

# 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



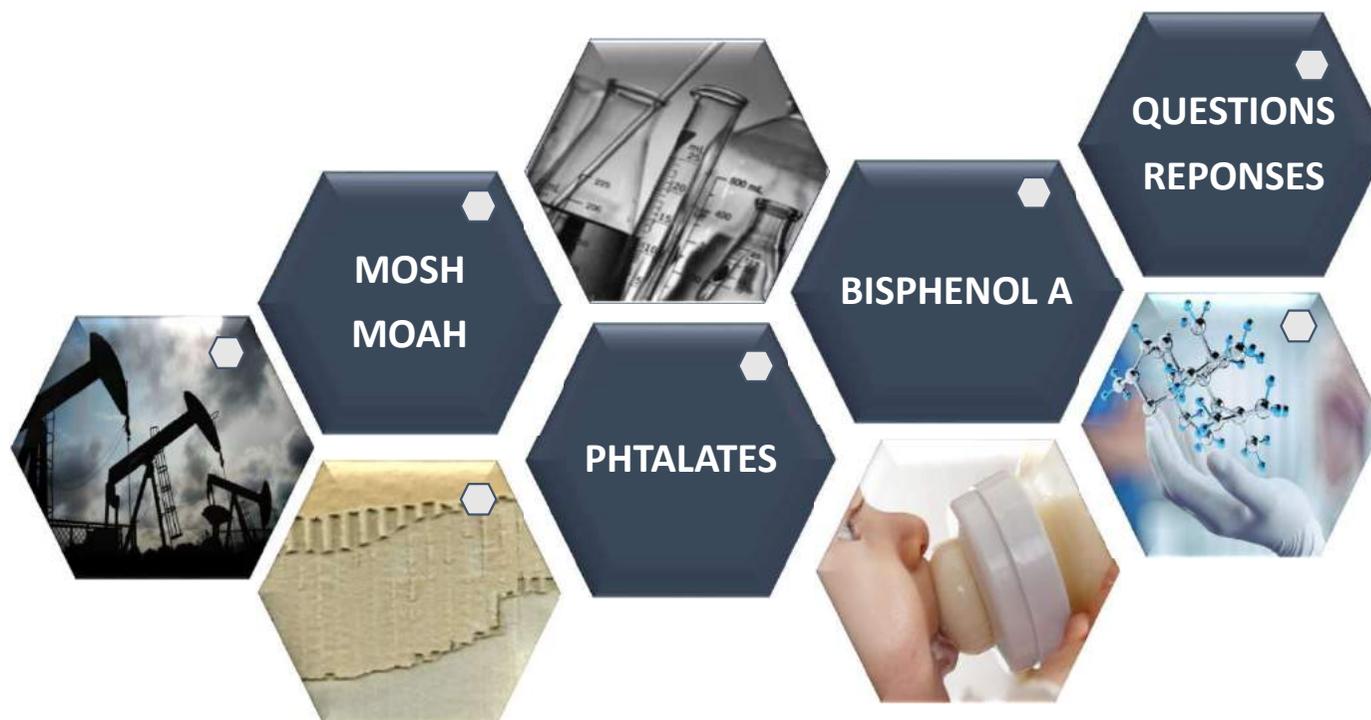


19/01/2021

30 minutes



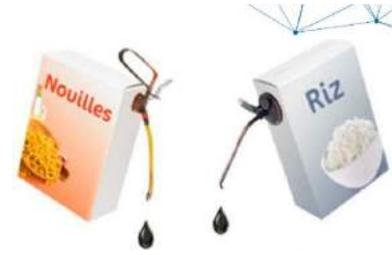
## MIGRANTS EMBALLAGES : Sommaire

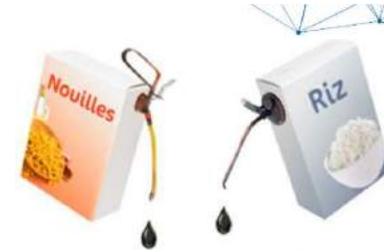


Eric CAPODANNO – Directeur Scientifique



**MIGRANTS : MOSH & MOAH**





## MOSH/MOAH : Définition des MOH



Pétrole



Gaz



Charbon

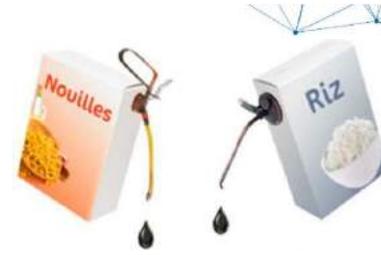


Hydrocarbures d'Huiles minérales  
Mineral Oil Hydrocarbons (MOH)

