

La problématique “contact alimentaire” des verres : besoins des industriels

GdR/USTV séminaire : altération des verres industriels
Marcoule /Avignon
Le 31 mars et 1^{er} Avril 2014

Denis LALART (ARC International)

“Food contact materials “ issue leader - Glass Alliance Europe

Agenda

1. Contexte

1. Les principes de la réglementation FCM
2. La situation actuelle pour les verres
3. La réglementation céramique : directive 84/500

2. Méthodologie de test

1. Cas des usages en contact répété
2. ISO 7086 ou nouvelle approche?

3. Besoins des industriels (hors cristal => JJM)

1. Altérabilité/inertie & migration globale
2. Prédiction des migrations selon la teneur et la nature des éléments

4. Proposition étude interlabo

Exigences générales contact alimentaire

- ✓ Selon le règlement (CE) n°1935/2004 , les matériaux et objets destinés au contact des denrées alimentaires sont fabriqués conformément aux **bonnes pratiques** de fabrication afin que dans des **conditions normales ou prévisibles de leur emploi**, ils ne cèdent pas aux denrées des constituants en une quantité susceptible :
 - de présenter un danger pour la **santé** humaine ;
 - d'entraîner une modification inacceptable de la **composition** de la denrée ;
 - d'altérer les propriétés **organoleptiques** de la denrée alimentaire

Harmonisation en cours

- ✓ La mise en application pratique des exigences pour le contact alimentaire est **différente selon les matériaux** , par ex :
 - Des critères de migration globale et spécifiques ont été définis notamment pour les plastiques
 - la céramique est couverte par une Directive 84/500 comprenant seulement des limites de migration Pb et Cd ,
 - Les métaux n'ont pas de réglementation UE mais sont couverts par un guide établi par le Conseil de l'Europe
- ✓ **Les verres ne sont actuellement pas réglementés UE**
 - En pratique , Directive 84/500 est appliquée « par défaut » par les administrations nationales (France)

Verres et contact alimentaire



Les verres sont utilisés pour le conditionnement et la consommation des aliments depuis l'antiquité

Pas de problème de santé publique pour les verres « de base »

Aux USA , le verre est le seul matériau qualifié de “generally recognized as safe (**GRAS**)” GRAS par la FDA

Révision de la Directive 84 /500

Directive 84/500

- limites de migration de Pb & Cd
- test spécifique (ISO 7086 : contact acide acétique 4% pendant 24h 22°C) faisant référence au niveau mondial

Constat en 2012 : Les valeurs limites de migration de Pb, Cd ne sont plus en phase avec les données toxicologiques

=> Projet par CE,

Etape 1 : en cours

- Réduire les limites Pb, Cd
- Revoir la méthodologie de test

Etape 2 : 2015 ?

- Etendre au verre de manière officielle
- Etablir des limites pour un plus grand nombre d'éléments

Nouvelles limites (projet) juin 2012

category	Pb	Cd
flatware	800 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ => 2 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$	70 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ => 1 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$
fillable	4000 $\mu\text{g}/\text{l}$ => 10 $\mu\text{g}/\text{l}$	300 $\mu\text{g}/\text{l}$ => 5 $\mu\text{g}/\text{l}$
Cooking ware	1500 $\mu\text{g}/\text{l}$ => 3.8 $\mu\text{g}/\text{l}$	100 $\mu\text{g}/\text{l}$ => 1.9 $\mu\text{g}/\text{l}$

- ✓ **Pas de valeur pour le buvant**
- ✓ **Méthodologie de test en discussion** : soit le test actuel soit un test utilisé pour les métaux (Conseil de l'Europe) : acide citrique 0.5% 2h 70°C

Verre sodocalcique

FEVE study performed by SSV , on specifically prepared bottles (green /white ; 330/750 ml , with spiked Pb: all results of ISO 7086 test are below the GFAAS detection limit , and **below the future limit , 10µg/l**



Pb in glass (ppm)	Volume	Pb (µg/l)
86	330	<2
86	750	<2
176	330	<2
176	750	<2
433	330	<2
433	750	<2
740	330	<2
740	750	<2
1010	330	<2
1010	750	<2

Phase 2

Extension progressive à une vingtaine d'éléments ,
comprenant notamment
(DSV : *Discussion starting values* en $\mu\text{g/l}$)

