

COMPRENDRE L'IMPORTANCE D'ÉVALUER LES RISQUES LIÉS AUX N.I.A.S. DANS LES EMBALLAGES DESTINÉS AU CONTACT AVEC DES ALIMENTS

Alain BOBE

EXPERT FOOD
CONTACT



Le règlement cadre (CE) N°1935/2004 prévoit dans son article 3 que les matériaux destinés à entrer en contact avec des aliments, ne doivent pas présenter de danger pour la santé des consommateurs. Le choix des substances qui vont composer un emballage pour le contact alimentaire, va donc être primordial pour assurer un niveau de sécurité suffisant. Mais, au-delà des molécules qui vont être intentionnellement ajoutées pour fabriquer l'article en contact, différentes études ont montré après années, que l'évaluation exclusive de ces composés, n'était pas suffisante pour protéger les populations.

En effet, des impuretés, des sous-produits de réactions chimiques, des contaminants présents après recyclage,... bref, des substances qui n'ont pas été volontairement introduites (N.I.A.S.) pour fabriquer l'emballage, vont parfois migrer vers les denrées alimentaires et engendrer des risques pour le consommateur.

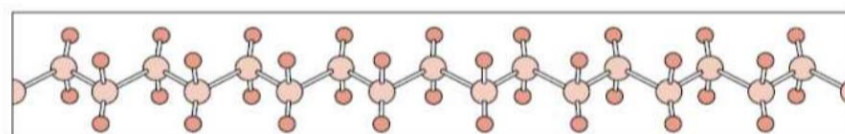
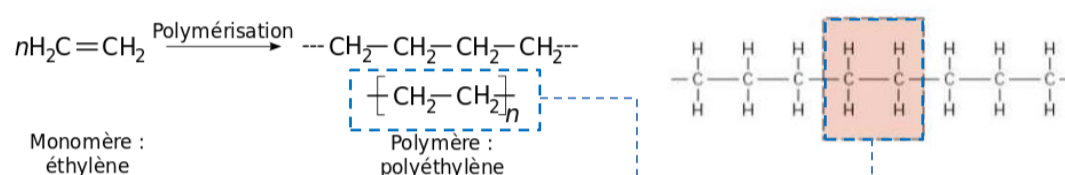
Une fois ce constat établi, reste à savoir comment évaluer les risques liés à ces N.I.A.S., sachant que leur identité est souvent inconnue à l'avance ?

Partie 1 : le contexte général

Un peu de chimie pour commencer...

Lorsque l'on fabrique un matériau de synthèse (ex : plastiques, caoutchoucs, colles, encres,...), on va généralement **mélanger plusieurs substances ensemble, qui après réaction chimique, vont se transformer** de façon à obtenir la matière souhaitée.

Par exemple, la polymérisation désigne le procédé par lequel des petites molécules vont réagir entre elles pour former des molécules plus grandes et plus massives. C'est le principe de base pour l'élaboration de très nombreux plastiques, parmi lesquels on peut citer le Polyéthylène (PE) :



Source : Dr Emmanuelle Boehm-Courjault Dr Amor Guidoum GC 1ère année 2012-2013

Mais il s'avère que dans la réalité, la plupart des réactions chimiques ne sont pas complètes, ce qui signifie que **la totalité des réactifs mis en jeu, ne se transforme pas en produit fini désiré**. Au final, on pourra notamment retrouver dans le milieu réactionnel : des molécules de départ qui n'ont pas du tout réagi, certaines d'entre elles qui ont réagi partiellement et qui donnent naissance à des sous-produits de réactions et enfin le produit fini tel que souhaité (ex : un polymère).

Au-delà du rendement de la réaction, **des impuretés présentes dans les matières premières ou des résidus de catalyseurs** (aidant réactionnel), pourront également être présents en fin de processus.

Comment se positionne la législation ?

La réglementation en U.E. sur les matériaux destinés au contact alimentaire, est majoritairement basée sur **un principe de listes positives**. C'est-à-dire que pour les emballages à usage alimentaire, des substances ont été évaluées par les autorités compétentes et sont obligatoirement à utiliser pour fabriquer l'article. On distingue alors des molécules qui sont employables sans restrictions d'usage et d'autres qui peuvent être utilisées, mais sous réserve de respecter des restrictions spécifiques. Par exemple, dans le règlement UE N°10/2011 (plastique), on retrouve les cas suivants :

- Ethylène, Propylène, Isobutène, érucamide, acétate d'éthyle, oléamide,... => **autorisées sans restrictions spécifiques**,
- 1-hexène, 1,3-propanediol, hexaméthylènediamine, benzophénone,... => **autorisées sous réserve de vérifier des restrictions** : limite de migration spécifique (LMS), Quantité résiduelle (Qm), restrictions d'usage,... => citons la benzophénone dont la LMS est de 0,6 mg/kg d'aliments.

L'ensemble de ces composés, qu'ils aient une restriction d'emploi ou non, sont considérés comme des substances intentionnellement ajoutées (I.A.S.).

Si l'on reprend justement le cas du règlement UE N°10/2011, des dérogations au respect de la liste positive existent (article 6 notamment) pour : les auxiliaires de polymérisations, les colorants, les solvants, les sels métalliques, acides, phénols autorisés & les substances ajoutées involontairement (N.I.A.S.).

Au final, on peut considérer 3 principales catégories de molécules : les **intentionnellement ajoutées (I.A.S. de la liste positive)**, les **substances non listées (N.L.S.)** concernées par des dérogations dont font parties les **substances non intentionnellement ajoutées (N.I.A.S.)**. Nous allons voir par la suite de manière plus détaillée comment envisager l'évaluation des N.I.A.S.

L'importance croissante de l'évaluation des N.I.A.S. :

Avec les progrès technologiques et la volonté de proposer des solutions innovantes, **des nouvelles matières sont régulièrement mises sur le marché**. Elles répondent parfois à des besoins commerciaux mais peuvent aussi s'inscrire en écho aux changements réglementaires notamment ceux pour l'environnement. Ainsi de nombreux industriels agroalimentaires tendent à utiliser davantage de matières recyclées dans leurs emballages, à se tourner vers des matériaux biosourcés, ou à substituer certains matériaux par d'autres considérés par les consommateurs comme plus écologiques (remplacement du plastique par du papier/carton notamment).



La **connaissance moins complète de ces nouveaux emballages**, jouissant d'un historique moins long, **tend à complexifier la tâche pour la mise en conformité réglementaire, particulièrement au niveau des N.I.A.S.** Les dernières évolutions réglementaires et les tendances à venir, mettent l'accent sur la sécurité des M.C.D.A. (Matériaux au Contact des Denrées Alimentaires) au niveau de l'article final. La sécurité des utilisateurs doit être garantie par les metteurs à marché, qui doivent évaluer les risques sur l'emballage de vente, généralement multi-composites : plusieurs couches de plastique, étiquette avec encres et vernis, article avec plusieurs composants (couvercle, opercule,...). Si jusqu'à présent, la réglementation s'attachait principalement à contrôler les I.A.S., elle met de plus en plus en avant, l'importance de maîtriser correctement les risques liés aux N.I.A.S. (impuretés, substances néoformées, contaminants,...).