**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

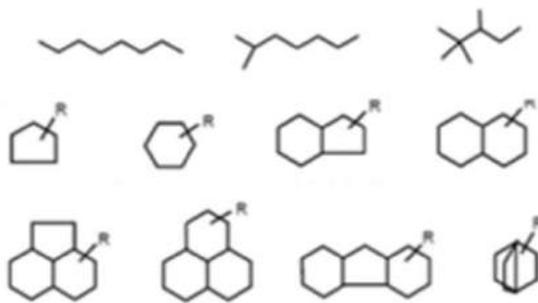
**MOH**



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*

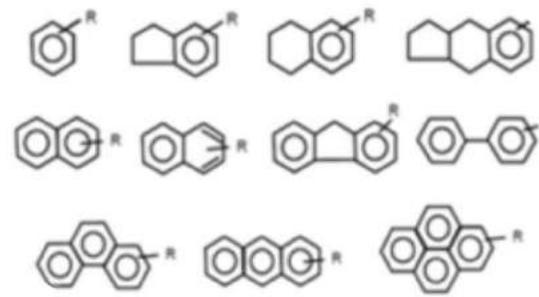


*Accumulation  
dans le foie, la rate,  
les graisses*



## 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*

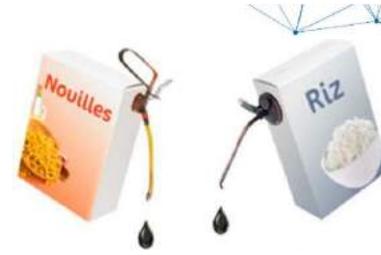


*Contamination d'aliments depuis un carton recyclé, au travers une couche de plastique*

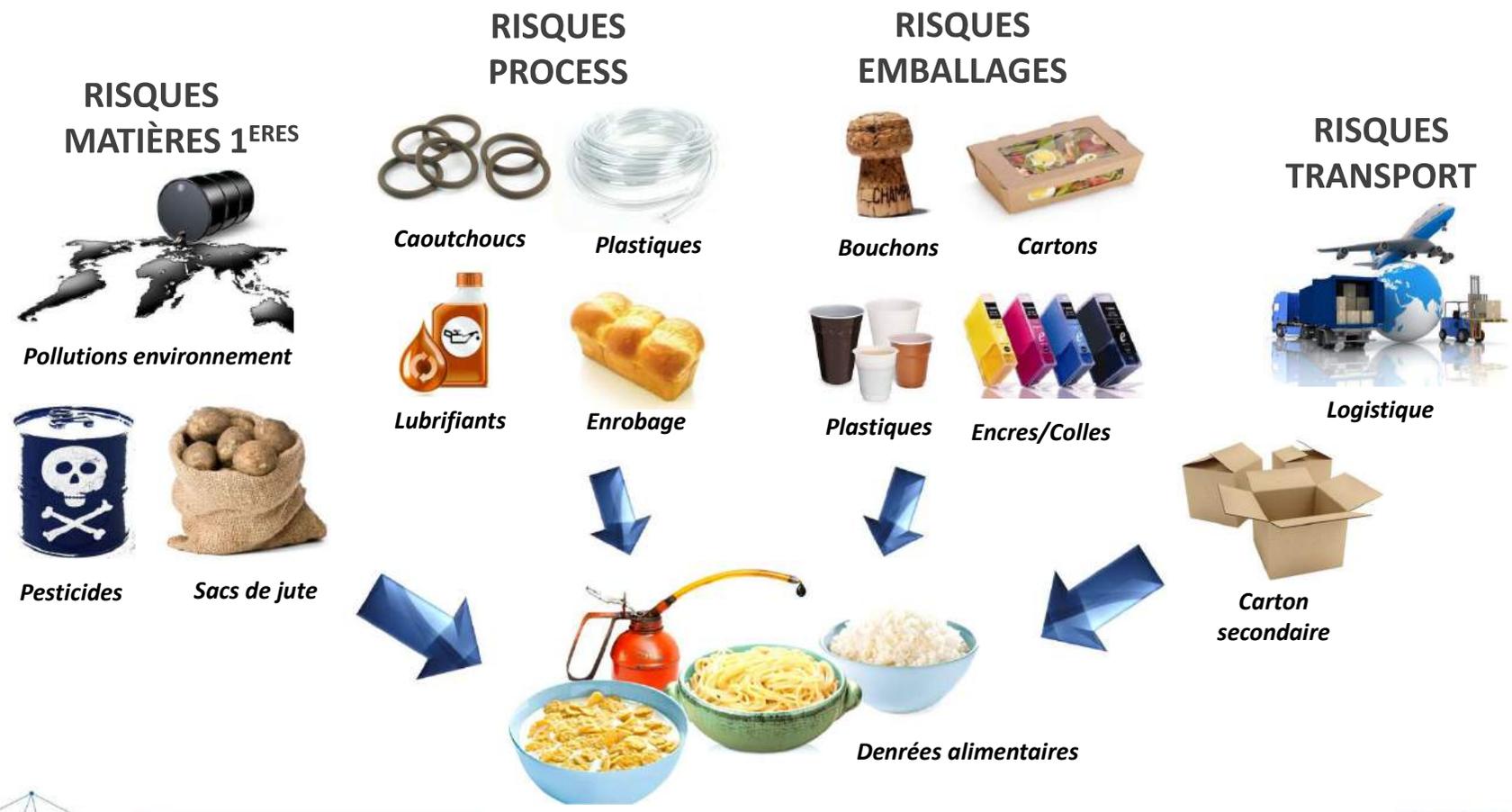


*Contamination de denrées sèches contenues dans des emballages en carton recyclé.*