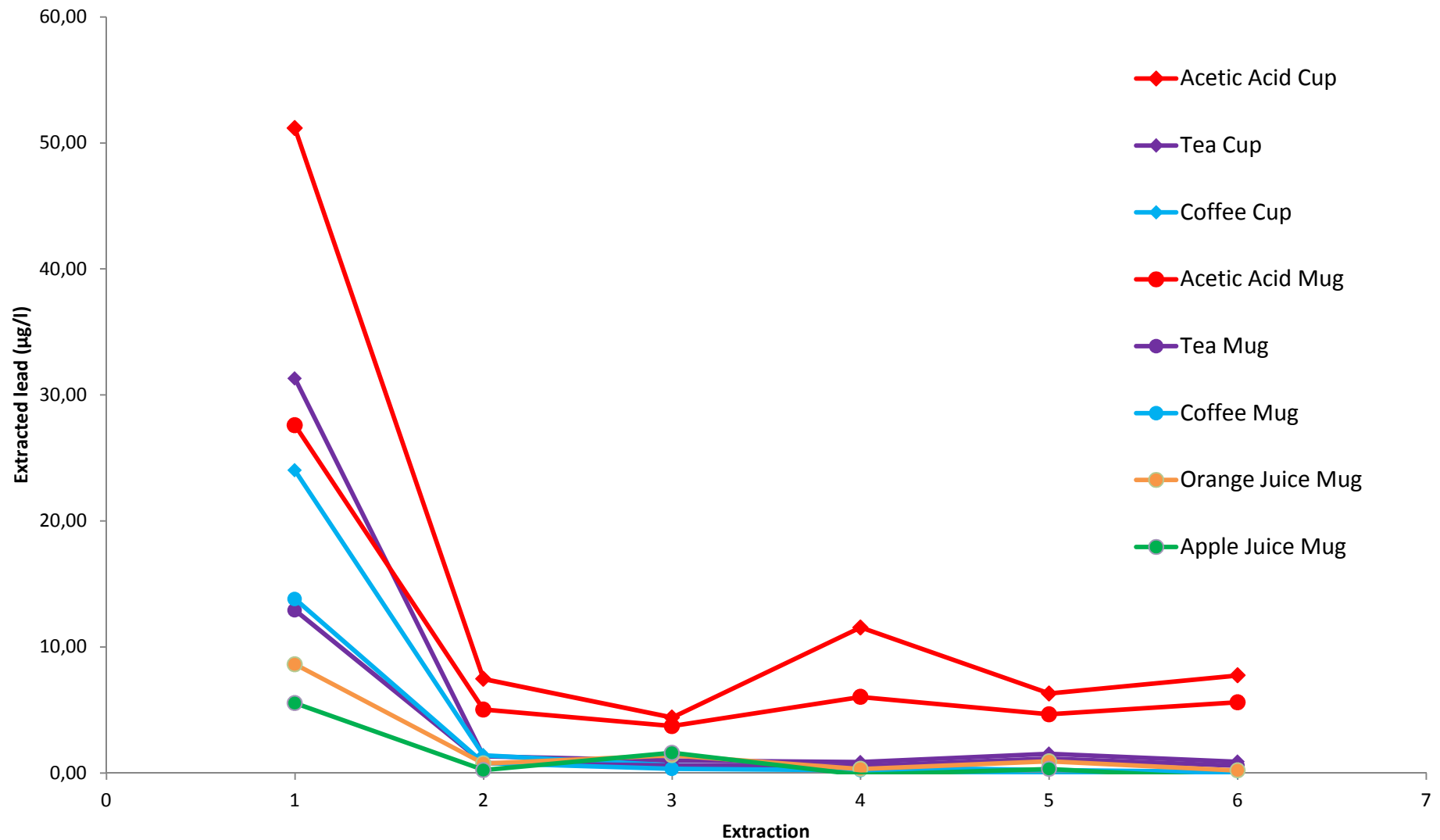
Metal	DSV*	
Ba	1000	Verres cristallins
Co	50	Coloration des verres
Cu	1000	Coloration des verres
Mn	400	Coloration des verres
Ni	72	Coloration des verres
Se	24	Coloration des verres

Problème de la methodologie

- Les nouvelles limites ne peuvent être séparées de la méthodologie de test
 - Selon l'industrie céramique , le test envisagé par la CE (Acide citrique 0.5 % , 2h, 70°C) pose des **problèmes pratiques** :
 - Plus grande incertitude (évaporation)
 - cout plus élevé
 - appareillage non disponible dans l'industrie (ICP-MS)
 - surévaluation des migrations
- ⇒ **Mission donnée par CE à JRC** de proposer une méthodologie
- En cours , sur échantillons céramique (verres et cristal aussi fournis par l'industrie)
 - Comparaison des résultats des tests entre eux et sauce tomate 70°C
 - Premières conclusions espérées en mai ou Juin 2014 ?

Etude CERAM (UK) : contacts répétés

Pb extracted into food relative to acetic acid hollowware



Etude CERAM (2) :