La **traçabilité entre les différents acteurs du cycle de vie d'un emballage devient plus que jamais primordiale**, tant au niveau des monomères, additifs,... intentionnellement ajoutés, que sur la connaissance approfondie des mécanismes réactionnels de synthèse pouvant générer certaines substances connues à l'avance. Si traditionnellement, le sens de la communication d'informations allait plutôt des fournisseurs vers les utilisateurs, on constate à présent, qu'une remontée des données de l'aval vers l'amont revêt une importance croissante pour une meilleure connaissance par les fabricants des matériaux vendus. Ainsi, le contrôle des matières recyclées, la prise en compte de la réalité de l'utilisation potentielle, la durée de vie de l'article final et les conséquences du stockage, du transport et du vieillissement,... permettent de mieux cerner le contexte global et assurer ainsi un meilleur niveau de sécurité des consommateurs.

Si le devoir de traçabilité entre les différentes parties prenantes n'est pas toujours respecté, il devra le devenir pour répondre aux exigences grandissantes de la législation, notamment sur les N.I.A.S.

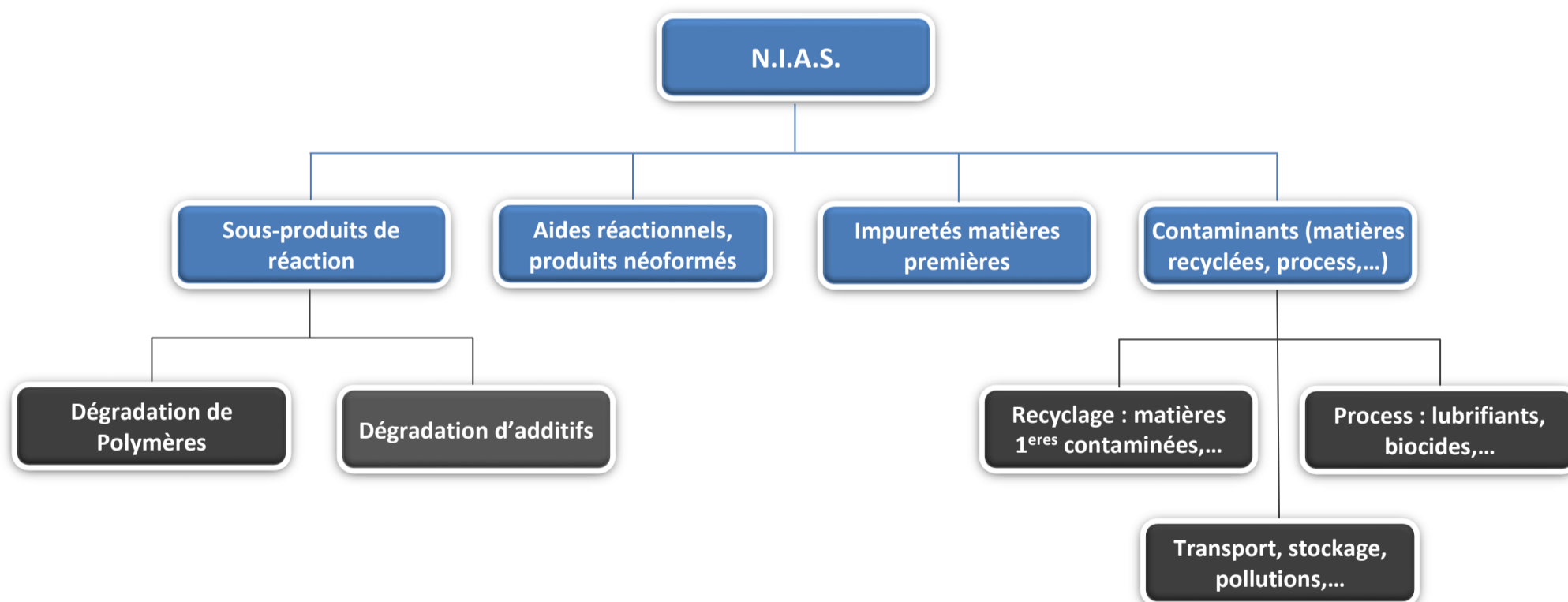
Comment définir plus précisément ce que sont les N.I.A.S. ?

Partie 2 : Que sont les N.I.A.S. (Substances Non Intentionnellement Ajoutées) ?

Définition des N.I.A.S. :

Comme on l'a vu précédemment, les N.I.A.S. représentent l'ensemble des Substances Non Intentionnellement Ajoutées pour fabriquer un matériau. L'E.F.S.A. (European Food Safety Authority) précise dans sa publication du 28 Janvier 2016, que : « **Des substances qui ne sont pas ajoutées intentionnellement (NIAS) dans les matériaux peuvent également migrer dans les aliments**; il s'agit par exemple d'impuretés de la substance ou de produits de réaction et de dégradation, résultant notamment de la fabrication ou de l'utilisation de la substance, ou résultant des matériaux en contact avec les aliments ». Ces **molécules inattendues peuvent constituer un danger** pour les consommateurs et doivent donc être évaluées par des moyens appropriés et scientifiquement reconnus.

A noter que les **composés de masse > 1000 Daltons ne sont généralement pas intégrés** dans l'analyse des risques car il est supposé que les molécules supérieures à ce poids moléculaire ne sont pas absorbées par l'organisme, bien qu'il existe à présent, des preuves scientifiques que ces dernières peuvent entrer dans le corps via le système intestinal.



Quelques exemples possibles de N.I.A.S. :

Comme nous l'avons vu précédemment, les N.I.A.S. peuvent avoir plusieurs origines. En voici quelques exemples :

Dénomination des N.I.A.S.	Catégorie de N.I.A.S.	Type de matériaux concernés	Commentaires
Amines Aromatiques Primaires (AAP)	Sous-produit de réaction	Usage de colle Polyuréthane (films multicouches, bouchons,...)	Les AAP résultent de la réaction entre les isocyanates résiduels (qui n'ont pas polymérisés) avec l'eau, notamment en présence d'humidité
Dérivés du Bisphénol A diglycidyl éther (BADGE)	Sous-produit de réaction	Revêtements époxydiques (canettes, cuves,...)	Les BADGE peuvent être générés lors de la polymérisation époxydique. Avec les BFDGE et les NOGE ces substances sont régies par le Règlement (CE) N°1895/2005