**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**



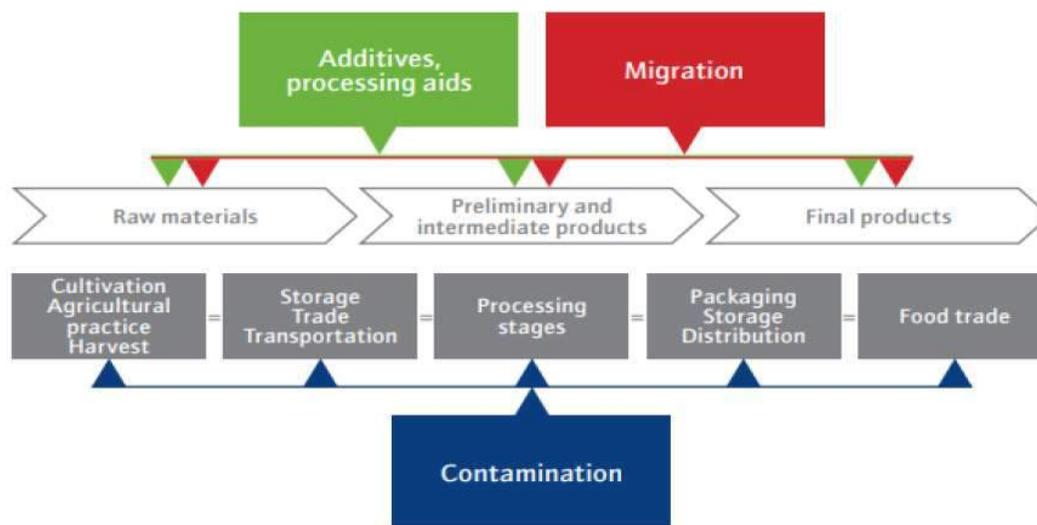
**ALERTE SUR LES MOSH/MOAH ET MANQUE D'ÉTUDES 2017**



## 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.



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)

22<sup>nd</sup> 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)~~

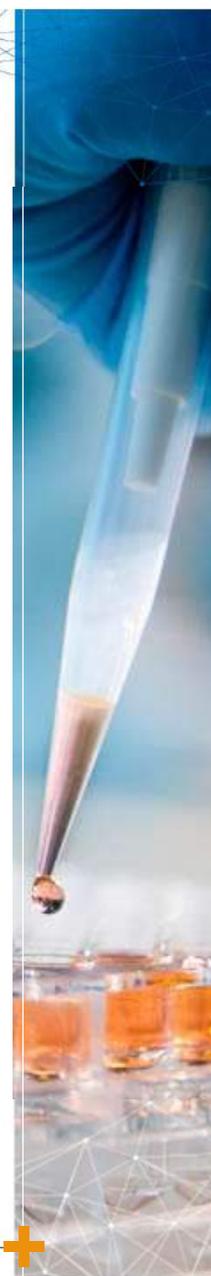
Version 4  
03/2017



### 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)

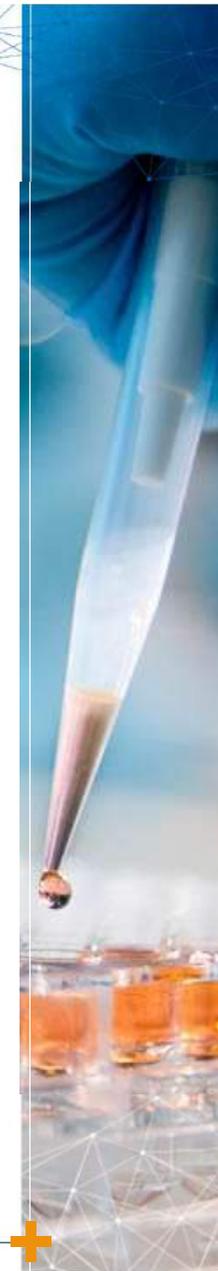


Groupe de produits Catégorie d'aliments (produits de consommation)	MOSH et analogue (mg/kg) C <sub>10</sub> -C <sub>50</sub>	MOAH (mg/kg) C <sub>10</sub> - C <sub>50</sub>	Notes sur l'utilisation (Notes sur les groupes d'aliments couverts/sur les produits et délimitations non enregistrés/si nécessaire, 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 <sup>2</sup>	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 <sup>3</sup>	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 <sup>3</sup>	
Noix, oléagineux, noix de coco, cacahuètes et fruits secs et leurs mélanges	4	n.b <sup>3</sup>	

**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) :

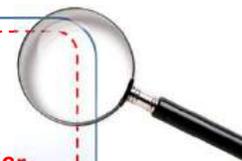
- Huiles minérales paraffiniques : LMS = 0,3 mg/kg (LMS = Limite de Migration Spécifique),
- Huiles hydrogénées : LMS = 3 mg/kg,
- Cires de paraffine : LMS = 0,3 mg/kg,
- Cires hydrogénées : LMS = 3 mg/kg.

