

L'analyse des contaminants issus des emballages

Colloque PAI du 19/01/2021

Eric CAPODANNO – Directeur Scientifique




Présentation Phytocontrol Group

Notre mission

TOUS LES JOURS,
NOUS PRENONS SOIN DE LA SÉCURITÉ SANITAIRE
DES ALIMENTS ET DE L'ENVIRONNEMENT

NOS DOMAINES D'EXPERTISES

-  VEILLE & FORMATIONS
-  ANALYSES DE LABORATOIRE
-  AUDITS & INSPECTIONS
-  TRAÇABILITÉ DIGITALE



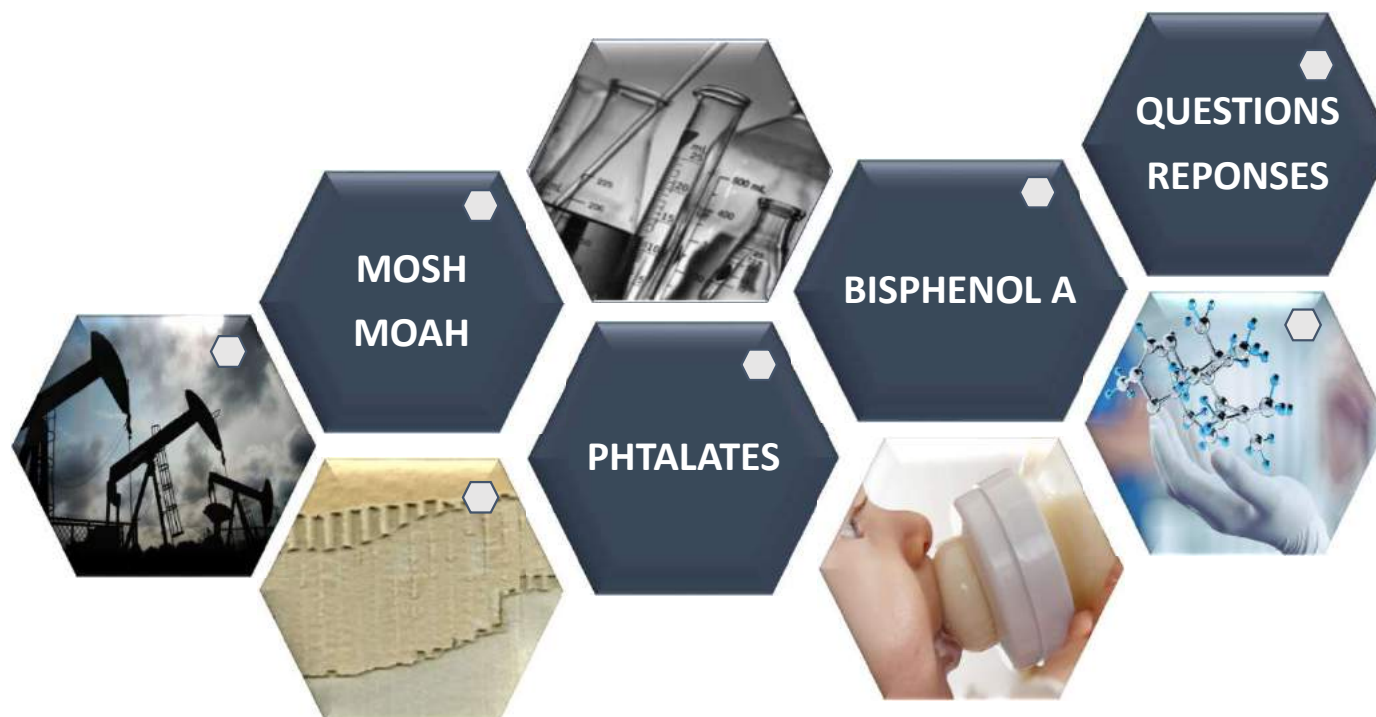


19/01/2021

30 minutes



MIGRANTS EMBALLAGES : Sommaire

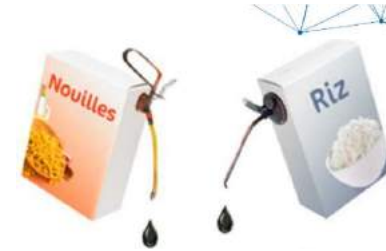


Eric CAPODANNO – Directeur Scientifique



MIGRANTS : MOSH & MOAH





MOSH/MOAH : Définition des MOH



Pétrole



Gaz



Charbon

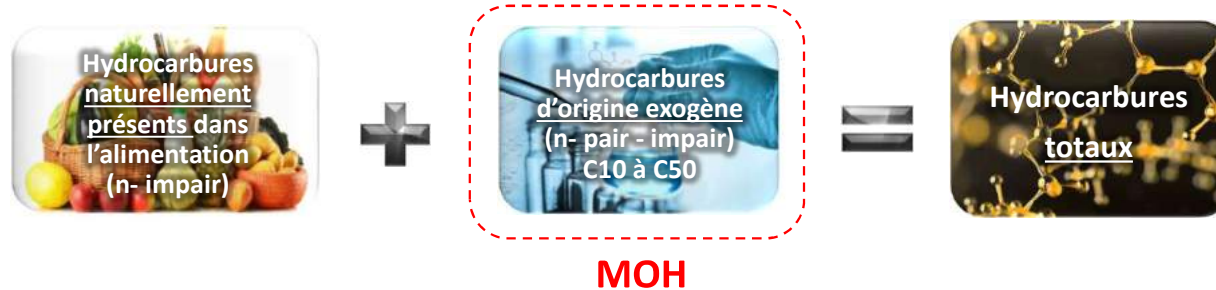
par procédé
chimique

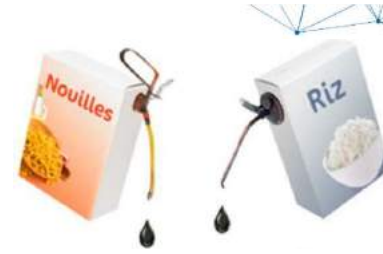


Hydrocarbures d'Huiles minérales
Mineral Oil Hydrocarbons (MOH)

Définition : Les huiles minérales (Mineral Oil Hydrocarbons - MOH) sont des mélanges de milliers de molécules d'hydrocarbures principalement issues de ressources fossiles (pétrole, gaz, charbon).

