

New method analyzes printing ink photoinitiators

Depositing printing inks on food packagings is done for consumer information as well as for marketing purposes. Inks are used with many different packaging materials; they can be applied on plastics, paper, board and cork. Unfortunately, the printing ink components can migrate onto the internal food contact surface and ultimately into the packed food. Studies have found ink substances in food stuffs since the late 80s. Castle et al. [1989] reported the migration of plasticizers that were only present in the inks. Yet, since that moment photoinitiators, such as benzophenones and others, featured prominently in the list of contaminating migrants [Anderson & Castle 2003; Pastorelli et al. 2008; Rothenbacher et al. 2007; Sagratini et al. 2008]. Today, liberation of ink components into packed food is a major cause for concern.

Many different chemical compounds are used as starting materials for the manufacture of printing inks. In all likelihood, there are thousands of ink components and this poses a significant challenge to regulation and enforcement.

In Europe food contact materials are regulated under the EU Framework Regulation EC 1935/2004 on materials and articles intended to come into contact with food. Whilst the European harmonised legislation does not specifically cover printing inks, there are some legislative instruments which impact on materials and articles intended for direct contact with food. They are explained in the EuPIA Guideline on Printing Inks [EuPIA 2011]. Moreover, there is the Report of the EFSA Scientific Cooperation (ESCO) Working Group on non-plastic Food Contact Materials [EFSA 2012]. It includes an annex with the Cramer classification of some photoinitiators used for printing inks, taken from the Swiss list of permitted substances for ink manufacturing. The Cramer classification scheme is a well known approach for structuring chemicals in order to make a Threshold of Toxicological Concern estimation. In 2010 Switzerland has drawn up a positive list of all components that may be used in the production of printing inks for food packaging (SR 817.023.21). While this ordinance has a legal basis in Switzerland only it is increasingly used as a reference for inks on food packaging in Europe.

The EFSA report does not aim to produce a Scientific Opinion, which could trigger any action by the European Commission.

Whether authorities do or do not have a legislation, the general concern, and obligation to safeguard human health remains. There is no question about that. Regulation EC 1935/2004 clearly stipulates that *materials and articles shall be manufactured in compliance with good manufacturing practice so that, under normal or foreseeable conditions of use, they do not transfer their constituents to food in quantities which could endanger human health.* Scientifically sound analytical techniques are an essential requirement for decisions and policy for consumer safety, and health. It is important, and necessary to check food samples as well as packaging material samples for their safety and quality. Combatting food contamination and food poisoning by migrants requires highly performant, qualitative and quantitative chemical analyses.

A Belgian research team, coordinated by Dr. E. Van Hoeck, developed a fast and reliable confirmation method for the determination of 17 photoinitiators in dry foodstuffs and applied it for an evaluation of photoinitiator occurrence in food products of the Belgian market.

Photoinitiators are extracted from dry foodstuff samples with acetonitrile. Eventually inorganic salts are added in order to precipitate fatty residues. After filtration, the extract is analysed using ultra-performance liquid chromatography in combination with tandem mass spectrometry. Quantification is carried out using the internal standard, deuterated benzophenone — in the deuterated molecule hydrogen atoms were replaced by deuterium isotopes. The chemical structures of all 17 investigated photoinitiators, the full method description and all steps undertaken for quality assurance are set out in detail by Van Den Houwe et al. [2016].

The market survey focused on 49 cereals, 10 bread crumbs, 15 pasta and 23 rice samples. Only food items packaged in board, and without a functional barrier such as aluminium were selected for the study.

In 86 out of 97 samples (this corresponds to 89 % of the samples) measurable photoinitiator quantities were found. On the one hand, some of the photoinitiators were not at all detected. On the other hand, benzophenone (BP), 4-(dimethylamino)benzophenone (DMPA), and ethyl-4-dimethylaminobenzoate (EDMAB) were frequently found. This observation agrees well with an

earlier study on photo-initiator occurrence in cartonboard packagings of the German market [Jung et al. 2013].