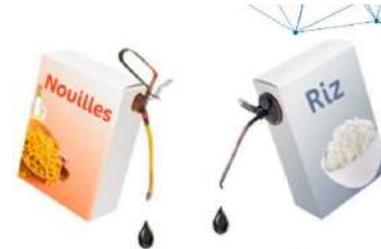


Cartons  
Papiers

### 22<sup>nd</sup> draft ordonnance GERMANY (version 4) :

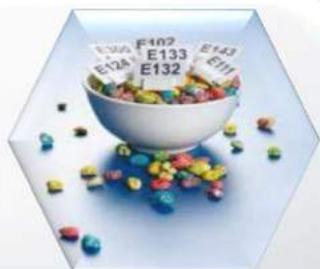
- MOSH/POSH C16 à C25 (contact aliments secs et non gras à température ambiante ou <) : **Qm ≤ 24 mg/kg de papier,**
- MOSH/POSH C16 à C35 (autres types de contact) : **Qm ≤ 24 mg/kg de papier,**
- MOAH (C16 à C25 / secs, non gras) : **Qm ≤ 6 mg/kg de papier,**
- MOAH (C16 à C35 / autres contact) : **Qm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

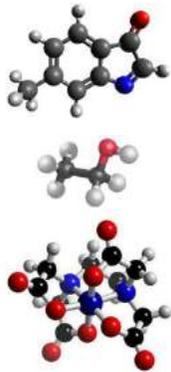
## ECHANTILLON X



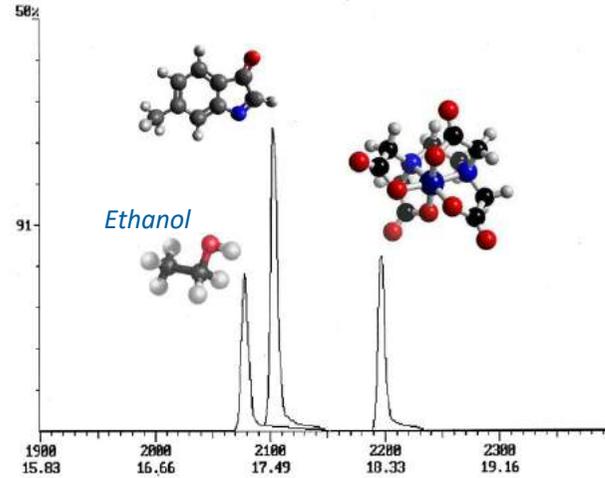
Mélange de molécules  
de formule non connue



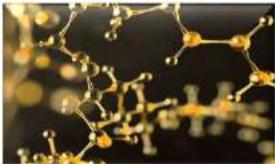
Chromatographie  
=  
séparation



Détection  
=  
Identification claire



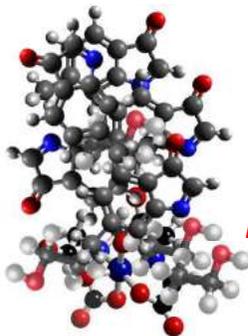
## HUILE MINERALE



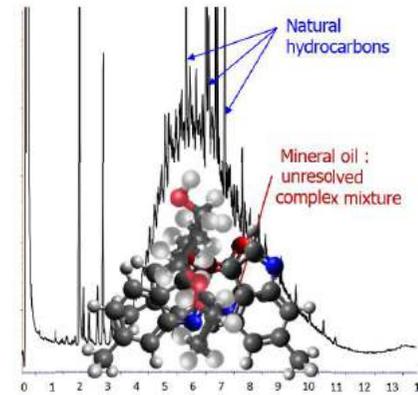
Mélange inconnu  
très complexe



Chromatographie  
=  
difficultés



Identification précise  
=  
Impossible





## MOSH/MOAH : Couplage LC-GC/FID

CHROMATOGRAPHIE  
LIQUIDE (LC)



*Séparation*

MOSH | MOAH



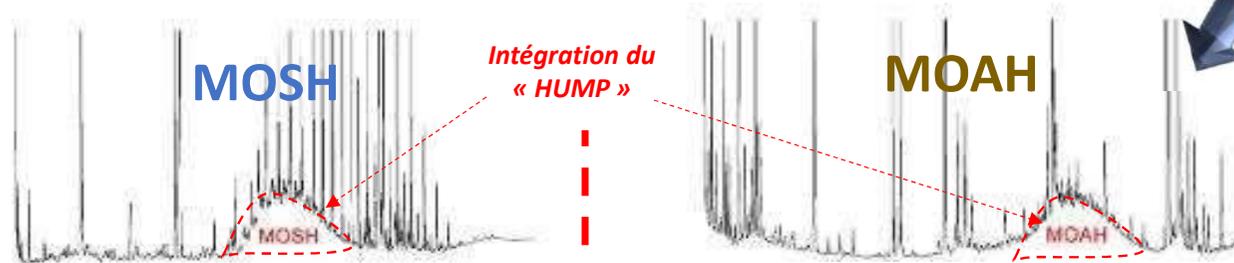
*Après séparation,  
Injection séparée*

MOSH | MOAH



CHROMATOGRAPHIE  
GAZ (GC)  
+  
DETECTION (FID)