D'origine naturelle (et non synthétique) les huiles minérales présentent une composition chimique inconnue et extrêmement complexe avec de nombreuses molécules de structures similaires.





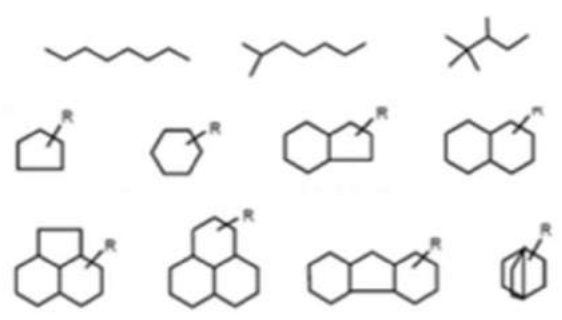
MOSH/MOAH : Définition

Hydrocarbures
d'origine exogène
(n- pair - impair)
C10 à C50



Au sein des huiles minérales, 2 sous-catégories sont suspectées de présenter des risques plus importants, pour la santé humaine : **les MOSH et les MOAH.**

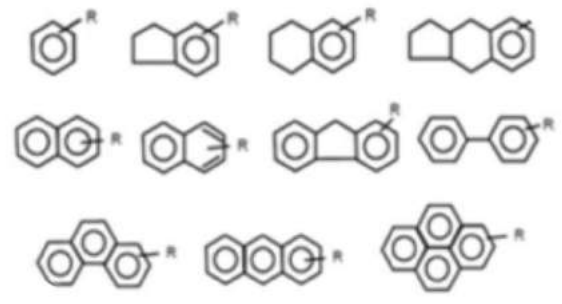
MOSH MINERAL OIL SATURATED HYDROCARBONS



*Accumulation
dans le foie, la rate,
les graisses*



MOAH MINERAL OIL AROMATIC HYDROCARBONS



Risque prioritaire
Potentiellement
mutagènes et
cancérogènes



MOSH/MOAH : source principale

ENCRES



Certaines encres contiennent des huiles minérales

JOURNAUX



Les journaux imprimés sont imprégnés d'huiles minérales



CARTON RECYCLE



Après recyclage les huiles minérales se retrouvent dans les packagings

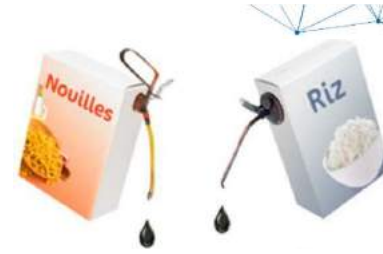


Contamination d'aliments depuis un carton recyclé, au travers une couche de plastique



Contamination de denrées sèches contenues dans des emballages en carton recyclé.





MOSH/MOAH : autres sources...



MOSH/MOAH : enquêtes, alertes



14 produits sur 20 trop contaminés



L'EFSA JUGE LA SITUATION « TRÈS PRÉOCCUPANTE » 2012



**Sur 120 aliments :
-83% avec des MOSH
- 43% avec des MOAH**



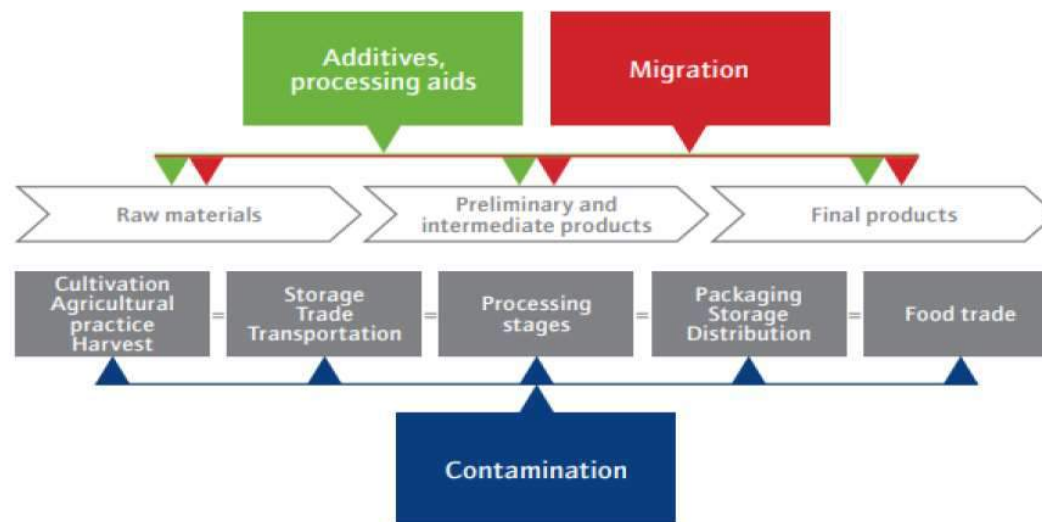
ALERTE SUR LES MOSH/MOAH ET MANQUE D'ÉTUDES 2017



MOSH/MOAH : voies d'entrées dans les aliments

À partir des sources décrites, les hydrocarbures d'huiles minérales peuvent migrer dans les aliments tout au long de processus via différentes voies. Trois voies d'entrée sont identifiées :

1. par **migration** de l'emballage,
2. par **contamination** accidentelle,
3. par l'utilisation de certains **additifs alimentaires et auxiliaires technologiques** autorisés.

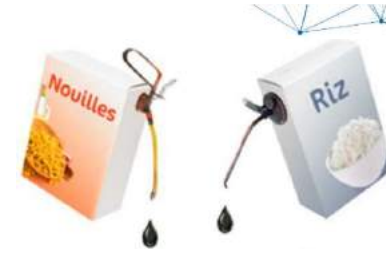


Source:

 Association Nationale des
 Industries Alimentaires
 Mars 2019

La migration de substances vers les aliments varie **selon la température** et s'opère en général par le biais de **l'évaporation**, du transport en phase gazeuse et de la **re-condensation** au sein de l'aliment.





MOSH/MOAH : Règlementation



**UN CADRE REGLEMENTAIRE FLOU
ET PARFOIS CONTRADICTOIRE !**





MOSH/MOAH : Règlementation

Aliments



**PAS DE TEXTE
REGLEMENTAIRE
EN EUROPE !**



En UE :

[Recommandation \(UE\) 2017/84](#) concernant la surveillance des hydrocarbures d'huiles minérales dans les denrées alimentaires et dans les matériaux et articles destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires.