BP was detected in 68 out of 97 samples (70 % of the samples), with concentrations of 45 samples exceeding 10 µg per kg. One rice sample was highly contaminated, its BP concentration amounted to 262 µg per kg. Also frequently observed were DMPA and EDMAB. Their highest concentrations were 818 µg per kg and 242 µg per kg, respectively.

Better safe than sorry. International Agency for Research on Cancer (IARC) monographs (<http://www.iarc.fr/>) state that BP is possibly carcinogenic to humans (Group 2B), and there is sufficient evidence in experimental animals for the carcinogenicity of DMPA (Group 2B). Chemical substances are classified in the IARC monographs in 5 different groups, varying from carcinogenic to humans (Group 1) to probably not carcinogenic to humans (Group 4). Group 2B refers to possibly carcinogenic to humans, whereas Group 2A refers to probably carcinogenic to humans. A slight difference!

It is advised to exercise the necessary caution. You don't lick your ballpoint pen, don't you.

References

Anderson & Castle [2003]. Benzophenone in cartonboard packaging materials and the factors that influence its migration into food, *Food Additives and Contaminants* 20, 6, 607 – 618

Castle et al. [1989]. Migration of plasticizers from printing inks into foods, *Food Additives and Contaminants* 6, 4, 437 – 443

EFSA [2012]. Report of ESCO WG on non-plastic Food Contact Materials, Supporting Publications 139, pp. 63

EuPIA [2011]. EuPIA Guideline on Printing Inks applied to the non-food contact surface of food packaging materials and articles

Jung et al. [2013]. Survey on the occurrence of photo-initiators and amine synergists in cartonboard packaging on the German market and their migration into the packaged foodstuffs, *Food Additives and Contaminants A* 30, 11, 1993 – 2016

Pastorelli et al. [2008]. Study of the migration of benzophenone from printed paperboard packages to cakes through different plastic films, *European Food Research and Technology* 227, 1585 – 1590

Rothenbacher et al. [2007]. 2-Isopropylthioxanthone (2-ITX) in food and food packaging materials on the German market, *Food Additives and Contaminants* 24, 4, 438 – 444

Sagratiini et al. [2008]. Determination of ink photoinitiators in packaged beverages by gas chromatography–mass spectrometry and liquid chromatography–mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* 1194, 213 – 220

Van Den Houwe et al. [2016]. Migration of 17 Photoinitiators from Printing Inks and Cardboard into Packaged Food – Results of a Belgian Market Survey, *Packaging Technology and Science* (2016), DOI: 10.1002/pts.2190

Een nieuwe methode voor de analyse van fotoinitiatoren uit drukinkten

Drukinkt aanbrengen op verpakkingen voor voeding doet men om de consument te informeren en ook voor marketingdoeleinden. Inkten worden gebruikt op veel verschillende verpakkingsmaterialen; ze kunnen toegepast worden op kunststof, papier, karton of kurk. Spijtig genoeg, kunnen de bestanddelen van de inkt migreren tot op het intern contactoppervlak en tenslotte tot in de verpakte voeding. Verschillende studies hebben reeds in de jaren 80 de aanwezigheid van inktbestanddelen in de voeding aangetoond. Castle et al. [1989] vermeldden de migratie van weekmakers die alleen in de inkt zaten. Nochtans, vanaf dat ogenblik waren fotoinitiatoren, zoals benzofenon en anderen, prominent aanwezig in de lijst van contaminerende migranten [Anderson & Castle 2003; Pastorelli et al. 2008; Rothenbacher et al. 2007; Sagratini et al. 2008]. Dat inktcomponenten uit voedingverpakkingen kunnen vrijkomen is vandaag een belangrijk aandachtspunt.

Heel veel verschillende chemische stoffen worden gebruikt als basismaterialen voor de aanmaak van drukinkten. Naar alle waarschijnlijkheid zijn er duizenden inktbestanddelen; dit vormt vanzelfsprekend een grote uitdaging voor de regelgeving en de handhaving ervan.