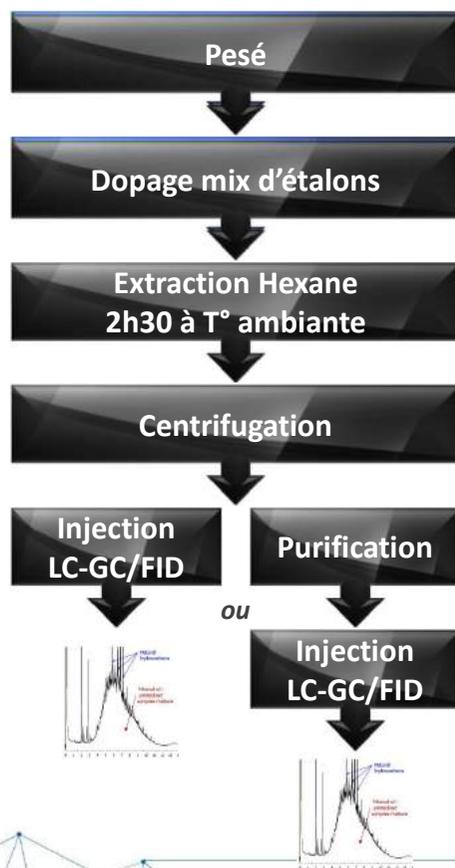
*Séparation des coupes  
+ Quantification*



