

Maisons-Alfort, le 26 septembre 2007

Avis

de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif à l'emploi des matériaux et objets plastiques ionisés aux doses inférieures ou égales à 10 kGy et destinés au contact des denrées, produits et boissons destinées à l'alimentation : Recommandations

LA DIRECTRICE GÉNÉRALE

L'Agence française de sécurité sanitaire des aliments (Afssa) a mené depuis juin 2006 un travail bibliographique sur l'ionisation aux doses inférieures ou égales à 10 kGy des matériaux plastiques destinés au contact des denrées alimentaires.

A l'issue de ce travail, le Comité d'experts spécialisé « Matériaux au contact des denrées alimentaires » a émis en séance du 11 janvier 2007, des recommandations visant à évaluer les matériaux ionisés aux doses inférieures ou égales à 10 kGy, actuellement non évalués.

1. Contexte

Le traitement ionisant des matériaux destinés au contact alimentaire est employé tant pour la réticulation des plastiques que pour la décontamination microbienne de matériaux ou d'aliments déjà conditionnés.

Ces traitements induisent des réactions chimiques dont les produits sont susceptibles de migrer dans les aliments. Les propriétés toxicologiques de ces produits ne sont pas toujours caractérisées. Ils peuvent, même à très faibles concentrations, induire des modifications organoleptiques des denrées. L'évaluation d'un traitement repose sur la connaissance de l'identité des produits de réactions (néoformés) et de leur éventuel impact sanitaire.

Le principe d'innocuité édicté au travers des exigences générales de l'article 3 du règlement cadre européen (CE) 1935/2004 précise que « les matériaux sont fabriqués conformément aux bonnes pratiques de fabrication afin que, dans les conditions normales ou prévisibles de leur emploi, ils ne cèdent pas aux denrées alimentaires des constituants en une quantité susceptible a) de présenter un danger pour la santé humaine, ou b) d'entraîner une modification inacceptable de la composition des denrées ou c) d'entraîner une altération des caractères organoleptiques de celles-ci ». La directive 2002/72/CE spécifique « Plastiques » comporte en outre la liste des substances autorisées pour la fabrication de matériaux et d'objets plastiques. Il importe alors que l'ionisation des matériaux fabriqués avec des substances autorisées respecte les mesures spécifiques aux plastiques et le principe d'innocuité.

Cependant, il n'existe actuellement pas de réglementation ni de lignes directrices communautaires relatives à l'effet des traitements ionisants des matériaux plastiques sur leur innocuité. En France, ils sont réglementés par l'arrêté du 12 août 1986¹. Cette réglementation différencie les traitements aux doses inférieures ou égales à 10 kGy de ceux aux doses supérieures à 10 kGy.

Les entreprises qui fabriquent ou importent des matériaux ou objets destinés à être traités par rayonnements ionisants à des doses supérieures à 10 kGy², quelles que soient les applications,

¹ Arrêté du 12 août 1986 relatif au « traitement par rayonnements ionisants des matériaux et objets mis ou destinés à être mis au contact des denrées, produits et boissons destinées à l'alimentation ».

² Matériaux ou objets ayant subi ou devant subir l'action d'une des sources des rayonnements ci-après énumérés : soit un rayonnement gamma émis par le cobalt 60 ou le césium 137, soit des électrons accélérés d'une énergie inférieure ou égale à 10 MeV, soit des rayons X d'énergie inférieure ou égale à 5 MeV.

doivent adresser une demande d'autorisation à la direction générale de la concurrence, de la consommation et de la répression des fraudes (DGCCRF). Cette demande est soumise à l'avis de l'Afssa qui évalue les risques correspondants³.

Les matériaux ou objets en plastiques ionisés à des doses inférieures ou égales à 10 kGy font l'objet d'une déclaration mais pas de demande d'autorisation à la DGCCRF. Ils ne sont donc pas évalués par l'Afssa.

2. Question posée

L'objectif est de déterminer si l'ionisation aux doses inférieures ou égales à 10 kGy modifie l'innocuité des plastiques, en particulier s'il y a migration de substances formées spécifiquement sous l'action des rayonnements ionisants.

3. Méthode

Une revue bibliographique a été menée sur la nature des matériaux plastiques ionisés, les doses, les objectifs de l'ionisation et les éléments qui suggèrent et/ou démontrent la formation de substances néoformées spécifiques à ces traitements.

L'interrogation de deux bases de données informatisées (medline et FSTA Food Science and Technology Abstracts) a permis de sélectionner sur la période 1990-2005 une vingtaine d'articles scientifiques.