Dénomination des N.I.A.S.	Catégorie de N.I.A.S.	Type de matériaux concernés	Commentaires
Oligomères de styrène	Sous-produit de réaction	Emballages / matériaux en polystyrène (PS)	Les oligomères sont des petits polymères constitués d'un faible nombre de monomères en motifs répétitifs. Dans ce cas on retrouve principalement des dimères ou des trimères (2 à 3 sous-unités)
Dérivés de Bisphénol A	Sous-produit de réaction	Articles en polycarbonate (vaisselle, biberons,...)	Lors d'une polymérisation incomplète, le milieu final peut contenir du BPA résiduel ou des dérivés de ce dernier notamment déshydroxylés
Oligomères d'hydrocarbures saturés polyoléfiniques (POSH)	Produits néoformés	Plastiques à base de polymères polyoléfiniques (PE,PP,...)	La concentration en POSH peut augmenter en cas d'irradiation (par faisceau d'électrons). Les POSH sont très proches des MOSH et ne peuvent être séparés de ces derniers par des techniques chromatographiques conventionnelles
Acétaldéhyde (N°CAS 75-07-0) Formaldéhyde (N°CAS 50-00-0) Nonanal (N°CAS 124-19-6) Glyoxal (N°CAS 107-22-2)	Produits néoformés	Plastiques à base de polytéréphtalate d'éthylène (PET)	Ces substances sont des produits néoformés qui peuvent se générer lors de la polymérisation du PET
Nonylphénol (N°CAS 104-40-5) Chlorohydrines	Produits néoformés	Emballages à base de polyvinyle de chlorure (PVC)	Le tris(nonylphénol)phosphite est un antioxydant largement employé dans le PVC et qui peut se dégrader en nonylphénol (plusieurs isomères possibles) Composés issus de l'ESBO et de l'HCl relargué par le PVC
Produits de dégradation des antioxydants et des photoinitiateurs (2,4-DTB, 2,6-DTBQ, 2,6-DTB-4-MTP, Tri et Diphenyl phosphate,...)	Produits néoformés	Matériaux en plastique avec des additifs ou imprimés (encres UV)	Les antioxydants aident à préserver davantage le polymère face au rayonnement. Ils peuvent toutefois se dégrader comme les photoinitiateurs qui permettent aux encres UV de polymériser (Benzophénone, ITX,...)
Phtalates (DEHP, DBP, BBP, DIDP, DINP,...)	Contaminants	Papiers/cartons recyclés, bouteilles en PET	Sont généralement utilisés comme plastifiants dans de nombreux matériaux
Bisphénols (BPA, BPB, BPF, BPAF, BPM, BPS,...)	Contaminants	Papiers et cartons recyclés	Certains bisphénols étaient employés dans des papiers thermiques (tickets de caisses) ou peuvent se retrouver dans les matières après recyclage
Hydrocarbures d'huiles minérales (MOSH/MOAH)	Contaminants	Papiers et cartons recyclés, certaines encres et les colles hotmelt	Les sources de contaminations par les MOSH/MOAH peuvent être multiples et variables (traitements phytosanitaires, transport, sacs de jutes, lubrifiants, additifs pour aliments ou pour plastiques à base d'hydrocarbures,...). A ce jour, une source importante de pollution dans les aliments provient des papiers/cartons issus du recyclage. A noter que le Diisopropylnaphtalène (DIPN) est un contaminant très présent dans les procédés de recyclage des papiers/cartons et constitue donc un bon traceur chimique de contamination.
Photoinitiateurs (Benzophénone, ITX,...)	Contaminants	Papiers et cartons recyclés (certaines encres et vernis UV)	Outre la présence résiduelle de photoinitiateurs dans certaines encres et vernis UV, l'usage de papiers/cartons et de produits recyclés peut favoriser la contamination
Amines Aromatiques Primaires (AAP) & Naphtol, PCBs, Dioxines (Pigments azoïques)	Impuretés	Certaines encres d'impression et papiers/cartons recyclés	Les pigments azoïques sont régulièrement utilisés comme colorants dans les matériaux cellulosiques. Ces derniers peuvent contenir des impuretés de type AAP, naphtol et ses dérivés, PCBs et Dioxines

Partie 3 : Précisions sur le positionnement réglementaire des N.I.A.S.

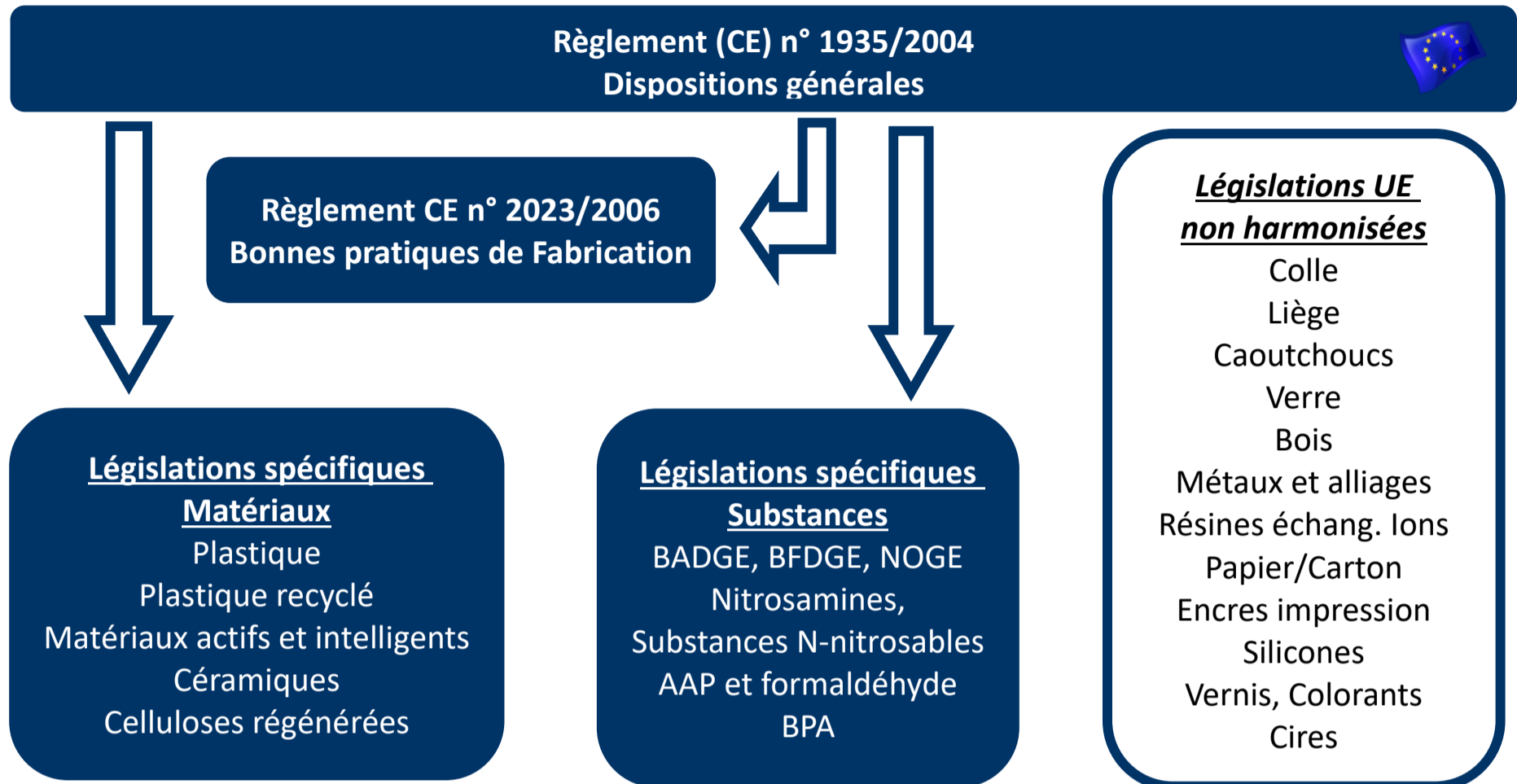
Exigences du Règlement cadre (CE) N°1935/2004 :

L'article 3 du Règlement cadre (CE) N°1935/2004 indique que les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires, doivent être fabriqués conformément aux bonnes pratiques de fabrications (voir Règlement (CE) N°2023/2005) de sorte que dans les conditions normales ou prévisibles d'utilisation, ils ne transfèrent pas leurs constituants aux aliments en quantités qui pourraient :

- présenter un danger pour la santé humaine,
- entraîner une modification inacceptable de la composition des denrées alimentaires,
- entraîner une détérioration de leurs caractéristiques organoleptiques.

Il est donc nécessaire pour les metteurs à marché de s'assurer de l'innocuité des articles qu'ils commercialisent afin d'éviter tout problème sanitaire. **L'évaluation du risque concernant les N.I.A.S. fait donc partie**, compte tenu des connaissances scientifiques actuelles, **des éléments prévisibles qu'il faudra impérativement prendre en compte**, en intégrant la spécificité du matériau fabriqué.