→ Pas de seuils proposés



En France :

[Avis de l'ANSES du 8 mars 2017](#) relative à la migration des composés d'huiles minérales dans les denrées alimentaires à partir des emballages en papiers et cartons recyclés

→ Pas de seuils proposés



En Belgique :

[Avis de l'AFSCA du 22/09/17](#)

→ Seuils d'action : MOSH (C16-C35) compris entre 5 et 150 mg/kg d'aliment selon les matrices et MOAH (C16-C35) 0,5 mg/kg dans les denrées alimentaires



MOSH/MOAH : Règlementation



Aliments

**PAS DE TEXTE
REGLEMENTAIRE
EN EUROPE !!!**



RECOMMANDATIONS (DE)

22nd draft ordonnance amending
the Consumer Goods Ordinance

MOSH (C20-C35) : LMS = 2 MG/KG
MOAH (C16-C35) : LMS = 0,5 MG/KG

Version 3

~~MOSH (C20-C35) : LMS = 2 MG/KG~~
~~MOAH (C16-C35) : LMS = LQ (~0,5)~~

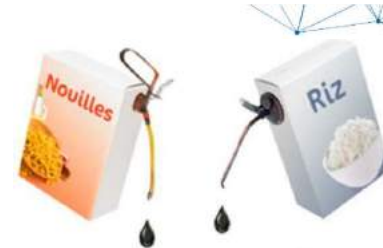
Version 4
03/2017



PLAN DE SURVEILLANCE 2017/2018 SUR ALIMENTS EMBALLES



Recommandations UE N°2017/84 (MOSH/MOAH)



MOSH/MOAH : Règlementation

BfR du 12/12/17 :

→ **Aucune détection pour les MOAH et 12mg/kg pour les MOSH (C10 à C16) et 4 mg/kg (C16 à C20) dans les aliments.**

Le BLL (fédération législation alimentaire) et LAV (groupe de travail sur la santé du consommateur) ont fixé des valeurs d'orientation (attention ce ne sont pas des valeurs limites ni des seuils)



Groupe de produits Catégorie d'aliments (produits de consommation)	MOSH et analogue (mg/kg) C ₁₀ -C ₅₀	MOAH (mg/kg) C ₁₀ - C ₅₀	Notes sur l'utilisation (Notes sur les groupes d'aliments couverts/sur les produits et délimitations non enregistrés/si nécessaire, des justifications, une base de données ou d'autres particularités) Les valeurs d'orientation du ministère de la santé doivent toujours être utilisées conjointement avec la définition décrite.
Huiles végétales, (comme l'huile de colza, l'huile de tournesol, l'huile de lin, l'huile d'olive) (à l'exception des huiles et graisses de plantes tropicales et l'huile de soja)	13	n.b ²	ces valeurs guides ne doivent pas être utilisées pour les huiles et les graisses qui dérivés de plantes tropicales (par exemple l'huile de coco), en raison d'une base de données statistiques insuffisante (en déc. 2018)
Pain et pâtisseries, produits de boulangerie fine, produits céréaliers et produits à base de céréales, céréales, riz, pâtes	6	n.b ³	pas pour les matières premières ou les pâtes brutes
Confiserie (confiserie de sucre sauf chewing-gum), Chocolat et confiseries à base de cacao	9	n.b ³	
Noix, oléagineux, noix de coco, cacahuètes et fruits secs et leurs mélanges	4	n.b ³	

N.B non déterminable, c'est-à-dire contenu < limite de détermination (ici : LOQmax en mg/kg selon le guide du CCR sur l'échantillonnage, l'analyse et la communication des données pour la surveillance des hydrocarbures d'huile minérale dans les aliments et les matériaux en contact avec les aliments, statut 2019)

2 LOQmax pour chaque fraction (voir le rapport technique du CCR1) pour les graisses/huile correspond à 2 mg/kg

3 LOQmax pour chaque fraction (voir le rapport technique du CCR1) pour les aliments à faible teneur en matières grasses < 4% de matières grasses correspond à 0,5 mg/kg ; > 4% de matières grasses correspond à 1 mg/kg





MOSH/MOAH : Règlementation

Emballages



**DES DISPARITES
EXISTENT EN FONCTION
DES MATERIAUX !!!**



Plastiques



Caoutchoucs



Règlement UE N°10/2011 (additifs) :

- Cires paraffiniques (basse viscosité)
LMS = 0,05 mg/kg,
- Cires paraffiniques (haute viscosité)
LMS = générique,
- Huiles minérales blanches : LMS = générique.

Arrêté du 09/11/1994 (additifs) :

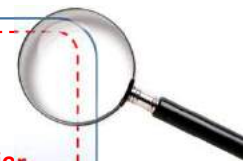
- Huiles minérales paraffiniques : LMS = 0,3 mg/kg (LMS = Limite de Migration Spécifique),
- Huiles hydrogénées : LMS = 3 mg/kg,
- Cires de paraffine : LMS = 0,3 mg/kg,
- Cires hydrogénées : LMS = 3 mg/kg.



*Cartons
Papiers*

22nd draft ordonnance GERMANY (version 4) :

- MOSH/POSH C16 à C25 (contact aliments secs et non gras à température ambiante ou <) : **Qm ≤ 24 mg/kg de papier,**
- MOSH/POSH C16 à C35 (autres types de contact) : **Qm ≤ 24 mg/kg de papier,**
- MOAH (C16 à C25 / secs, non gras) : **Qm ≤ 6 mg/kg de papier,**
- MOAH (C16 à C35 / autres contact) : **Qm ≤ 6 mg/kg de papier.**





MOSH/MOAH : Règlementation

Additifs
alimentaires



**DES HUILES MINÉRALES
AUTORISÉES EN TANT
QU'ADDITIFS !**

ADDITIFS ALIMENTAIRES



REGLEMENT CE N°1333/2008

- E 905** *Cire microcristalline pour traitement de surface*
Quantum satis (quantité juste nécessaire)
- E 907** *Poly-1-décène hydrogéné pour enrobage*
jusqu'à 2000 mg/kg !