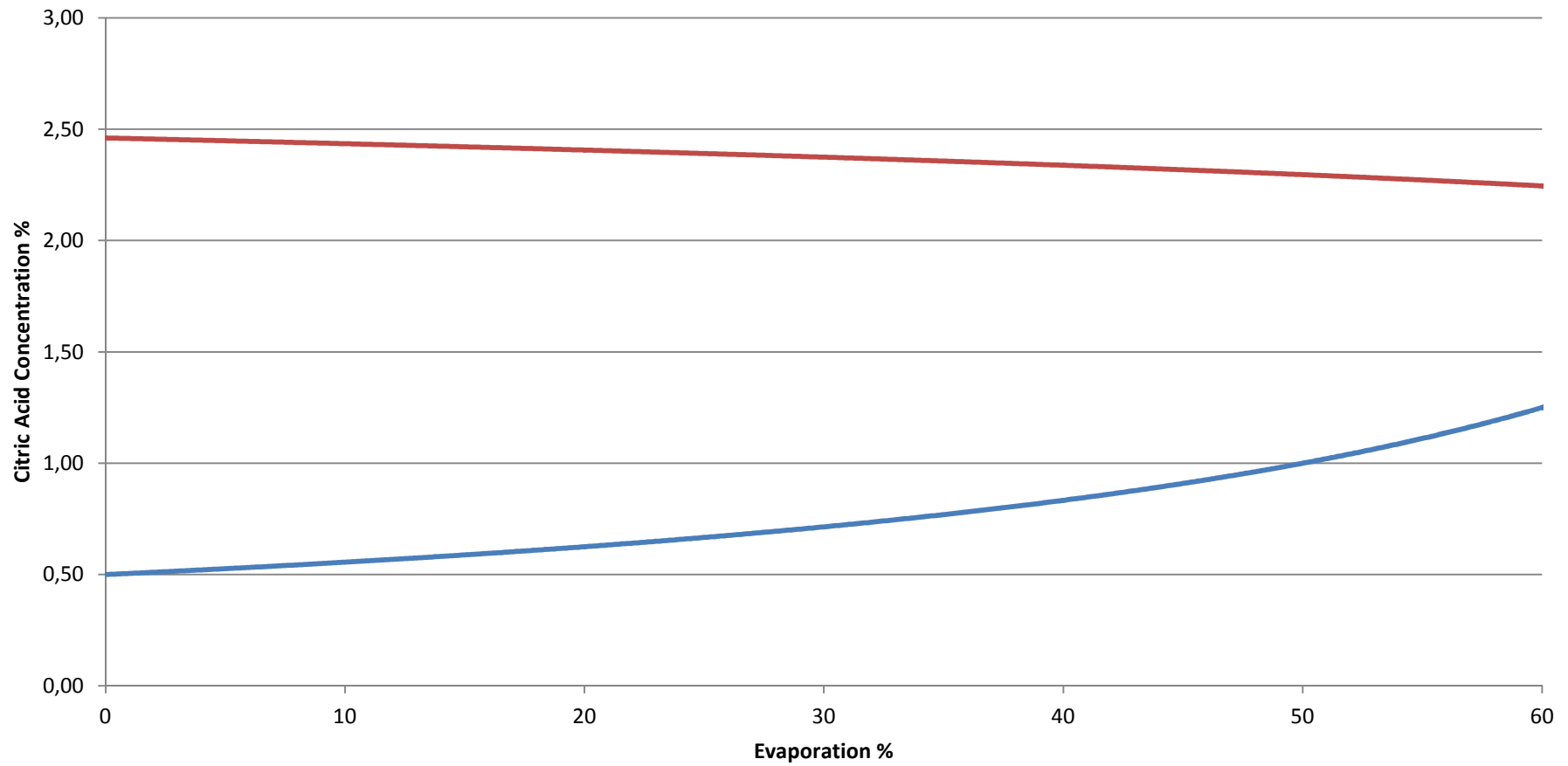
Other metals leached by hot citric acid (average of multiple samples)

Element	DSV	4% Acetic 22 °C 24 hrs	0.5% Citric 70 °C 2 hrs	Citric acid rel. Acetic acid
Al	1000 µg/l	20 µg/l	91 µg/l	430 %
Ba	300 µg/l (WHO)	<6 µg/l	28 µg/l	1070 %
Cu	1000 µg/l	<3 µg/l	27 µg/l	1440 %
Fe	2500 µg/l	<10 µg/l	27 µg/l	780 %
Zn	1500 µg/l	<30 µg/l	504 µg/l	10400 %

As, Ag, Co, Cr, Li, Mn, Mo, Ni, Sb, Sn, Tl, V below ICP-OES detection limits

CERAM (3)

Effect of Evaporation on Citric acid strength and pH



Besoins des industriels:

✓ (verre ,cristal) ≠ céramique :

- Comment les prendre en compte les différences de propriétés , homogénéité , température d' usage dans le **choix méthodologique**
- ISO 7086 , ou acide citrique 0,5% 70°C ? Autre ?

✓ Eviter une « sur-reglementation » du cas général verre

- Suivi de la composition plutôt que test de migration ?
- Test simplifié compatible avec Absorption atomique

✓ Connaissance de la migration,

- Probable définition à terme d'une limite de migration globale à 10 milligrammes par décimètre carré de surface du matériau ou de l'objet (mg/dm²)
- Migration spécifique pour les autres éléments (notamment Co, Ni, Al ...)

IMPORTANCE D'UNE APPROCHE SCIENTIFIQUE NEUTRE

Proposition d'une étude

✓ Definition de cas types de verres industriels

- Verre sodocalcique noir
- Cristal au plomb
- Borosilicate coloré
- Autres ?

✓ Essais interlabo de caractérisation

- Analyse
- Rheologie

✓ Etudes des mécanismes d'altération

- Migration selon tests normalisés
- Lixiviation en labo
- Modélisation

Merci pour votre attention



Denis LALART : denis.lalart@arc-intl.com