C'est ce que nous allons voir plus en détails dans les législations spécifiques.



La base incontournable du Règlement plastique (UE) N°10/2011 et amendements :

Le règlement cadre (CE) N°1935/2004 introduit dans son Annexe I, la liste de groupes de matériaux & objets susceptibles d'être soumis à des mesures spécifiques (législations spécifiques, recommandations, textes de référence,...). C'est-à-dire qu'en fonction de la nature de l'article à évaluer (papier/carton, colle, métaux & alliages, verre, céramique,...), des règlements particuliers pourront être édités. Parmi les 17 catégories détaillées, on retrouve celle concernant les plastiques.

Les emballages & objets en matières plastiques, destinés à entrer en contact avec des aliments, doivent respecter des exigences spécifiques à cette catégorie de matériau, exigences qui sont stipulées dans le Règlement (UE) N°10/2011 et ses amendements. **Cet ensemble de textes, harmonisés au niveau européen, sert donc à évaluer les plastiques mais il constitue par ailleurs, une base importante technique pouvant servir à évaluer les risques dans d'autres matériaux** (vernis, élastomères de silicone, caoutchoucs,...) par référencement croisé. C'est le cas notamment des N.I.A.S. qui font l'objet de précisions dans la réglementation plastique, informations qui pourront être employées au-delà des plastiques, par exemple dans d'autres types de polymères.

L'article 3 du Règlement (UE) N°10/2011, définit clairement dans son point 9 le terme de N.I.A.S. comme « **une impureté dans les substances utilisées, un intermédiaire de réaction formé au cours du processus de production ou un produit de décomposition ou de réaction** ».

Le considérant (18) indique que « les substances utilisées dans la fabrication des matériaux et objets en matière plastique peuvent contenir des impuretés provenant de leur processus de fabrication ou d'extraction. Ces impuretés sont ajoutées involontairement avec la substance dans la fabrication du matériau en matière plastique (il s'agit de substances ajoutées involontairement). Dans la mesure où **elles revêtent une importance pour l'évaluation des risques, les principales impuretés d'une substance doivent être prises en compte** et, s'il y a lieu, incluses dans les spécifications de la substance. Il n'est cependant pas possible d'énumérer et de prendre en compte toutes les impuretés dans le cadre de l'autorisation. **Dès lors, des impuretés peuvent être présentes dans le matériau ou l'objet sans être inscrites sur la liste de l'Union** ». Cette dernière est la liste positive de composés autorisés et précisés en Annexe I, Tableau 1.

En complément, le détaillant (20) stipule que « lors de la fabrication et de l'utilisation des matériaux et objets en matière plastique, **des produits de réaction et de dégradation peuvent se former. Ces produits sont présents involontairement dans le matériau** en matière plastique. Dans la mesure où ils revêtent une importance pour l'évaluation des risques, **les principaux produits de réaction et de dégradation de l'utilisation prévue d'une substance doivent être pris en compte** et inclus dans les restrictions afférentes à la substance. Il n'est cependant pas possible d'énumérer et de prendre en compte tous les produits de réaction et de dégradation dans le cadre de l'autorisation. **Dès lors, ils ne doivent pas figurer sous la forme d'entrées distinctes sur la liste de l'Union. Tout risque potentiel pour la santé que pourrait présenter le matériau ou l'objet final en raison de la présence de produits de réaction et de dégradation doit être évalué par le fabricant** ».

Enfin, on peut voir également que l'article 20 établit explicitement le lien avec le règlement cadre en précisant que pour **les substances n'appartenant pas à la liste positive de molécules autorisées (Annexe I), il est nécessaire de respecter les dispositions de l'article 3 du règlement (CE) n°1935/2004**. Ces composés devront être évalués conformément aux principes scientifiques d'évaluation des risques reconnus à l'échelle internationale.

Précisions retrouvées dans d'autres législations ou textes d'intérêts portant sur les N.I.A.S. :



Recommandation Française DGGCRF Fiche MCDA 4 (V02-01/01/2019)

Fiche sur les matériaux et objets en papier et carton pour le contact alimentaire



Critères d'inertie

	Hydrophile	Grasses	Sèches
Phtalates et Plastifiants		✓	✓
Réticulants et Photoinitiateurs		✓	✓
Bisphénol A - BPA	✓	✓	
Amines Aromatiques Primaires - AAP	✓	✓	✓
Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques - HAP		✓	✓
Huile minérale - MOSH-MOAH		✓	✓
Acide Perfluorooctanoïque - PFOA	✓	✓	
Non-Intentionally Added Substances - NIAS	✓	✓	✓

N.I.A.S. : Constituants des papiers et cartons, revêtements/enductions, encres d'impression ou adhésifs, ainsi que les impuretés, oligomères ou produits de dégradations générés.



Règlement (UE) N°1895/2005

Limitation de l'utilisation de certains dérivés époxydiques dans les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires.

Le présent règlement ne s'applique pas aux conteneurs/réservoirs d'une capacité supérieure à 10 000 litres ou aux canalisations qui les équipent ou auxquelles ils sont reliés, ayant un revêtement «à haut rendement».

L'utilisation et/ou la présence de **BFDGE** (produit de réaction entre le BPF et l'épichlorhydrine) et de **NOGE** (produit de condensation de phénols et de formaldéhyde ayant réagi avec l'épichlorhydrine, et certains de leurs dérivés) dans la fabrication des matériaux et objets **sont interdites**.

La somme des migrations des substances suivantes :

a) **BADGE** [éther bis(2,3-époxypropylénique) du 2,2-bis(4-hydroxyphényl)propane](produit de réaction entre l'épichlorhydrine et le BPA)(n°CAS 001675-54-3)

b) **BADGE.H2O** (n°CAS 076002-91-0)

c) **BADGE.2H2O** (n°CAS 005581-32-8)

ne doit pas dépasser les limites suivantes:

- **9 mg/kg** dans les denrées alimentaires ou les simulateurs d'aliments, ou
- **9 mg/6 dm²** (voir directive 2002/72/CE).

La somme des migrations des substances suivantes:

a) **BADGE.HCl** (n°CAS 013836-48-1)

b) **BADGE.2HCl** (n°CAS 004809-35-2)

c) **BADGE.H2O.HCl** (n°CAS 227947-06-0)

ne doit pas dépasser les limites suivantes:

- **1 mg/kg** dans les denrées alimentaires ou les simulateurs d'aliments, ou
- **1 mg/6 dm²** (voir directive 2002/72/CE).

Evolutions réglementaires et tendances législatives à venir :

Le **05 Octobre 2022**, la Commission Européenne a annoncé l'ouverture d'une **consultation publique dans le cadre de la révision en cours des règlements** concernant les matériaux en contact avec les denrées alimentaires. Cette collecte d'informations s'est faite auprès de consommateurs mais également d'experts connaissant ce secteur d'activités.