AUXILIAIRES TECHNOLOGIQUES



ARRÊTE FRANCAIS DU 19 OCTOBRE 2006

- HUILE PARAFFINE** : *Agent démoulage des pâtes* ⇒ **Teneur max = 20 mg/kg**
- HUILE PARAFFINE** : *Démoulage fromages, boulangerie* ⇒ **Dose inévitable**
- HUILE MINÉRALE (HP)** : *Démoulage des tuiles* ⇒ **Teneur < 2 g/kg**

MOSH/MOAH : Chromatographie

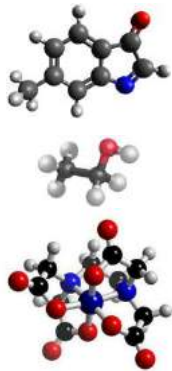
ECHANTILLON X



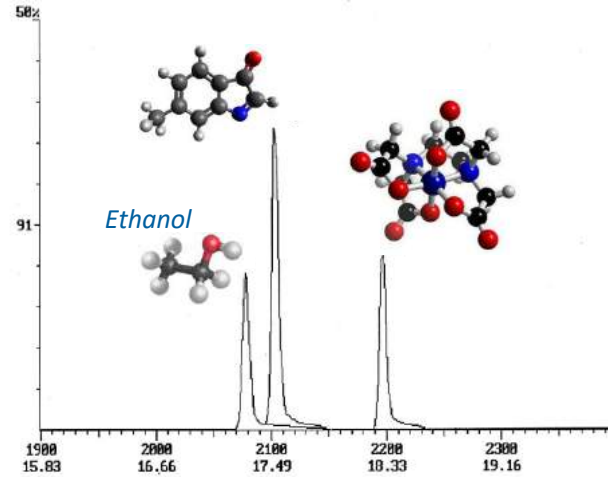
Mélange de molécules
de formule non connue



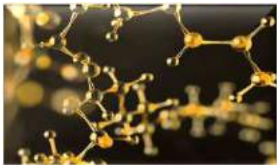
Chromatographie
=
séparation



Détection
=
Identification claire



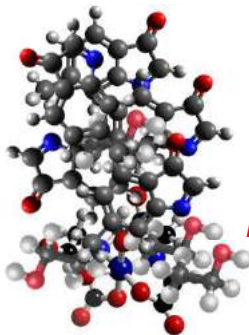
HUILE MINERALE



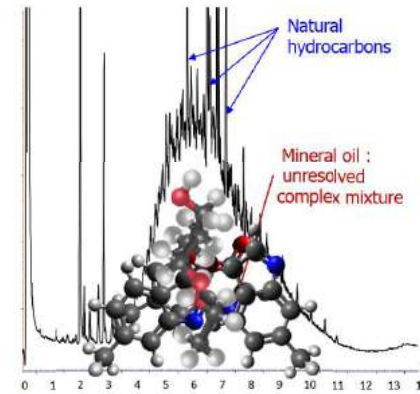
Mélange inconnu
très complexe



Chromatographie
=
difficultés



Identification précise
=
Impossible





MOSH/MOAH : Couplage LC-GC/FID

CHROMATOGRAPHIE
LIQUIDE (LC)



Séparation

MOSH | MOAH



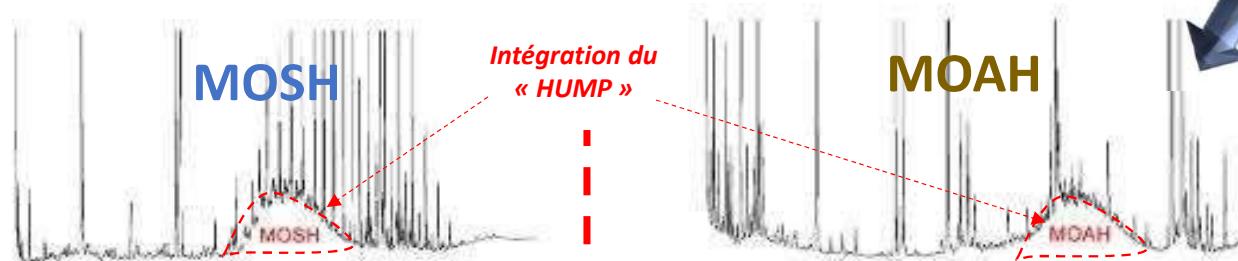
*Après séparation,
Injection séparée*

MOSH | MOAH



CHROMATOGRAPHIE
GAZ (GC)
+
DETECTION (FID)

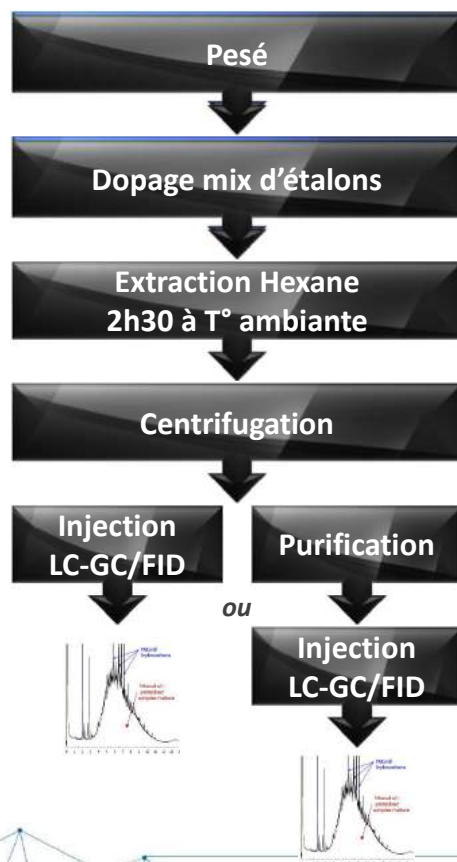
*Séparation des coupes
+ Quantification*



