bisphenol A i ekstraktet fra inder- og ydersiden fra 2 af prøverne. Ved den efterfølgende migrationstest af disse 2 prøver blev der ikke fundet migration fra indersidelakken til den anvendte fødevarer simulator. For drikkeglasset af plast blev der fundet migration af bisphenol A til vand, men under den gældende grænseværdi for migration.

Der var indhold af bisphenol A i ekstraktet fra yder- og indersiden af alle fødevarekontaktmaterialer med indhold af fødevarer, men ved den efterfølgende analyse af fødevarerne blev der kun fundet indhold af bisphenol A i 2 ud af de 9 prøver. Alle resultater var under den gældende grænseværdi på 600 mikrogram/kg fødevarer for migration af bisphenol A.

Projektleder i Fødevarestyrelsen: Charlotte Legind (chale@fvst.dk) og Mette Holm (meth@fvst.dk)
Projektansvarlige hos DTU Fødevareinstituttet: Gitte Alsing Pedersen (gape@food.dtu.dk), Jens Højslev Petersen (jhpe@food.dtu.dk) og Lisbeth Krüger Jensen (lkje@food.dtu.dk)

Sikkerhed, sundhed og vækst fra jord til bord