La consultation s'est clôturée le 11 Janvier 2023 et **l'adoption des nouvelles législations qui en découleront, devrait se faire pour le second trimestre 2023**, ce qui mettra un point final à un processus de mise à jour réglementaire, initié en 2018. En effet, la Commission Européenne avait constaté que la législation en vigueur actuellement apparaît comme « sous-optimale » dans son efficacité. On peut d'ailleurs lire dans le document de travail de la Commission Européenne, publié le 10 Juin 2022, que des problèmes peuvent survenir en raison de la négligence de la nature de certaines substances utilisées intentionnellement dans les plastiques **mais également par les risques supplémentaires posés par les N.I.A.S.** D'ailleurs, même si la législation sur les plastiques est considérée comme la plus aboutie, notamment grâce à sa liste positive, on constate que **les dérogations à cette dernière, notamment pour les colorants et les N.I.A.S. en compromettent l'efficacité.**

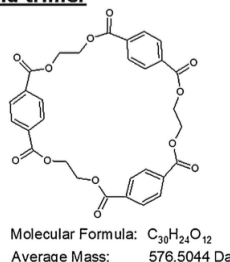
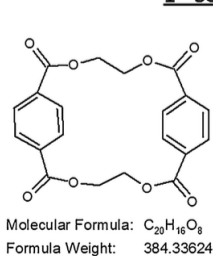
Le 11 janvier 2023, le Forum de l'emballage alimentaire (FPF) a soumis des commentaires à la Direction générale de la santé (DG Santé) de la Commission européenne dans le cadre de la révision en cours des règles de l'UE sur les matériaux en contact avec les aliments (explicitée ci-dessus).

Dans sa réponse à l'enquête de la DG Santé, le FPF a précisé qu'il est absolument nécessaire de s'assurer que les matériaux recyclés soient vraiment sûrs, c'est-à-dire qu'ils ne contiennent pas de produits chimiques dangereux ou non testés. Cette exigence importante n'est actuellement pas remplie et, par conséquent, la santé publique est considérée comme menacée par le FPF.

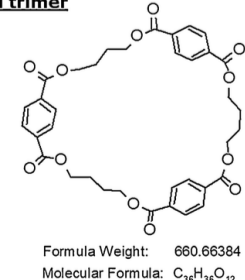
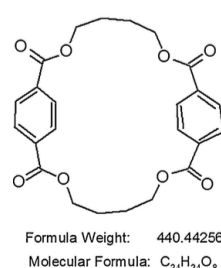
De plus il est demandé que **tous les produits chimiques** utilisés dans les matériaux au contact des aliments ou présents dans les articles finis en tant que **substances ajoutées non intentionnellement (N.I.A.S.)** ou **contaminants accidentels** (dans les matériaux recyclés), **doivent être testés pour évaluer le danger qu'ils peuvent représenter.**

Les **Oligomères** qui sont également un type de N.I.A.S. font également l'objet d'études de plus en plus nombreuses. Ces substances non intentionnellement ajoutées qui sont composées de deux à dix monomères, se forment généralement pendant la réaction de polymérisation ou par la dégradation du polymère final. Les oligomères peuvent se retrouver dans les plastiques et **donc potentiellement migrer dans les denrées alimentaires.**

1st series PET cyclic dimer and trimer



PBT cyclic dimer and trimer



Source : Emmanouil Dimitrios TSOCHATZIS => Chemical structures of PBT and PET cyclic oligomers (Nov. 2019)

A ce sujet, une équipe de scientifiques (E.D. Tsochatzis & J.A. Lopes) a publié le 30 Janvier 2023, une synthèse de l'analyse des oligomères de Polyesters (PES) et de **Polystyrène (PS)** et de leurs présences dans des aliments, après migration. Au sein des Polyesters, les analystes se sont focalisés sur le **Polyéthylène téréphtalate (PET)** qui est le PES le plus utilisé à ce jour ainsi que le **Polybutylène téréphtalate (PBT)** dont l'utilisation ne cesse de croître (exemples : ustensiles de cuisine, capsules jetables de café,...). Au-delà d'informations de compositions, les auteurs ont souligné que les données toxicologiques sont généralement manquantes pour les oligomères des PES et du PS, ce qui rend l'évaluation des risques plus difficiles. En appliquant l'approche Threshold of Toxicological Concern (TTC in silico) aux **oligomères cycliques du PET et du PBT**, les scientifiques ont abouti à une **classification III dans la classe Cramer** (ce qui implique une toxicité potentielle significative). Du côté des oligomères du Polystyrène, les données toxicologiques sont absentes.

D'autre part, Oliver Kappenstein (du BfR : Institut fédéral allemand d'évaluation des risques), J. Alberto Lopes et E.D. Tsochatzis ont prouvé que les niveaux de migrations des Oligomères de Polyamide (PA) en configurations 6 et 6-6, ainsi que leurs monomères, lorsqu'ils sont polaires, sont influencés par des changements de forces ioniques. **Ainsi, les 3 scientifiques recommandent de tenir compte de la teneur en matières grasses d'un aliment, mais également de sa teneur en sel.** A noter qu'avec la même approche TTC, le **BfR a attribué la classe Cramer III aux oligomères de Polyamide (PA).**

En décembre 2019, le Laboratoire de référence de l'Union Européenne pour les matériaux en contact avec les aliments (**EURL-FCM**) a été satisfait de son **évaluation des performances analytiques des Laboratoires Nationaux de Référence (LNR) et des Laboratoires Officiels de Contrôle (OCL)**, concernant la détermination des fractions massiques des dimères et trimères cycliques du PET et du PBT. Les récentes études scientifiques mettant en évidence l'importance d'évaluer les risques liés aux oligomères issus de différents polymères, et la capacité du réseau de laboratoires européens à effectuer des contrôles, devraient conduire à un **renforcement réglementaire sur le sujet, notamment pour le cas des plastiques recyclés.**

Partie 4 : Quid des N.I.A.S. et de la documentation (dont la Déclaration de Conformité) ?



Déclaration écrite sur les N.I.A.S. & les N.L.S. (Substances Non Listées) :

Comme on l'a vu précédemment, le Règlement (UE) N°10/2011 prévoit des dérogations pour certaines substances qui n'appartiennent pas à la liste positive (auxiliaires de polymérisation,...) et que l'on désigne globalement comme des **Substances Non Listées (NLS)**. Les N.L.S. et les N.I.A.S. peuvent donc être présents dans le matériau sous certaines conditions, et **doivent obligatoirement être détaillés dans la Déclaration de Conformité (DC)**, avec notamment :

- Une **identification univoque** de la substance, avec son N°CAS (lorsque c'est possible) et ses propriétés physico-chimiques,
- Une déclaration stipulant que la molécule **n'est pas une substance CMR** (Cancérogène, Mutagène, Reprotoxique),
- Un engagement indiquant que le composé **n'est pas sous forme Nanoparticulaire (Nano)**,
- Une **description sur l'analyse de risques N.I.A.S. effectuée**, précisant les substances détectées, identifiées avec leurs niveaux de migrations respectifs et la réalisation d'une évaluation du risque conformément à l'article 19 du Règlement UE N°10/2011. Les migrations peuvent être déterminées :
 - o Idéalement par une approche quantitative en utilisant exactement le standard chimique correspondant à la molécule à évaluer,
 - o par défaut, l'approche semi-quantitative est parfois employée, et s'appuie sur l'utilisation d'un standard chimique qui n'est pas exactement celui du composé à analyser.*=> A défaut, communiquer un maximum d'informations sur les N.I.A.S. détectés et identifiés, comme le prévoit par exemple, le modèle de Déclaration de Conformité de l'ANIA / Plateforme Aliment Emballage de Mars 2019.*

Les Bonnes Pratiques de Fabrication (BPF) & les Substances Non Intentionnellement Ajoutées :

Les fabricants de matériaux destinés au contact alimentaire **doivent respecter obligatoirement le Règlement (CE) N°2023/2006 concernant les Bonnes Pratiques de Fabrications (BPF)**. L'article 7 de ladite législation stipule que le fabricant devra mettre en place et tenir une documentation appropriée portant sur les points suivants :

- Les **formules** de fabrication,
- Les **transformations** qui présentent un intérêt du point de vue de la conformité du matériau fini,
- Les différentes **opérations de fabrication** pertinentes en terme de sécurité sanitaire,

Les BPF intègrent notamment que les **matières premières soient sélectionnées afin de garantir la conformité** du matériau élaboré, au regard des règles qui le concerne. Au-delà de la pureté des matières entrantes, et par voie de conséquence des potentiels N.I.A.S. qui pourraient s'y trouver, le Règlement (CE) N°2023/2005 prévoit également de bien maîtriser les risques liés aux process de production.