In Europa worden materialen, die in aanraking komen met voeding, gereguleerd onder de EU Kaderverordening EG 1935/2004. Ofschoon de geharmoniseerde Europese wetgeving niet specifiek de drukinkten betreft zijn er toch enkele wettelijke instrumenten, die een invloed hebben op de materialen en voorwerpen die bedoeld zijn voor contact met voeding. Deze worden uitgelegd in de EuPIA Guideline on Printing Inks [EuPIA 2011]. Daarenboven is er het verslag van de EFSA Scientific Cooperation (ESCO) werkgroep voor non-plastic voedingscontactmaterialen [EFSA 2012]. Het omvat ook een bijlage met de Cramer-classificatie van enkele fotoinitiatoren voor drukinkten, die uit de Zwitserse lijst van toegelaten substanties voor de bereiding van inkt werden genomen. De Cramer-classificatie is een bekende aanpak voor de rangschikking van chemische verbindingen om de Threshold of Toxicological Concern te kunnen vastleggen. Zwitserland heeft in 2010 een positieve lijst opgesteld van alle componenten die gebruikt mogen worden bij de productie van drukinkten voor levensmiddelenverpakkingen (SR 817.023.21). Hoewel deze ordonantie enkel een wettelijke

basis heeft in Zwitserland wordt ze steeds meer als referentie gebruikt voor inkten op levensmiddelenverpakkingen binnen Europa.

Het EFSA-rapport is weliswaar geen wetenschappelijk advies, dat zou kunnen aanleiding geven tot enige actie van de Europese Commissie.

Of de overheden nu wel of niet beschikken over een wetgeving, de algemene bekommernis en verplichting om de gezondheid van de mensen te beschermen blijft. Dit staat als een paal boven water. Verordening EC 1935/2004 geeft duidelijk aan dat *materialen en voorwerpen dienen overeenkomstig goede fabricagemethoden te worden vervaardigd, zodat zij bij normaal of te verwachten gebruik geen bestanddelen afgeven aan levensmiddelen in hoeveelheden die voor de gezondheid van de mens gevaar kunnen opleveren*. Wetenschappelijk verantwoorde analytische technieken zijn een essentiële vereiste voor de beslissingen en het beleid ten behoeve van de veiligheid en de gezondheid van de consument. Het is absoluut noodzakelijk stalen van de voeding en ook van verpakkingsmaterialen te beoordelen op hun veiligheid en kwaliteit. De strijd tegen voedselverontreinigingen en vergiftigingen vereist zeer performante, kwalitatieve evenals kwantitatieve chemische analyses.

Een Belgische onderzoeksploeg, onder de leiding van Dr. E. Van Hoeck, ontwikkelde een snelle en betrouwbare confirmatiemethode voor de bepaling van fotoinitiatoren in droge voeding en paste die toe voor een studie van de aanwezigheid van fotoinitiatoren in voedingsproducten van de Belgische markt. De fotoinitiatoren uit de droge voeding worden geëxtraheerd met acetonitrile. Daarna worden anorganische zouten toegevoegd om residu's van vet neer te slaan. En na filtratie wordt het extract geanalyseerd met ultra-performance vloeistofchromatografie in combinatie met tandem-massaspectrometrie. Kwantificatie gebeurt met gedeutereerd benzofenon — in de gedeutereerde molecule werden waterstofatomen door het deuteriumisotoop vervangen — als interne standaard. De chemische structuren van alle 17 onderzochte fotoinitiatoren, de volledige beschrijving van de methode en alle noodzakelijke stappen voor kwaliteitsborging zijn in detail vermeld in de publicatie van Van Den Houwe et al. [2016].

Het marktonderzoek richtte zich op 49 graan-, 10 broodkruim-, 15 pasta- en 23 rijststalen. Er werden enkel voedingsproducten, verpakt in karton en zonder enige functionele scheidingslaag zoals aluminium, bemonsterd.