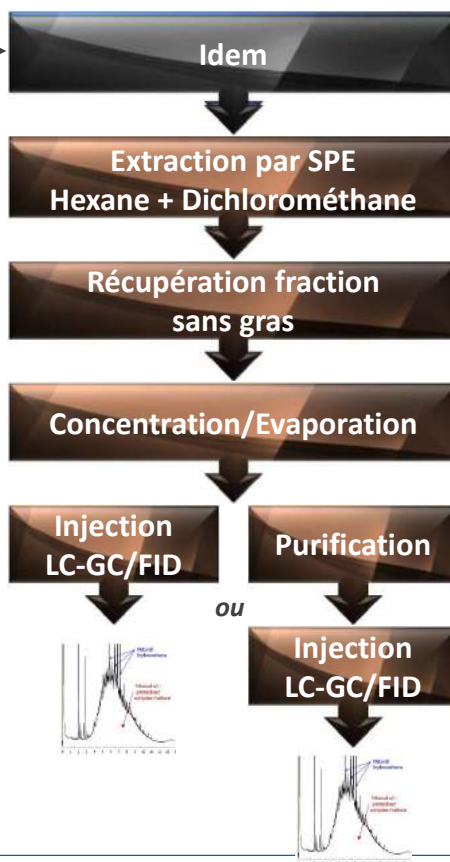


MOSH/MOAH : Protocole d'analyse

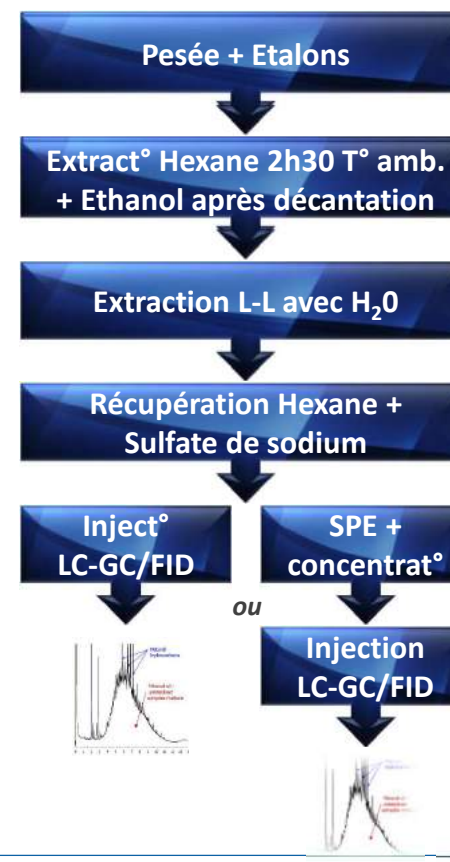
ALIMENTS NON GRAS



ALIMENTS SECS & GRAS



ALIMENTS HUMIDES



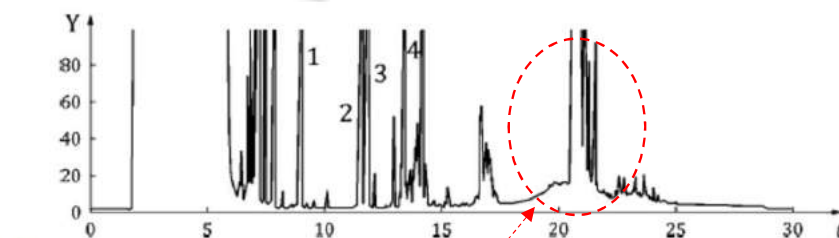


MOSH/MOAH : Purification MOSH

- n-alcanes naturellement présents dans matrices végétales (C₂₁-C₃₃) → interférences
- Purification sur colonne ALOX (SPE) → Rétention des longues chaînes carbonées et aromatiques

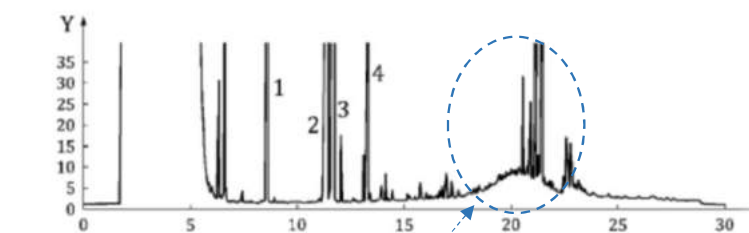
→ MOAH non quantifiables après

purification



Key
 1 Pentylbenzene (5-PB) 3 2-Methylnaphthalene (2-MN)
 2 1-Methylnaphthalene (1-MN) 4 Tri-tert-butylbenzene (TBB)

Sans ALOX



Key
 1 Pentylbenzene (5-PB)
 2 1-Methylnaphthalene (1-MN)

Après ALOX



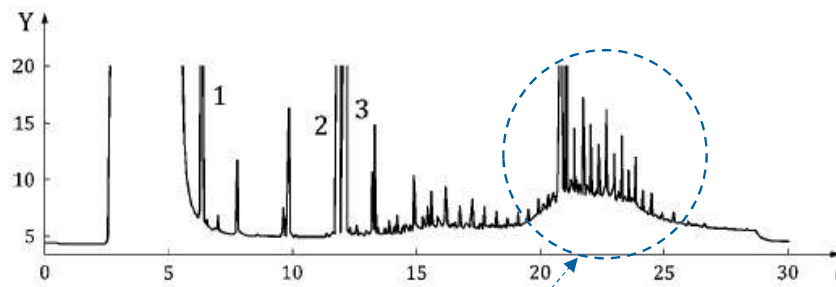
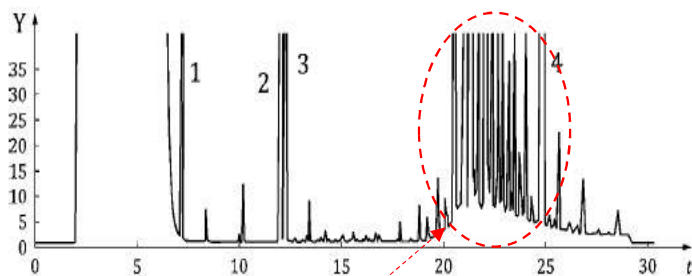


MOSH/MOAH : Purification MOAH

- Terpènes, Vitamines,... naturellement présents dans matrices végétales (ex: squalène) → interférences



- **Epoxydation des doubles liaisons** = changement de la polarité = séparation en HPLC possible