Un focus plus particulier est fait sur les **encres d'impression** qui n'entrent pas en contact avec des aliments ou des matériaux mais qui pourraient présenter un risque de migrations :

- **Au travers du support** imprimé,
- **Par maculage** lors d'un empilement ou par enroulement d'une bobine (cas des films).

Il est nécessaire de prendre les précautions adéquates, afin d'éviter que des substances intentionnellement ou non intentionnellement ajoutées dans les encres, puissent contaminer le contenu.

Partie 5 : Comment évaluer les risques concernant les N.I.A.S. ?



L'évaluation des risques liés aux N.I.A.S. se **révèle généralement complexe** car **dépendante de nombreux facteurs**. Tout d'abord, des défis techniques sont à relever quant au développement et à l'optimisation de méthodes analytiques pertinentes. Ces approches vont devoir sans cesse évoluer car le nombre et la nature des N.I.A.S. à évaluer sont inconnus à ce jour. Si certains N.I.A.S. sont connus et identifiés, d'autres ne le sont pas, ce qui va entraîner une évaluation des risques à géométrie variable.

Des configurations d'évaluations multifactorielles :

L'étude de risques va dépendre de certaines données concernant les N.I.A.S. à évaluer. Plusieurs scénarii graduels peuvent, par exemple, se produire :

- Les substances **N.I.A.S. ne peuvent être détectées, ni identifiées**, même si on suspecte qu'elles soient présentes,
- Les composés sont **détectés** mais **il n'est pas possible d'arriver à les identifier clairement**,
- Les **molécules sont détectées et identifiées** mais il n'est pas possible de quantifier précisément leurs niveaux de migrations. On peut donc les positionner « réglementairement » sans toutefois pouvoir évaluer les risques,
- **Les substances chimiques sont détectées, identifiées et peuvent être analysées**, c'est-à-dire que des informations pertinentes sur la concentration pouvant migrer est précisément connue. On peut citer alors certaines configurations de positionnement réglementaire/ textes de référence :
 - o La molécule est autorisée sur une liste positive applicable au matériau à contrôler (ex : Règlement (UE) N°10/2011 pour un plastique),
 - o La molécule est présente sur une liste positive mais qui ne concerne pas le matériau (ex : Règlement (UE) N°10/2011 pour un vernis),
 - o La molécule n'est pas enregistrée sur une liste positive (N.L.S.).

Des approches analytiques variables et complémentaires :

L'évaluation des N.I.A.S. va être conditionnée par les informations potentiellement recueillies auprès du fournisseur, mais également au **regard des niveaux technologiques actuels**. Malgré des avancées techniques importantes dans les analyses, notamment chromatographiques, il n'existe pas à ce jour une méthode de préparation et de dosage unique et exhaustive. Pour mener à bien l'étude de risques N.I.A.S. **il va donc être nécessaire de s'appuyer sur différentes techniques analytiques afin d'en exploiter au maximum les forces et d'en réduire au mieux les limites**.

Nous allons décliner rapidement les diverses approches courantes qui peuvent être proposées :

- Analyses chimiques en méthode spécifique => **ciblage et quantification d'une molécule** connue à l'avance,
- Analyses chimiques en mode balayage => **réalisation d'un screening large** pour détecter et tenter d'identifier un large choix de molécules,
- **Analyses Biologiques in-vitro** => Génotoxicité, Activité endocrine, Cytotoxicité,...

L'analyse chimique en mode spécifique :

Cette approche permet de **détecter et de quantifier une molécule bien connue à l'avance**. La méthode utilisée peut être normative ou développée par un laboratoire, dans les deux cas l'idée est d'obtenir la meilleure performance analytique pour la substance ciblée. La quantification peut se faire à l'aide d'un standard chimique de la molécule en question, que l'on va pouvoir comparer au résultat obtenu dans l'échantillon analysé.

- Avantages => un ciblage extrêmement précis avec une très bonne performance analytique

- o Limite de quantification optimale,
- o Excellente sensibilité,
- o Reproductibilité assurée,

- Limites =>

- o Cette méthode est spécifique à un composé, qui doit être connu avant de lancer le test => peu compatible avec l'approche par investigation,
- o Il n'existe pas de méthodes spécifiques pour de nombreuses molécules.

L'analyse chimique en mode screening :

Cette méthode est utile dans les situations pour lesquelles on souhaite **mettre en évidence la présence de substances non connues** à l'avance (investigations analytiques) qu'elles soient **organiques ou minérales** (métaux notamment). Cette méthode va donc se révéler particulièrement adaptée à l'analyse des N.I.A.S. qui sont généralement inconnus avant la réalisation d'un screening. Comme en méthode spécifique, différentes techniques analytiques peuvent être employées : LC-MS/MS, HeadSpace GC-MS, Purge and trap GC/MS,... (organique) ou ICP-MS (minéral/métaux). Chaque approche va permettre de cibler certaines catégories de composés en fonction de leurs propriétés physico-chimiques. Nous vous proposons ci-dessous un tableau présentant quelques technologies complémentaires utilisées pour réaliser des screenings :