Tous ne traitent pas spécifiquement de l'ionisation des matériaux plastiques à des doses inférieures à 10 kGy mais tous ont été analysés. En effet, comparer les répercussions des traitements aux doses supérieures et inférieures à 10 kGy permet de mieux comprendre l'effet des conditions de traitements sur les produits de dégradation du polymère et des adjuvants du matériau.

4. Evaluation de l'effet des rayonnements ionisants aux doses inférieures à 10 kGy sur la formation de nouvelles substances (substances néoformées)

Considérant l'intérêt technologique que représente la décontamination microbienne par irradiation aux doses inférieures ou égales à 10 kGy des matériaux destinés au contact alimentaire

Les traitements physiques par rayonnements ionisants sont une alternative à l'utilisation d'agents chimiques désinfectants susceptibles d'être à l'origine de contamination chimique des produits finis.

Considérant l'utilisation actuelle de l'ionisation aux doses inférieures ou égales à 10 kGy pour décontaminer des matériaux destinés au contact alimentaire

Depuis 1986, trente cinq notifications d'irradiation de matériaux à des doses inférieures ou égales à 10 kGy par des rayonnements β ou γ ont été recensées par la DGCCRF pour prévenir le développement de moisissures/levures et pour décontaminer des matériaux. Cette tendance s'est accélérée récemment puisque quinze notifications de ce type ont été enregistrées depuis 2000.

³ Pour aider les pétitionnaires à formuler des demandes d'autorisation, l'Afssa a publié le 31 mai 2001 des lignes directrices pour la constitution des dossiers d'évaluation des risques sanitaires. Ces lignes directrices ont été actualisées le 6 février 2006. Elles incluent dans l'étude de l'inertie du matériau l'étude des produits de dégradation éventuels générés par le traitement ionisant.

Considérant l'effet des rayonnements ionisants sur la matière organique aux doses inférieures ou égales à 10 kGy

Alors que quelques études montrent la formation de néoformés dans les matériaux, un plus grand nombre sont disponibles sur les aliments. L'irradiation aux doses inférieures ou égales à 10 kGy permet de prolonger la durée de vie des produits alimentaires et de réduire le taux de micro-organismes⁴. Les cibles microbiologiques visées dépendent de la dose d'ionisation. L'ionisation à moins de 1 kGy permet notamment de désinsectiser et d'éliminer les ectoparasites, et au delà de 10 kGy de stériliser la denrée (Afssa : Avis du 16 mars 2001, rapport 2007). Ces effets sont dus à des réactions chimiques radicalaires.

Les produits de réactions peuvent être macromoléculaires ou de faible masse molaire. Ainsi, l'ionisation à la dose de 5 kGy d'aliments gras conduit à la formation d'alcènes volatils issus de la fraction lipidique à des concentrations de l'ordre de 20 mg/kg d'aliment (M. Biedermann *et al.*, 1992). Plus récemment, le rapport de l'Afssa du 11 juillet 2007 relatif à la revue des données récentes sur l'ionisation des denrées alimentaires fait également état de produits de réactions d'ionisation de protéines, de lipides, de dégradation de vitamines.

L'ensemble de ces considérations montre que des produits de réactions sont susceptibles de se former dans les matériaux même à des doses inférieures ou égales à 10 kGy.

Considérant l'état des connaissances sur l'effet de l'ionisation des matériaux plastiques particulièrement sur la formation de néoformés

Dans les matériaux, deux types de migrants potentiels peuvent être générés par l'ionisation : des produits de dégradation du polymère ou ceux des adjuvants technologiques. Les conditions d'ionisation telles que le type de rayonnement, la dose absorbée, la présence ou non d'oxygène, le débit de dose jouent un rôle important dans la formation de ces migrants potentiels.

Sur ces aspects, la bibliographie est hétérogène, les matériaux, les sources, les doses ne sont pas toujours comparables. S'il est largement décrit dans la littérature que l'ionisation aux doses inférieures ou égales à 10 kGy n'influence pas ou peu les propriétés mécaniques des matériaux plastiques, en revanche très peu de travaux sont consacrés à l'incidence de tels traitements sur la compatibilité contenant/contenu.

Produits de dégradation du polymère

Lorsqu'ils sont exposés à l'ionisation, des matériaux de nature différente ne se comportent pas de la même manière (Panagiotis *et al.*, 1999). La présence de groupements aromatiques confère généralement une meilleure stabilité chimique du polymère (poly(éthylène téréphtalate [PET], polystyrène [PS]) tandis que les groupements halogénés ont l'effet inverse (poly(chlorure de vinyle) [PVC]), les polyoléfines ayant un comportement intermédiaire.