In 86 van de 97 monsters (dit komt overeen met 89 % van de monsters) werden er meetbare hoeveelheden fotoinitiatoren aangetroffen. Enerzijds, werden enkele fotoinitiatoren helemaal niet gedetecteerd. En anderzijds werden benzofenon (BP), 4-(dimethylamino)benzofenon (DMPA), en ethyl-4-dimethylaminobenzoaat (EDMAB) vaak aangetroffen. Deze vaststelling klopte helemaal met een eerdere studie betreffende het voorkomen van fotoinitiatoren in kartonnen verpakkingen van de Duitse markt [Jung et al. 2013].

BP zat in 68 van de 97 monsters (in 70 % van alle monsters); de concentraties in 45 monsters waren hoger dan 10 µg per kg. Eén rijstmonster was zwaar gecontamineerd, zijn BP-gehalte bedroeg 262 µg per kg. Werden ook vaak aangetroffen, DMPA en EDMAB. Hun hoogste concentraties waren respectievelijk 818 µg per kg en 242 µg per kg.

Voorkomen is beter dan genezen. De monografieën van het Internationaal Agentschap voor Kankeronderzoek (<http://www.iarc.fr/> - IARC, International Agency for Research on Cancer) geven aan dat BP mogelijk kankerverwekkend is voor de mens (Groep 2B), en er bestaat voldoende zekerheid over de carcinogeniciteit voor laboratoriumdieren van DMPA. Chemische substanties worden in de IARC-monografieën onderverdeeld in 5 verschillende groepen, variërend van kankerverwekkend voor de mens (Groep 1) tot waarschijnlijk niet kankerverwekkend voor de mens (Groep 4). Groep 2B staat voor mogelijk kankerverwekkend voor de mens; groep 2A staat voor waarschijnlijk kankerverwekkend voor de mens. Een klein verschil!

Het is toch aan te raden de nodige voorzichtigheid in acht te nemen. Jij likt toch ook niet aan je balpen, nietwaar.

Referenties

Anderson & Castle [2003]. Benzophenone in cartonboard packaging materials and the factors that influence its migration into food, *Food Additives and Contaminants* 20, 6, 607 – 618

Castle et al. [1989]. Migration of plasticizers from printing inks into foods, *Food Additives and Contaminants* 6, 4, 437 – 443

EFSA [2012]. Report of ESCO WG on non-plastic Food Contact Materials, Supporting Publications 139, pp. 63

EuPIA [2011]. EuPIA Guideline on Printing Inks applied to the non-food contact surface of food packaging materials and articles

Jung et al. [2013]. Survey on the occurrence of photo-initiators and amine synergists in cartonboard packaging on the German market and their migration into the packaged foodstuffs, *Food Additives and Contaminants A* 30, 11, 1993 – 2016

Pastorelli et al. [2008]. Study of the migration of benzophenone from printed paperboard packages to cakes through different plastic films, *European Food Research and Technology* 227, 1585 – 1590

Rothenbacher et al. [2007]. 2-Isopropylthioxanthone (2-ITX) in food and food packaging materials on the German market, *Food Additives and Contaminants* 24, 4, 438 – 444

Sagrati et al. [2008]. Determination of ink photoinitiators in packaged beverages by gas chromatography–mass spectrometry and liquid chromatography–mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* 1194, 213 – 220

Van Den Houwe et al. [2016]. Migration of 17 Photoinitiators from Printing Inks and Cardboard into Packaged Food – Results of a Belgian Market Survey, *Packaging Technology and Science* (2016), DOI: 10.1002/pts.2190