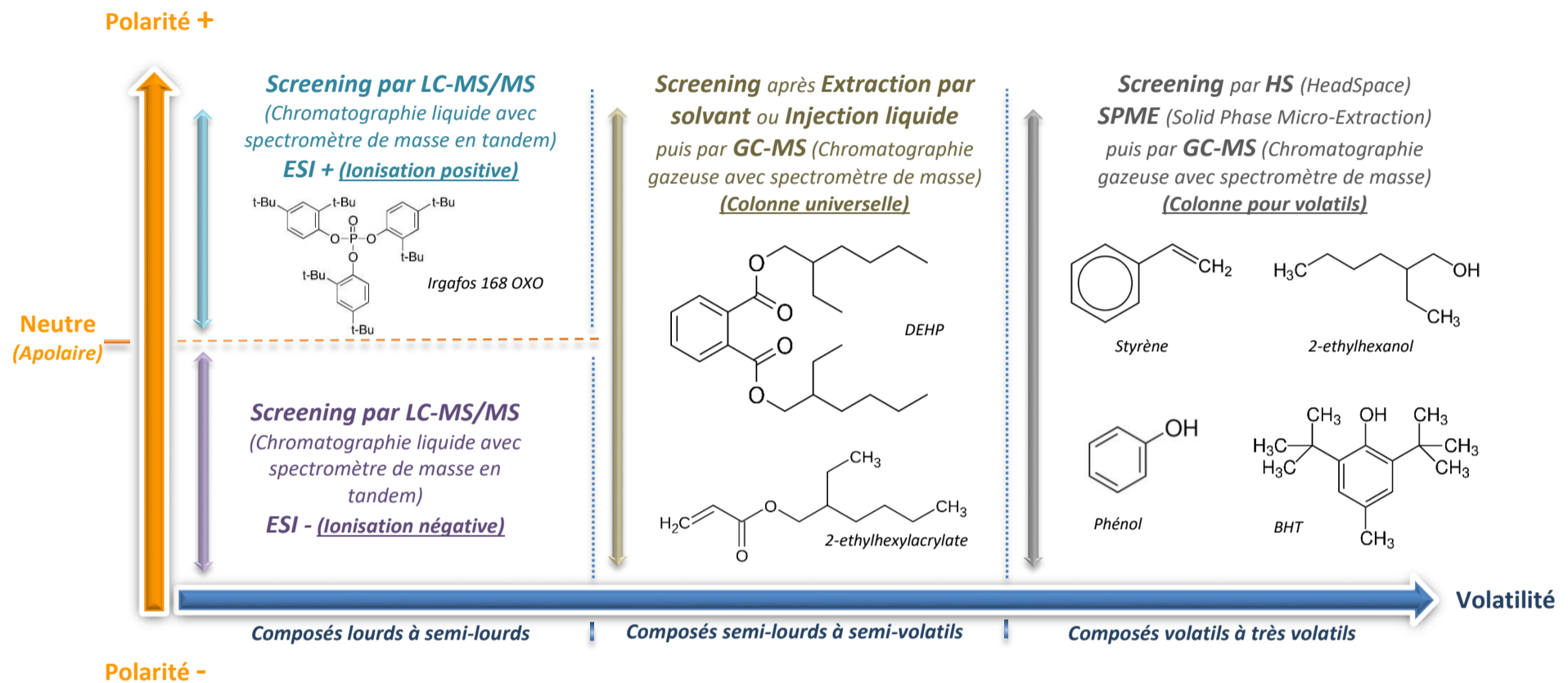


Schéma : exemples d'approches possibles en chimie organique analytique (screenings) en fonction de la polarité et de la volatilité des substances que l'on souhaite mettre en évidence.

Même si les récents progrès technologiques permettent de réaliser des screenings à la fois larges et performants, il n'existe pas à ce jour de méthode universelle qui permette de détecter tous les N.I.A.S. C'est une des raisons pour privilégier la combinaison de plusieurs approches analytiques, en essayant de jouer sur les atouts de chacune d'elles et en réduire les limites :

- Avantages =>

- les screenings permettent de **détecter un large éventail de molécules inconnues** à l'avance.
- Grâce à **l'existence de bibliothèques de spectres de masse** (NIST,...) la méthode par GC/MS est particulièrement **adaptée aux investigations** concernant les N.I.A.S.
- Les injections liquides ou à partir de l'espace de tête (HeadSpace) favorisent la détection de différentes configurations de molécules à faible poids moléculaires, qui auront tendance à être volatiles et qui ont généralement le plus de chances de migrer vers les aliments.

- Limites =>

- les screenings ne sont pas exhaustifs même en combinant différentes techniques.
- L'approche par LC est moins optimale pour les investigations en raison du manque de bibliothèques de spectres de masse,
- Les composés nécessitant une préparation particulière (ex : dérivatisation) ne peuvent pas être visibles en mode screening.
- Des problèmes chromatographiques (co-élution,...) peuvent entraîner la non identification de certains composés détectés.
- La quantification ne sera pas toujours possible, si le standard chimique n'existe pas.
- Les limites de détections et de quantifications peuvent se révéler moins performantes qu'en méthode spécifique.
- Dans certaines situations, les investigations sont parfois longues et coûteuses

Les analyses biologiques in vitro :

Ces dernières permettent d'évaluer par exemple, la toxicité de certaines substances sur des cellules vivantes en conditions définies et contrôlées (tests de Génotoxicité, Perturbation endocrinienne, Cytotoxicité,...).

- Avantages =>

- Permet d'évaluer l'impact toxicologique de l'ensemble des migrants, quelques soient leurs structures chimiques,
- Ces tests sont généralement rapides et économiques.
- ⇒ Les différents outils apportés par les tests in vitro, sont sous-exploités pour évaluer le risque N.I.A.S.

- Limites =>

- Malgré l'existence de différentes méthodologies analytiques, l'ensemble des risques toxicologiques ne peut être évalué,
- Manque de sensibilité sur un certain nombre de composés,
- Les résultats ne permettent pas de cibler l'effet particulier d'une molécule et aboutira simplement à un effet global de l'ensemble des migrants.

Aide à l'interprétation lors d'une analyse des risques liés aux N.I.A.S. :

Comme on l'a évoqué précédemment, l'évaluation des N.I.A.S. va dépendre de plusieurs facteurs, qui vont influencer directement sur la stratégie à adopter :

Barrière fonctionnelle aux migrants :

Est-ce que le « système d'emballage » à évaluer, compte une **barrière fonctionnelle ou absolue aux migrants** ? Pour rappel, l'effet barrière doit être prouvé par une démarche appropriée. Si c'est effectivement le cas, les règles d'évaluations évoluent avec :

- La possibilité qu'une substance non autorisée puisse être employée au-delà de la couche barrière, sous réserve toutefois de ne pas dépasser une limite maximale de migration de 0,01 mg/kg d'aliment,
- Sauf autorisation préalable, une substance CMR ne peut être utilisée même en présence d'une barrière fonctionnelle,
- Même situation pour les Nanoparticules qui ne sont pas autorisées même si une barrière est présente.

Substances Non Listées (N.L.S.) :

- Dans le cas pour lequel le composé **n'est pas classé comme CMR**, une limite de détection à 10 ppb (soit par exemple 0,01 mg/kg) est adaptée pour conclure à une non migration,
- A l'inverse, si les molécules concernées **peuvent être considérées comme CMR**, il convient alors d'abaisser au maximum la limite de détection, au-delà de 10 ppb si possible, pour pouvoir considérer une non migration.

Substances Règlementées (Listes positives et autres spécifications) :

Pour les N.I.A.S. qui **beneficient d'une couverture réglementaire explicite** (appartenance à une liste positive,...), on peut observer plusieurs configurations possibles :

- La substance est **autorisée sans restrictions spécifiques** :
 - la conformité est assurée (sauf à dépasser la limite de migration globale),
- Les molécules sont concernées par des **restrictions particulières comme l'Annexe II** du Règlement UE N°10/2011 et amendements qui prévoit :
 - Pour les Métaux & Métalloïdes : quels sont les sels autorisés et pour 19 éléments quelles sont les LMS à respecter,
 - Pour les Amines Aromatiques Primaires (AAP) : les AAP énumérées à l'entrée 43 de l'Annexe XVII, appendice 8 du Règlement (CE) N°1907/2006 et qui ne sont pas dans l'Annexe I, Tableau 1 du Règlement UE N°10/2011, ne doivent pas être détectées avec une limite de détection individuelle de 0,002 mg/kg. La somme totale des AAP ne doit pas dépasser 0,01 mg/kg.
- Le composé peut être employé, sous réserve de **respecter les restrictions précises d'une liste positive** :
 - Critères « d'inertie » chimique :
 - Limite de migration spécifique (LMS) individuelle,
 - Limite de Migration Spécifique Totale (LMS(T)) applicable à un groupe de substances,
 - Teneur résiduelle (Qm ou Qms) du composé dans le matériau,