La majeure partie des réactions de dégradation des polyoléfines, s'effectue à partir des hydroperoxydes. Les réactions de rupture de chaînes s'accompagnent de la formation de composés volatils que l'on peut regrouper en 5 familles chimiques (Buchala *et al.*, 1993 part 2 ; Riganakos *et al.*, 1998 ; Komolprasert *et al.*, 2001 ; Sadler *et al.*, 2001) : les hydrocarbures légers de C3 à C13, les cétones de C4 à C9, les aldéhydes de C2 à C5, les alcools, les acides carboxyliques de C2 à C5. Ces composés volatils sont susceptibles de migrer dans les aliments et d'altérer leurs propriétés organoleptiques (cas des acides carboxyliques et des aldéhydes pour le polyéthylène basse densité ionisé).

Le nombre et la nature des composés volatils varient selon la nature et la composition du matériau ainsi que des conditions d'ionisation. Ainsi, à dose égale de 25 kGy, Sadler *et al.* ont montré que le faible débit de dose des rayonnements γ (quelques dizaines de kGy/h) favorise la dégradation oxydative alors que le fort débit de dose des rayonnements β (quelques millions de kGy/h) favorise les terminaisons par recombinaison (Sadler *et al.*, 2001). Il n'y a aucune raison qu'il en soit autrement aux doses inférieures ou égales à 10 kGy.

⁴ L'ionisation peut être utilisée pour réduire le taux de micro-organismes dans les herbes, les aromates, la viande, le poisson ou prévenir la germination des pommes de terre, désinfecter les grains, fruits séchés, légumes ou noix, etc. (Rapport de la Commission sur le traitement des denrées alimentaires par ionisation pour l'année 2004, (2006/C 230/08), Journal officiel de l'Union européenne du 23 septembre 2006, http://ec.europa.eu/food/food/biosafety/irradiation/index_en.htm).

Produits de dégradation des adjuvants du matériau

Le comportement des stabilisants des matériaux comme les antioxydants a été étudié en priorité (Bourges *et al.*, 1993 ; Buchala *et al.*, 1993 part 1 ; Marqué *et al.*, 1998 ; Panagiotis *et al.*, 1999 ; Krzymien *et al.*, 2001). Les produits de décomposition des irganox 1010 et 1076 d'un polypropylène ionisé γ à 10 kGy (Buchala *et al.*, 1993 part 1) sont formés par rupture des radicaux en position ortho et para de la fonction OH. Un composé de type benzoquinone (2,6-ditert.butyl - 1,4-benzoquinone) a également été identifié dans des polyoléfinés stabilisés par l'irganox 1010. Le 2,4-ditert.butylphénol et le 1,3-ditert.butylbenzène, produits de réactions de forme oxydée de l'irgafos 168, ont été observés dans des films de polypropylène en proportions variables selon la dose appliquée (1 à 25 kGy) et le mode d'exposition.

Migration

La bibliographie étudiée n'a pas permis d'identifier de données sur la migration de produits néoformés suite à des irradiations inférieures ou égales à 10 kGy. Cependant, les études à des doses utilisées pour le traitements de réticulation des plastiques (50-80 kGy par exemple) montrent que les traitements ionisants sont susceptibles de modifier fortement les propriétés physiques des matériaux par réticulation ou au contraire par rupture de chaînes. Particulièrement dans ce dernier cas, les produits de réactions risquent de migrer.

5. Conclusions

Le traitement des matériaux plastiques par les rayonnements ionisants génère des radicaux à la surface et dans la masse des matériaux. Ces radicaux, selon la dose et le débit de dose, peuvent ensuite entraîner des séries de réactions (réticulation, oxydation, rupture de chaînes, fonctionnalisation, *etc.*) conduisant à l'apparition de produits de dégradation des polymères ou de leurs adjuvants technologiques. Certains de ces produits de réactions ou de décomposition dits « néoformés » et spécifiques de l'ionisation peuvent migrer dans les produits emballés et, même en très faible quantité, induire des modifications de la denrée.

Au travers de la littérature, l'Afssa n'a pu réunir d'éléments sur la nature et le niveau de migration des substances néoformées, qui permettent d'évaluer de manière rigoureuse l'effet de l'irradiation aux doses inférieures ou égales à 10 kGy sur des matériaux ou objets plastiques destinés contact alimentaire et ainsi de s'assurer de leur innocuité. Les substances potentiellement néoformées lors des traitements ionisants aux doses inférieures ou égales à 10 kGy ne sont pas prises en compte par la législation.