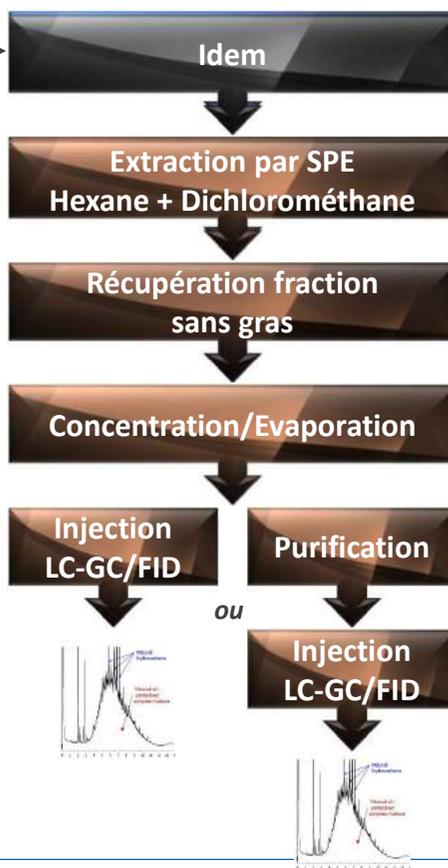


## MOSH/MOAH : Protocole d'analyse

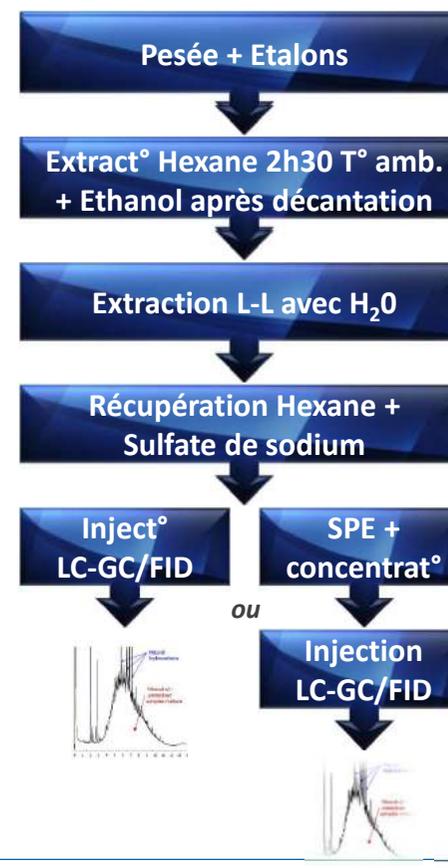
### ALIMENTS NON GRAS



### ALIMENTS SECS & GRAS



### ALIMENTS HUMIDES



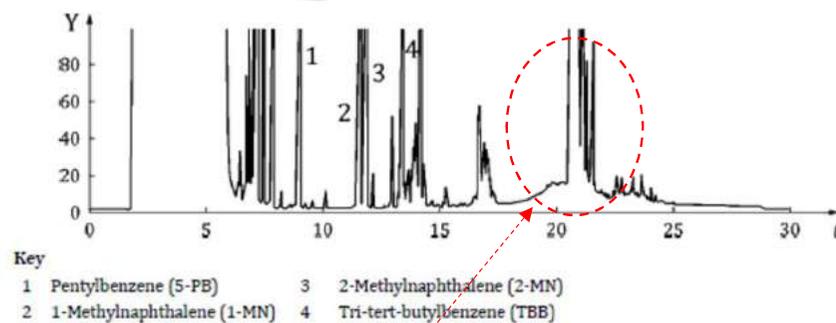


## MOSH/MOAH : Purification MOSH

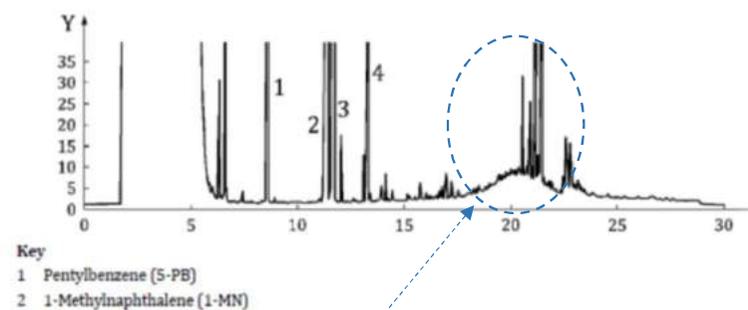
- n-alcanes naturellement présents dans matrices végétales (C<sub>21</sub>-C<sub>33</sub>) → interférences
- Purification sur colonne ALOX (SPE) → Rétention des longues chaînes carbonées et aromatiques

→ MOAH non quantifiables après

**purification**



Sans ALOX



Après ALOX



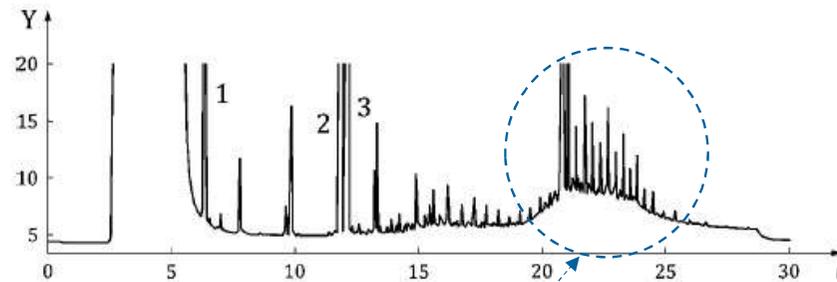
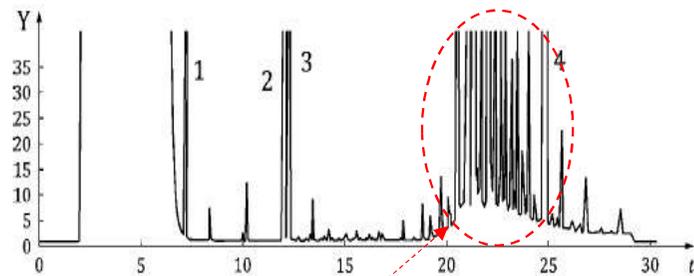