Une nouvelle méthode d'analyse pour photo-initiateurs d'encre d'imprimerie

L'application d'encre sur les emballages alimentaires est faite pour informer le consommateur et aussi à des fins de marketing. Les encres sont utilisées sur beaucoup de matériaux d'emballage différents; elles peuvent être appliquées sur le plastique, le papier, le carton ou le liège. Malheureusement, les substances d'encre peuvent migrer vers la surface de contact interne et enfin dans les denrées emballées. Déjà dans les années 80, plusieurs études ont démontré la présence de substances d'encre dans l'alimentation. Castle et al. [1989] mentionnent la migration de plastifiants, uniquement présents dans l'encre. Cependant, à partir de cette époque les photo-initiateurs, comme le benzophénone et autres, étaient remarquablement présents dans la liste des contaminants migrants [Anderson & Castle 2003; Pastorelli et al. 2008; Rothenbacher et al. 2007; Sagratini et al. 2008]. La libération d'encres dans l'alimentation emballée reste aujourd'hui une préoccupation importante.

Beaucoup de produits chimiques différents sont utilisés comme matériaux de base pour la fabrication d'encres d'impression. Vraisemblablement, il y a des milliers de composantes d'encre; ceci pose un défi énorme à la réglementation et la mise en application.

En Europe, les matériaux destinés au contact alimentaire, sont règlementés par le règlement cadre 1935/2004/CE. Bien que la législation européenne harmonisée ne concerne pas spécifiquement les encres d'impression, certains instruments juridiques existent cependant, qui ont un impact sur les matériaux et objets destinés au contact alimentaire. Ils sont expliqués dans la ligne directrice sur les encres d'impression d'EuPIA [EuPIA 2011]. En outre, il y a le rapport du groupe de travail de l'EFSA Scientific Cooperation (ESCO), sur les matériaux en contact non plastiques [EFSA 2012]. Il comprend également une annexe avec la classification de Cramer de quelques photo-initiateurs pour les encres d'impression, qui résultent de la liste Suisse des substances autorisées pour la préparation d'encres. La classification de Cramer est une approche bien connue pour classer les substances chimiques à fin de déterminer le seuil de préoccupation toxicologique. La Suisse a établi en 2010 une liste positive de toutes les substances qui peuvent être utilisées pour la fabrication d'encres pour les emballages alimentaires (SR 817.023.21). Bien que cette ordonnance n'a qu'une base juridique en Suisse, elle est de plus en plus utilisée comme référence en Europe pour les encres à applications alimentaires.

Le rapport de l'EFSA n'est néanmoins pas une opinion scientifique, qui déclencherait une action de la Commission européenne.

Que les autorités disposent oui ou non d'une législation, la préoccupation générale et l'obligation de protéger la santé publique restent. Cela ne fait aucun doute. Le règlement 1935/2004/CE indique clairement que *les matériaux et objets doivent être fabriqués conformément aux bonnes pratiques de fabrication afin que, dans des conditions normales ou prévisibles d'utilisation, ils ne cèdent pas de constituants aux denrées alimentaires en quantités qui pourraient menacer la santé humaine.*

Des techniques d'analyse scientifiquement valables sont une condition essentielle tant pour les décisions que pour la politique en vue de la sécurité et la santé du consommateur. Il est absolument nécessaire d'évaluer la sécurité et la qualité des échantillons de l'alimentation et des matériaux d'emballage. La lutte contre les contaminants alimentaires et les empoisonnements nécessite des analyses chimiques de très haute performance, aussi bien qualitativement que quantitativement.

Une équipe de chercheurs belges, sous la direction du Dr E. Van Hoeck, a mis au point une méthode de confirmation rapide et fiable pour la détermination de photo-initiateurs dans des aliments secs et a appliqué cette méthode pour une étude sur la présence de photo-initiateurs dans les aliments sur le marché belge. Les photo-initiateurs sont extraits de la nourriture sèche à l'acétonitrile. Puis des sels minéraux sont ajoutés à fin d'obtenir une précipitation des résidus de graisse. Et après filtration, l'extrait est analysé par chromatographie liquide ultra-performante en combinaison avec la spectrométrie de masse. La quantification est réalisée avec un standard interne de benzophénone deutéré — dans la molécule deutérée des atomes d'hydrogène sont remplacés par des isotopes de deutérium. Les structures chimiques des 17 photo-initiateurs examinés, la description complète de la méthode et toutes les mesures nécessaires pour l'assurance qualité sont mentionnées en détail dans la publication de Van Den Houwe et al. [2016].