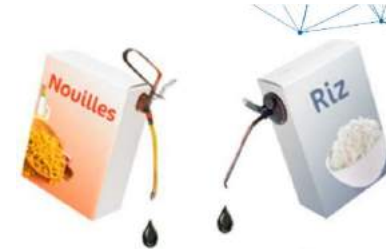


Sans EPOX

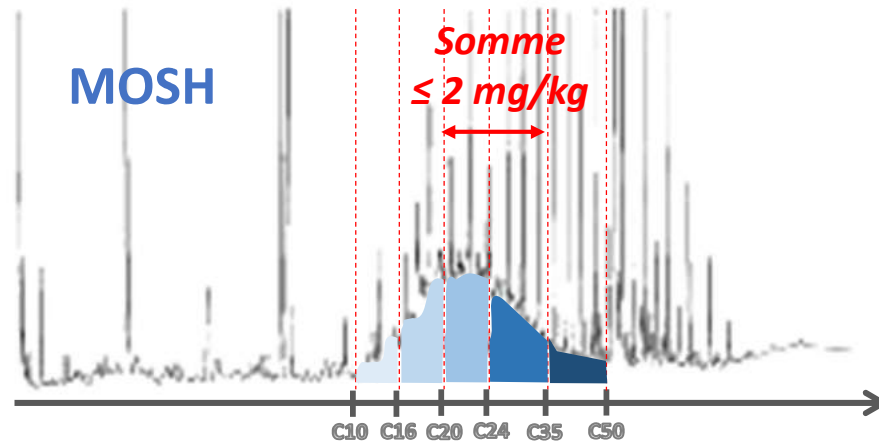


Après EPOX automatisée

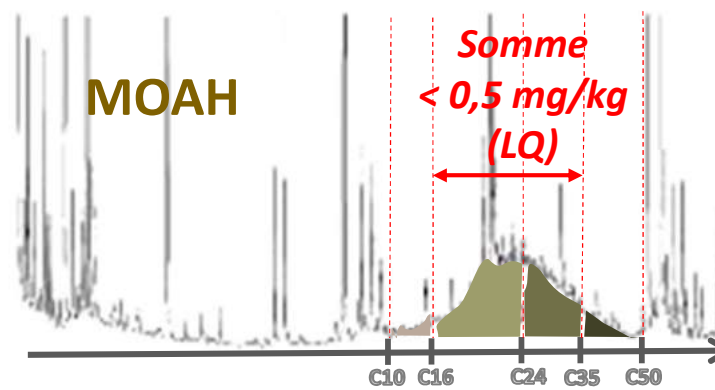




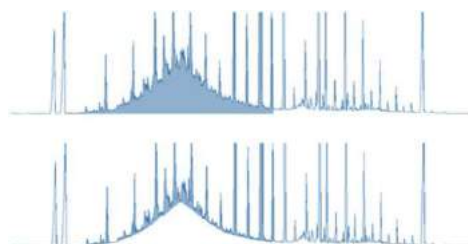
MOSH/MOAH : Lecture de résultats



Indicateurs de la source de pollution

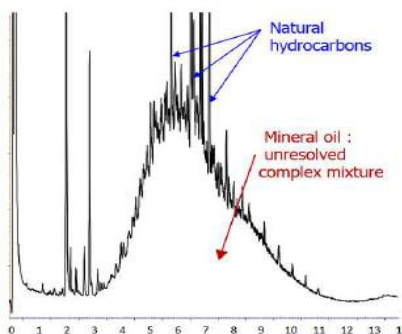


MOSH/MOAH : Points de vigilance

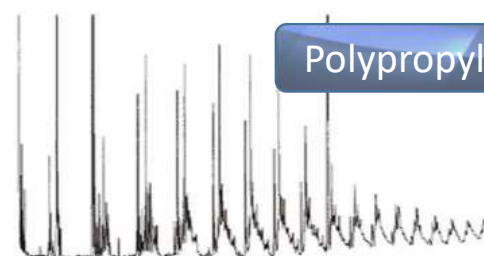


- 1) Intégration ou pas des pics de crêtes.
- 2) Définition de la ligne de base pour intégration des résultats.

Les **POSH** (Polyolefin Oligomeric Saturated Hydrocarbons) sont issus des matériaux plastiques (PP, PE). De structure chimique, analogue aux MOSH, ils ne peuvent pas être séparés lors de l'analyse et sont donc comptabilisés en MOSH.



Interférences avec des molécules naturellement présentes...
=
Complications analytiques possibles. Purification ???



Polypropylène



HAUSSE DE LA LQ EN FONCTION DE LA COMPLEXITÉ DES MATRICES À ANALYSER (DE 0,15 A > 1 MG/KG)





MOSH/MOAH : Nos solutions



1^{ER} LABORATOIRE PRIVÉ A FAIRE L'ANALYSE DES MOSH/MOAH SUR LE SOL FRANÇAIS !

DE NOMBREUSES MATRICES DÉVELOPPÉES !



Céréales, Produits de la boulangerie, Gâteaux,...



Boissons : Vin, Alcools, jus de fruits,...



Produits laitiers



Emballages en plastique



Huiles



Fruits & Légumes



Chocolat

Cartons



DES DÉVELOPPEMENTS EN CONTINU...

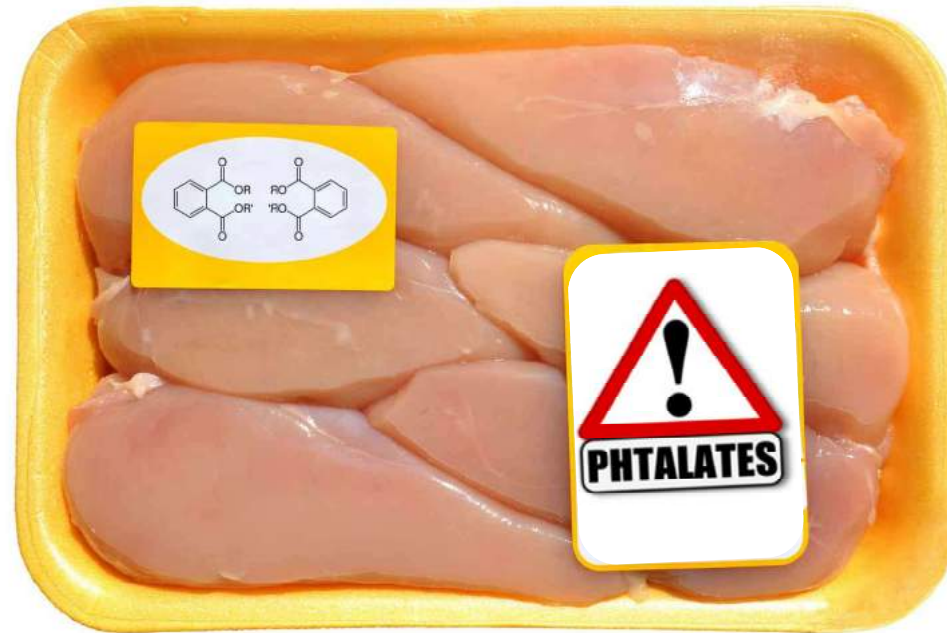
DES DÉLAIS COURTS MÊME EN ROUTINE !



RÉACTIVITÉ & CONSEILS...



MIGRANTS : PHTALATES



PHTHALATES : Définition, Origines,...