## MOSH/MOAH : Purification MOAH

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



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

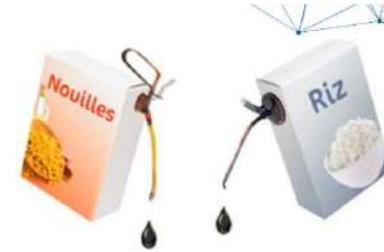


Sans EPOX

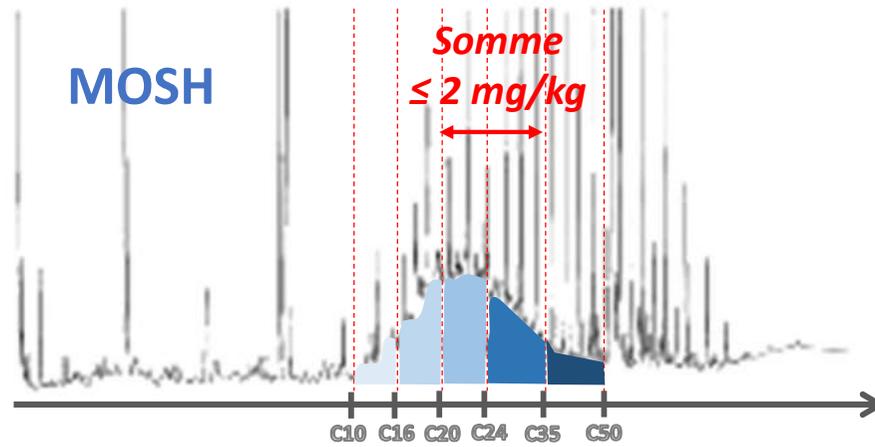


Après EPOX automatisée





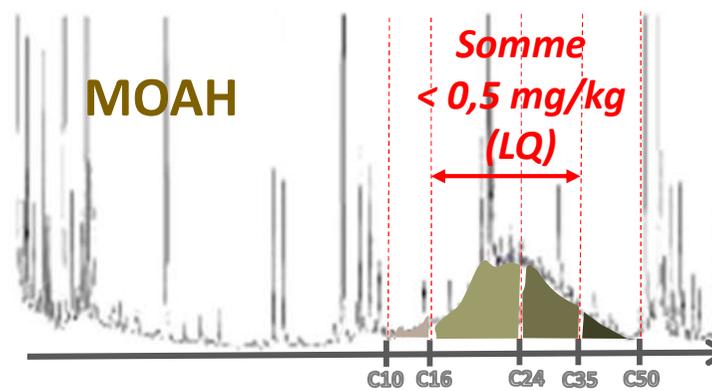
# MOSH/MOAH : Lecture de résultats



## Indicateurs de la source de pollution

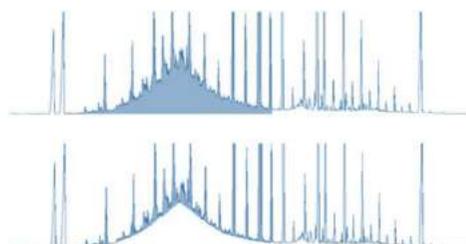
	C8 À C20		C20 À > C30
	C16 À C32		C10 À > C30
	C10 À C30		C10 À C50 <i>POSH</i>



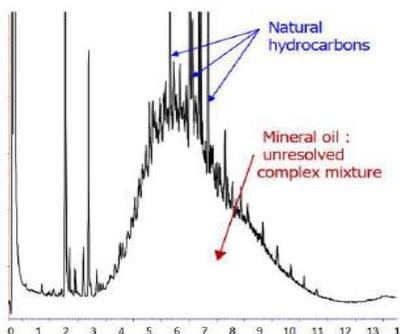
## MOSH/MOAH : Points de vigilance

VIGILANCE

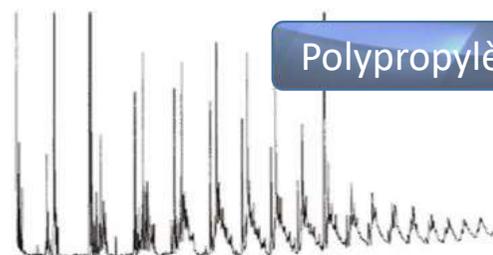


- 1) Intégration ou pas des pics de crêtes.
- 2) Définition de la ligne de base pour intégration des résultats.

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 ???



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<sup>ER</sup> 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...**