L'étude du marché est axée sur 49 échantillons de céréales, 10 de mie de pain, 15 de pâtes et 23 de riz. Seulement des produits alimentaires, emballés en carton et sans aucune barrière fonctionnelle comme l'aluminium, étaient échantillonnés.

Dans 86 des 97 échantillons (ce qui équivaut à 89 % des échantillons) des quantités mesurables de photo-initiateurs ont été retrouvées. D'une part, certains photo-initiateurs n'ont pas du tout été détectés. Et d'autre part, le benzophénone (BP), le 4-(diméthylamino) benzophénone (DMPA) et l'éthyl-4-diméthylaminobenzoate (EDMAB) ont souvent été retrouvés. Cette constatation correspond tout à fait avec une étude antérieure sur la présence de photo-initiateurs dans des emballages en carton sur le marché allemand [Jung et al. 2013].

Le BP était présent dans 68 des 97 échantillons (dans 70 % des échantillons); les concentrations dans 45 échantillons étaient supérieures à 10 µg par kg. Un échantillon de riz était fortement contaminé, sa teneur en BP s'élevait à 262 µg par kg. Également souvent détectés, étaient le DMPA et le EDMAB. Leurs concentrations les plus élevées étaient 818 µg par kg et 242 µg par kg, respectivement.

Mieux vaut prévenir que guérir. Les monographies de l'Agence internationale de recherche sur le cancer (<http://www.iarc.fr/> - CIRC) affirment que le BP est une substance cancérigène possible pour l'homme (catégorie 2B). En plus il existe de preuves suffisantes chez les animaux de laboratoire pour la cancérigénicité du DMPA (catégorie 2B). Dans les monographies du CIRC les substances chimiques sont classés en 5 groupes différents, qui varient de cancérigène pour l'homme (catégorie 1) à probablement non cancérigène pour l'homme (catégorie 4). La catégorie 2B signifie cancérigène possible pour l'homme et la catégorie 2A cancérigène probable pour l'homme. Une légère différence!

On vous conseille d'exercer la prudence nécessaire. Vous ne léchez quand même pas votre stylo à bille, n'est-ce pas?

Références

Anderson & Castle [2003]. Benzophenone in cartonboard packaging materials and the factors that influence its migration into food, *Food Additives and Contaminants* 20, 6, 607 – 618

Castle et al. [1989]. Migration of plasticizers from printing inks into foods, *Food Additives and Contaminants* 6, 4, 437 – 443

EFSA [2012]. Report of ESCO WG on non-plastic Food Contact Materials, Supporting Publications 139, pp. 63

EuPIA [2011]. EuPIA Guideline on Printing Inks applied to the non-food contact surface of food packaging materials and articles

Jung et al. [2013]. Survey on the occurrence of photo-initiators and amine synergists in cartonboard packaging on the German market and their migration into the packaged foodstuffs, *Food Additives and Contaminants A* 30, 11, 1993 – 2016

Pastorelli et al. [2008]. Study of the migration of benzophenone from printed paperboard packages to cakes through different plastic films, *European Food Research and Technology* 227, 1585 – 1590

Rothenbacher et al. [2007]. 2-Isopropylthioxanthone (2-ITX) in food and food packaging materials on the German market, *Food Additives and Contaminants* 24, 4, 438 – 444

Sagrati et al. [2008]. Determination of ink photoinitiators in packaged beverages by gas chromatography–mass spectrometry and liquid chromatography–mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* 1194, 213 – 220

Van Den Houwe et al. [2016]. Migration of 17 Photoinitiators from Printing Inks and Cardboard into Packaged Food – Results of a Belgian Market Survey, *Packaging Technology and Science* (2016), DOI: 10.1002/pts.2190