DÉFINITION

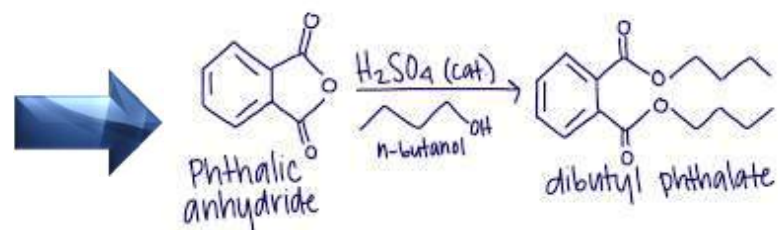
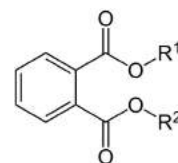
Les **Phtalates** sont un groupe de produits chimiques dérivés de l'acide phtalique. Ils sont donc composés d'un noyau benzénique et de deux groupements carboxylates placés en ortho et dont la taille de la chaîne alkyle peut varier.

USAGES, EMPLOI

Les **Phtalates** sont produits en grand quantité dans le monde et servent principalement de plastifiants pour les emballages et matériaux en plastique. Ils peuvent également être utilisés en tant qu'auxiliaires technologiques dans la chimie des matériaux.



Dangers :
Suspectés d'être **cancérogènes**
et **perturbateurs endocriniens**

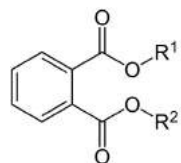


Migrations possibles dans les aliments depuis des matériaux en plastique :

- par contact direct,
- par voie gazeuse.

PHTHALATES : Règlementation UE (ACA)

RÈGLEMENT UE N°10/2011 : PLASTIQUES POUR ALIMENTS



Seuls 5 Phtalates sont autorisés les autres sont interdits en usage intentionnel

Phtalate	DJT de l'EFSA (mg/kg p.c./jour)	Type de contact	Usage répété	Usage unique
DEHP CAS 117-81-7	0.05	Gras	interdiction	interdiction
		Non gras	LMS = 1.5 mg/kg	interdiction
DBP CAS 84-74-2	0.01	Gras	interdiction	interdiction
		Non gras	LMS = 0.3 mg/kg	interdiction
BBP CAS 85-68-7	0.5	Gras	LMS = 30 mg/kg	interdiction
		Non gras	LMS = 30 mg/kg	LMS = 30 mg/kg, interdiction denrées pour nourrissons et enfants en bas-âge
DIDP CAS 26761-40-0	0.15	Gras	LMS = 9 mg/kg (Somme du DIDP et DINP)	interdiction
		Non gras	LMS = 9 mg/kg (Somme du DIDP et DINP)	LMS = 9 mg/kg, interdiction denrées pour nourrissons et enfants en bas-âge
DINP CAS 28553-12-0	0.15	Idem que DIDP	Idem que DIDP	Idem que DIDP

Usage répété
↓
Matériaux process
LMS ~ applicable

Usage unique
↓
Emballages
~ Interdiction



Denrées grasses = aliments affectés par les simulants D1 et D2
Exemples : huile, spiritueux, lait,...

PHTHALATES : Règlementation UE

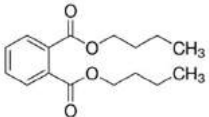


RÈGLEMENT UE N°10/2011 : PLASTIQUES POUR ALIMENTS

Restriction de Groupe
↓
20 molécules à contrôler avec une Qm une LMS(T) = 60 mg/kg



Sur Aliments
↓
Tenir compte des sources multiples de contaminations

157	74880	000008+74-2	phtalate de dibutyle 	oui	non	non	0,3	(32)	À employer uniquement comme: a) plastifiant dans des matériaux et des objets réutilisables en contact avec des denrées alimentaires non grasses; b) auxiliaire technologique dans des polyoléfines à des concentrations pouvant aller jusqu'à 0,05 % dans le produit final.	(7)
-----	-------	-------------	--	-----	-----	-----	-----	------	---	-----

Plastifiant
↓
Voir page précédente

Auxiliaire
↓
Autorisé dans tous les cas si Qm ≤ 0,05%



Importance des Échanges avec les fournisseurs



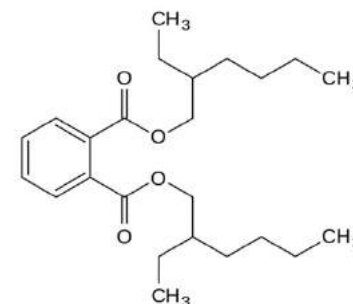
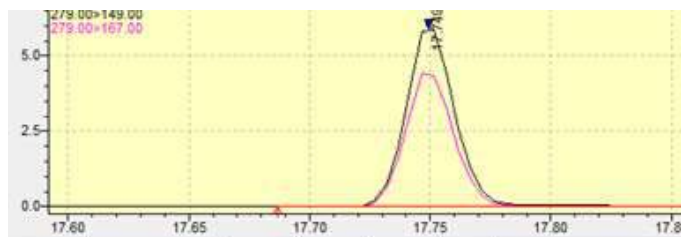
PHTHALATES : Analyse sur aliments



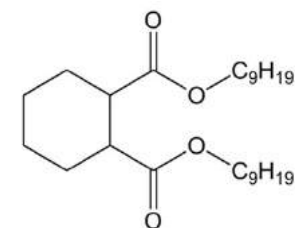
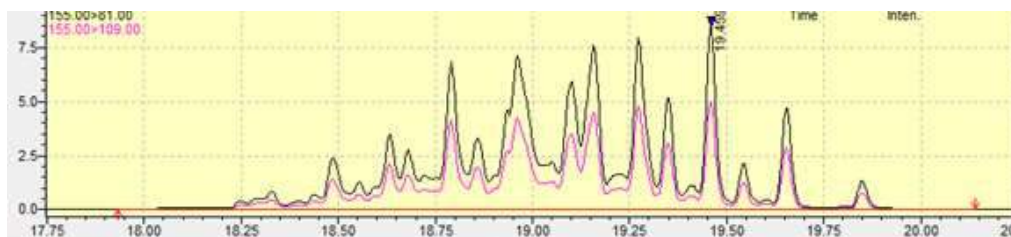
Etapes clés:

- Pesée de l'échantillon
- Dopage étalon interne → quantification
- Extraction liquide/liquide par solvant apolaire
- Injection en GC-MS/MS (LQ = 10 à 100 ppb)

DEHP



DINCH



Attention aux Limites de Quantification (LQ) dans certains aliments (gras notamment)

PHTHALATES : Analyse sur aliments



UN DES RARES LABORATOIRES PRIVÉS A ÊTRE ACCRÉDITÉ SUR MATRICES ALIMENTAIRES

DE NOMBREUSES MATRICES DÉVELOPPÉES !