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
N° de la substance MCDA	N° réf.	N° CAS	Dénomination de la substance	Peut être utilisée comme additif ou auxiliaire de production de polymères (oui/non)	Peut être utilisée comme monomère ou autre substance de départ ou macromolécule obtenue par fermentation microbienne (oui/non)	FRTMG applicable (oui/non)	LMS [mg/kg]	LMS(T) [mg/kg] (N° de restriction de groupe)	Restrictions et spécifications	Notes relatives au contrôle de conformité
128	10060	0000075-07-0	acétaldéhyde	non	oui	non		(1)		
98	17260 54880	0000050-00-0	formaldéhyde	oui	oui	non		(15)		

L'Acétaldéhyde est autorisé sous réserve de respecter la **LMS(T)** du Groupe 1 soit **6 mg/kg** exprimée en Acétaldéhyde

Le Formaldéhyde est autorisé avec la **LMS(T)** du Groupe 15 soit **15 mg/kg** exprimée en Formaldéhyde

Images : Extrait du Règlement (UE) N°10/2011 (Annexe I, Tableau 1)

Critères d'utilisation :

- Autorisation en tant que monomères, additifs, auxiliaires de production,...
- Qualité matières premières : certaines restrictions détaillent des critères de pureté à respecter, en voici quelques exemples, tirés du Règlement (UE) N°10/2011 et amendements :
 - Le Chlorodifluorométhane (Réf. N°43680) qui ne doit pas contenir plus de 1 mg/kg de Chlorofluorométhane, dans sa composition,
 - Le Noir de Carbone quant à lui ne doit pas avoir plus de 0,25 mg/kg de Benzo(a)pyrène (impureté) dans sa composition.

Autorisation en additif
mais non autorisé en
monomère

Limite de
composition en
terme d'impuretés

134	43680	0000075-45-6	chlorodifluorométhane	oui	non	non	6		Teneur en chlorofluorométhane inférieure à 1 mg/kg de substance	
-----	-------	--------------	-----------------------	-----	-----	-----	---	--	---	--

Images : Extrait du Règlement (UE) N°10/2011 (Annexe I, Tableau 1)

Substances non couvertes par des seuils réglementaires :

Malgré l'existence de restrictions réglementaires sur de nombreuses molécules, **certaines composés ne sont pas couverts et ne disposent donc pas de limites (LMS par exemple)** pour évaluer les risques :

- des **données toxicologiques (NOAEL, DJA ou TDI) sont disponibles** pour certains N.I.A.S. =>

Ces informations permettent de définir une limite de migration spécifique (LMS) qui servira de base pour évaluer les risques pour la substance concernée.

NOAEL : Non Observed Adverse Effect Level / DJA : Dose Journalière Admissible / TDI : Tolerable Daily Intake

- si par contre, les **données toxicologiques ne sont pas disponibles, l'approche TTC (Threshold of Toxicological Concern) peut être utilisée :**

- La migration est inférieure à 0,05 mg/kg d'aliment ou simulant => trois tests de mutagénicité négatifs couvrant différents critères d'évaluation, doivent être obtenus.
Des discussions sont en cours à l'EFSA pour changer cela en deux tests de mutagénicité ; dans des cas de suspicion de génotoxicité du N.I.A.S. qui ne peuvent être évités (dans ces situations, une marge d'exposition (MoE) d'au moins 10 000 doit être atteinte (EFSA, 2012) ou un non dépassement du seuil TTC le plus bas de 0,0025 µg/kg pc/j doit être observé),
- La migration se situe entre 0,05 et 5 mg/kg d'aliment ou de simulant => en plus des éléments détaillés ci-dessus à obtenir, des études de toxicité orale supplémentaire de 90 jours et d'absence de potentiel d'accumulation chez l'homme, doivent être menées,
- La migration est supérieure à 5 mg/kg d'aliment ou de simulant => en plus des éléments décrits dans les 2 points ci-dessus qui sont à obtenir, les études suivantes doivent être réalisées :
 - sur l'absorption, la distribution, le métabolisme et l'excrétion du N.I.A.S. concerné,
 - sur la reproduction (chez une espèce) en présence du composé à évaluer,
 - la toxicité pour le développement (normalement chez deux espèces),
 - la toxicité/cancérogénicité à long terme (normalement chez deux espèces).

En l'absence de données toxicologiques, l'approche TTC (Kroes et al., 2004) peut être appliquée, sur la base de l'identité chimique de la substance. La classification chimique peut être déterminée à l'aide de l'arbre de décision TTC qui comprend la classification publiée par Cramer et al. (1978). Cependant, des données sur l'exposition sont nécessaires car le TTC n'a pas été développé pour s'appliquer aux mélanges contenant des substances inconnues. A noter qu'une classification Cramer ajustée aux dernières connaissances peut être utilisée.

Conclusions

L'évaluation des risques liés aux N.I.A.S. est un sujet complexe, que ce soit d'un point de vue réglementaire mais également technique et toxicologique. Les évolutions réglementaires sur les emballages s'orientent clairement vers une évolution des pratiques, notamment pour la protection de l'environnement, ce qui va rebattre les cartes du secteur de l'emballage, en profondeur. L'augmentation de la part du recyclage, la limitation plus sévère de certaines substances, la substitution de certains matériaux par d'autres, l'arrivée de nouveaux matériaux dont certains biosourcés,... apparaissent comme des facteurs d'évolutions avec lesquels il faudra compter à l'avenir. Si ces nouvelles tendances sont porteuses d'innovation, il n'en demeure pas moins qu'elles doivent faire l'objet d'une évaluation en bonne et due forme pour s'assurer du respect du principe d'inertie, principal garant de la santé des consommateurs. D'ailleurs, **les mises à jour réglementaires tendent également à renforcer la sécurité des MCDA** mis sur le marché. Si certaines matières « conventionnelles » disposent d'un historique important et de connaissances approfondies, d'autres plus récentes sont moins bien étudiées et donc moins bien connues.

Au-delà de l'usage plus ou moins ancien de certains matériaux, les progrès technologiques permettent aujourd'hui d'effectuer des contrôles plus précis et de mettre en évidence certains migrants à des seuils très bas. Le constat que certaines substances peuvent avoir des effets néfastes à faible dose, ou que des effets cocktails entre plusieurs composés peuvent décupler l'impact toxicologiques des migrants, laissent entrevoir que le périmètre pris en compte pour évaluer les risques, va devoir nécessairement évoluer à l'avenir.

Les **N.I.A.S. n'échapperont pas cette tendance et à des renforcements réglementaires** dans le futur. Si la maîtrise des molécules intentionnellement ajoutées semble gagner de plus en plus de terrain, **l'évaluation des N.I.A.S. n'est pas encore rentrée dans les habitudes** de nombre d'opérateurs. Pourtant, les exigences réglementaires à ce sujet existent depuis de nombreuses années. Prendre en compte les impuretés, les sous-produits de réactions (Oligomères ou molécules néoformées) et diverses sources de contaminants, sont autant de sujets pour lesquels un travail sur le long terme devra être mené.

Face à l'étendue et la complexité de l'évaluation des N.I.A.S., **le partage des connaissances et le respect du devoir de traçabilité** tout au long de la chaîne de vie des emballages, seront certainement des clés qui permettront de concilier à la fois, la protection de l'environnement et la sécurité sanitaire.



PURE LABORATOIRE vous accompagne dans vos projets de mise en conformité alimentaire
N'hésitez pas à nous solliciter pour toute demande spécifique contact66@purelaboratoire.com