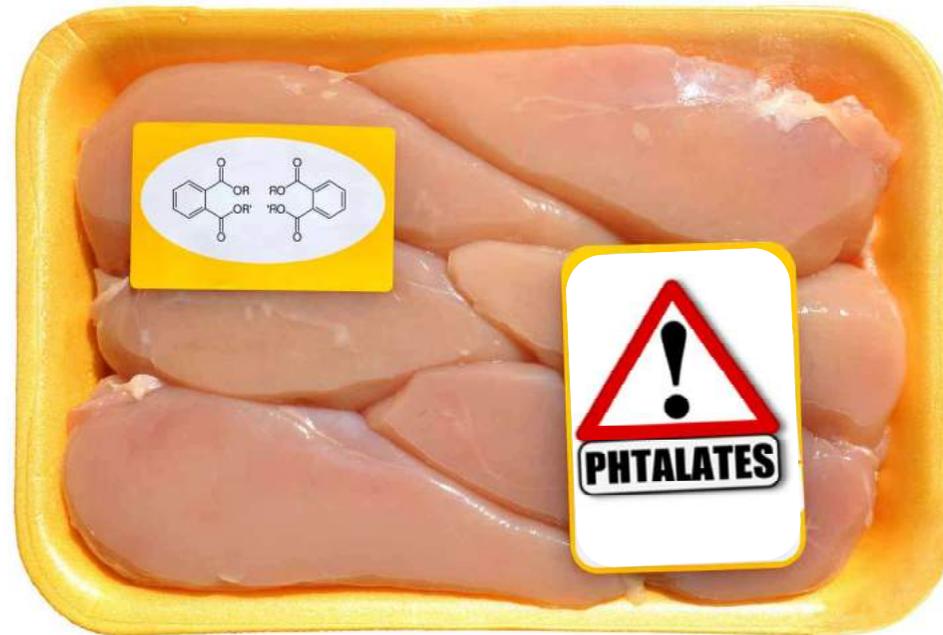
**DES DÉLAIS COURTS MÊME EN ROUTINE !**



**RÉACTIVITÉ & CONSEILS...**



**MIGRANTS : PHTALATES**



## PHTHALATES : Définition, Origines,...

### DÉFINITION

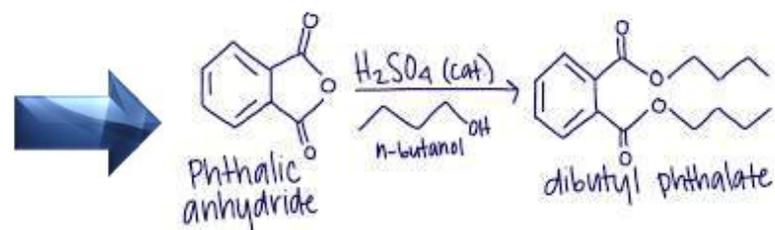
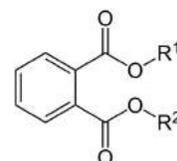
Les **Phtalates** sont un groupe de produits chimiques dérivés de l'acide phtalique. Ils sont donc composés d'un noyau benzénique et de deux groupements carboxylates placés en ortho et dont la taille de la chaîne alkyle peut varier.

### 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**

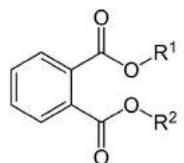


**Migrations possibles dans les aliments depuis des matériaux en plastique :**

- 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 <chem>CCCCOC(=O)c1ccc(cc1)C(=O)OCCCC</chem>	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**



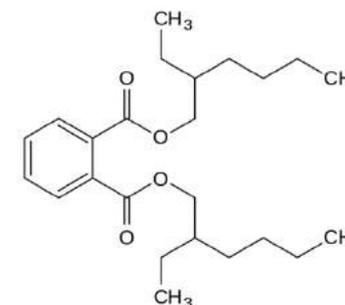
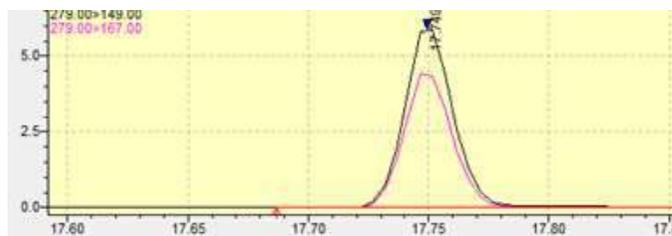
# PHTHALATES : Analyse sur aliments



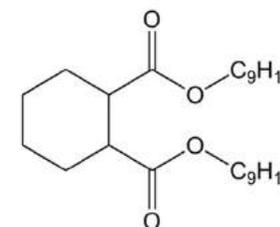
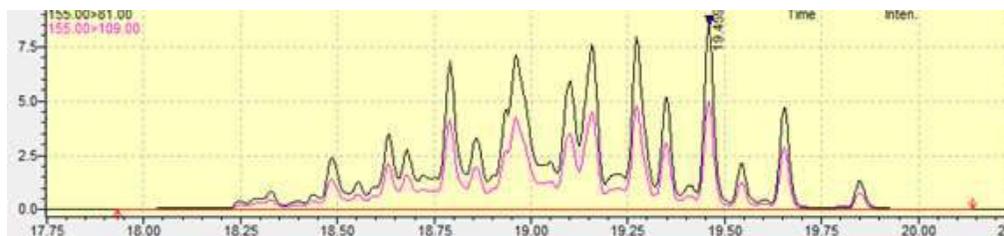
## Etapes clés:

- 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](http://www.cofrac.fr)

## MIGRANTS : BISPHENOL A (BPA)



## BISPHENOL A : Définition, Origines

### DÉFINITION

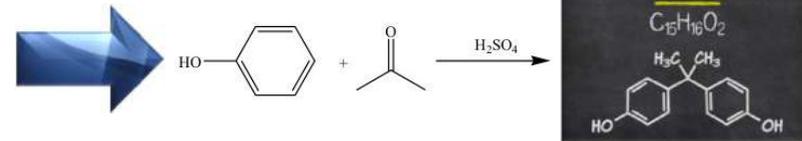
Le **BPA** est un composé organique de la famille des aromatiques. Obtenue par réaction entre deux mêmes phénol et de l'acétone, sa molécule comporte deux groupements fonctionnels phénol. Il s'appelle 4,4'-(propan-2-ylidène)diphénol ou p, p'-isopropylidènebisphénol.

### 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,...).*

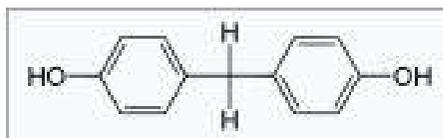
### REGLEMENTATION POUR LES BIBERONS



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

## BISPHEENOL A : substitution

### BISPHEENOL F (BPF)

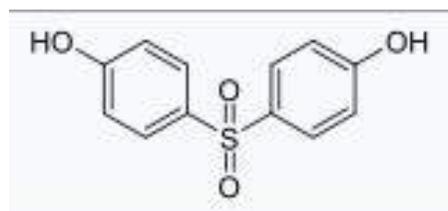


N°CAS = 620-92-8

*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](http://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**