Spiriteux



Vin, jus de fruits,...



Produits laitiers



Huiles & Olives



*Autres matrices sur
demande...*

UNE DES LISTES LES PLUS COMPLÈTES...

~30 plastifiants
recherchés
(Phtalates, adipates,...)



DES DÉLAIS COURTS MÊME
EN ROUTINE !



ANALYSES ACCRÉDITÉES



Accréditations
N° 1-6066
et N° 1-1904
portées disponibles
sur www.cofrac.fr

MIGRANTS : BISPHENOL A (BPA)



BISPHENOL A : Définition, Origines

DÉFINITION

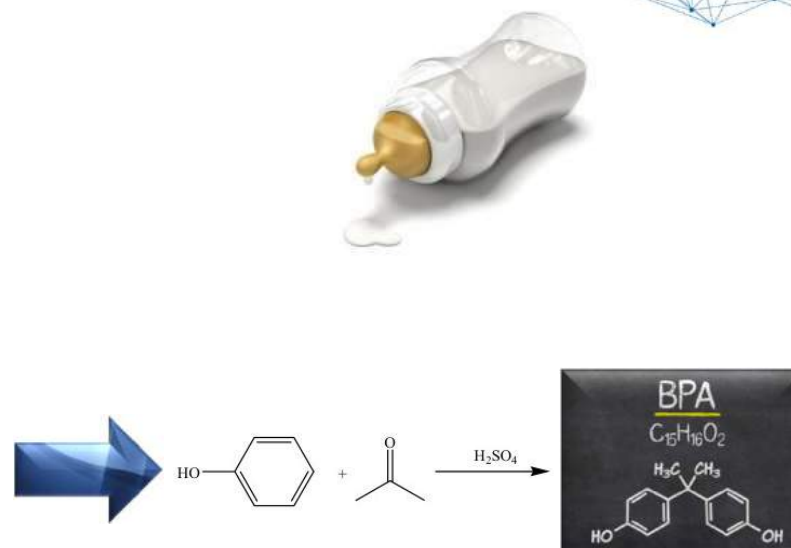
Le **BPA** est un composé organique de la famille des aromatiques. Obtenue par réaction entre deux mêmes phénol et de l'acétone, sa molécule comporte deux groupements fonctionnels phénol. Il s'appelle 4,4'-(propan-2-ylidène)diphénol ou p, p'-isopropylidènebisphénol.

USAGES, EMPLOI

Le **BPA** est majoritairement utilisé comme monomère de résines époxydiques qui recouvrent l'intérieur de certaines boîtes de conserve ou canettes. Il compose certains polycarbonates (biberons) et peut servir d'additif pour l'impression de tickets de caisse par exemple.



Dangers :
Suspecté d'être cancérogène,
mutagène et perturbateur
endocrinien



Migrations possibles dans les aliments depuis des matériaux en polycarbonate et époxy ou par voie environnementale

BISPHENOL A : Règlementation



REGLEMENTATION EMBALLAGES



Loi n°2012-1442 et décision QPC 2015-480
Interdiction d'ajout intentionnel

*Emballages, ustensiles, vaisselles,... et objets destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires.
Fabrication autorisée pour export uniquement.*



2011 : DJA =
50 µg/kg poids corporel / jour

2015 : DJA =
4 µg/kg poids corporel / jour

REGLEMENTATION MATERIAUX PROCESS



Règlement UE n°10/2011 et amendements
LMS = 0,05 mg/kg

Matériaux process = objets servant à fabriquer, stocker, transformer,... des denrées alimentaires (tuyaux, tapis convoyeurs, cuves, joints,...).

REGLEMENTATION POUR LES BIBERONS

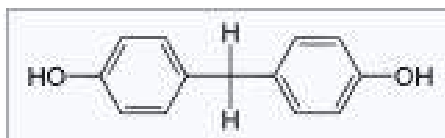


Règlement UE n°321/2011 et amendements
Interdiction pour la fabrication de biberons



BISPHEENOL A : substitution

BISPHEENOL F (BPF)

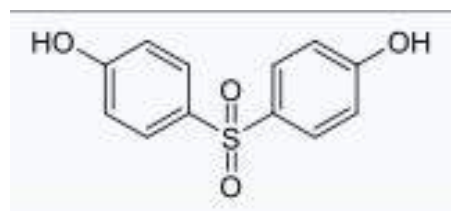


N°CAS = 620-92-8

bis(4-hydroxyphényl)méthane

Non listé dans le Règlement UE
N°10/2011 (plastique)
(Non détecté < 10 ppb)
Peu de données toxicologiques et
des suspicions naissent...

BISPHEENOL S (BPS)



N°CAS = 80-09-1

bis(4-hydroxyphényl)sulfone

LMS (10/2011) = 0,05 mg/kg
De plus en plus de suspicions
concernant un potentiel effet de
perturbation endocrinienne



BISPHENOL A : Nos solutions



UN DES RARES LABORATOIRES PRIVÉS A ÊTRE ACCRÉDITÉ SUR MATRICES ALIMENTAIRES

DE NOMBREUSES MATRICES DÉVELOPPÉES !



Spiritueux



Vin, jus de fruits,...



Autres matrices sur demande...



Huiles

DES DÉLAIS COURTS MÊME
EN ROUTINE !



UNE TECHNIQUE DE POINTE :

- Pesée, Dopage étalon interne → quantification
- Extraction liquide/liquide par solvant apolaire
- Purification SPE
- Injection en LC-MS/MS

LQ = 0,005 mg/kg

ANALYSE ÉGALEMENT ACCRÉDITÉE !



Accréditations
N° 1-6066
et N° 1-1904
portées disponibles
sur www.cofrac.fr



Laboratoire Phytocontrol

Parc scientifique Georges Besse II
180 rue Philippe Maupas
30035 Nîmes – France

+33 800 900 775
service-clients@phytocontrol.com
www.phytocontrol.com



Merci pour votre attention !
Nous sommes à l'écoute
de toutes vos questions.
Eric CAPODANNO – Directeur Scientifique