Il est donc indispensable de s'assurer que l'ionisation d'un matériau plastique même aux doses inférieures ou égales à 10 kGy n'entraîne pas des modifications susceptibles d'altérer la sécurité et la qualité de l'aliment au contact.

6. Recommandations

Des **travaux de recherche** devraient explorer de manière systématique les produits formés spécifiquement par l'ionisation des matériaux plastiques. Les conditions d'ionisation telles que le type de rayonnement, la dose absorbée, la présence ou non d'oxygène, le débit de dose devraient également être considérées dans la formation de ces migrants potentiels. De telles études, qui devraient explorer des produits similaires à ceux actuellement sur le marché devraient évidemment tenir compte de celles déjà réalisées. Une évaluation globale des risques liés à la formation de produits de réactions de l'ionisation des plastiques pourrait être envisagée selon les données disponibles.

Dans cette attente, l'Afssa recommande que **les matériaux ionisés aux doses inférieures ou égales à 10 kGy soient évalués** préalablement à leur mise sur le marché. L'évaluation sera menée autant de temps que nécessaire pour s'assurer de l'innocuité des matériaux ionisés.

Les dossiers devront être constitués selon les lignes directrices pour l'évaluation des risques sanitaires liés à l'emploi de matériaux plastiques traités par rayonnements ionisants et destinés au contact de denrées alimentaires actualisées par l'Afssa le 6 février 2006.

Les matériaux déjà sur le marché et ayant suivi la procédure d'enregistrement devraient également être évalués.

Mots clés

Ionisation, matériaux plastiques, contact alimentaire, doses inférieures ou égales à 10 kGy, néoformés, évaluation.

Références bibliographiques

Afssa, (2001). Avis du 16 mars 2001 concernant le projet de décret relatif à l'ionisation des denrées destinées à l'alimentation humaine ou animale et transposant dans le droit national les directives 1999/2/CE et 1999/3/CE. Bulletin officiel de l'Afssa, N°1, 96-99.

Afssa, (2007). Rapport sur la revue des données récentes relatives à l'ionisation des denrées destinées à l'alimentation humaine. <http://www.afssa.fr/Ftp/Afssa/42171-42176.pdf>.

F. Bourges, G. Bureau and B. Pascat, (1993). Effects of electron beam irradiation on the migration of antioxidants and their degradation products from commercial polypropylene into food simulating liquids. *Food additives and contaminants*, 10, 4, 443-452.

R. Buchalla, C. Schüttler and K. Werner Bögl, (1993). Effects of ionizing Radiation on Plastic Food Packaging Materials : A review. Part 1. Chemical and Physical Changes. *Journal of Food Protection*, 56, 11, 991-997.

R. Buchalla, C. Schüttler and K. Werner Bögl, (1993). Effects of ionizing Radiation on Plastic Food Packaging Materials : A review. Part 2. Global migration, Sensory changes and the Fate of Additives. *Journal of Food Protection*, 56, 11, 998-1005.

M. Biedermann, K. Grob, D. Fröhlich and W. Meier, (1992). On-line coupled liquid chromatography-gas chromatography (LC-GC) and LC-LC-GC for detecting irradiation of fat-containing foods. *Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 195, 409-416.

D. Marqué, A. Feigenbaum, D. Dainelli and A. M. Riquet, (1998). Safety evaluation of an ionized multilayer plastic film used for vacuum cooking and meat preservation. *Food additives and contaminants*, 15, 7, 831-841.

V. Komolprasert, T.P. McNeal, A. Agrawal, C. Adhikari and D.W. Thayer, (2001). Volatile and non-volatile compounds in irradiated semi-rigid crystalline poly(ethylene terephthalate) polymers. *Food additives and contaminants*, 18, 1, 89-101.

M. E. Krzymien, D. J. Carlsson, L. Deschênes and M. Mercier, (2001). Analyses of volatile transformation products from additives in g irradiated polyethylene packaging. *Food additives and contaminants*, 18, 8, 739-749.

GD. Panagiotis, R. Frantz and W. Frank, (1999). The effects of g irradiation on compositional changes in plastic packaging films. *Packaging Technology and Science*, 12, 119-130.

KA Riganokos, WD. Koller, DAE Ehlermann and B. Bauer, (1998). Effects of ionizing radiation on properties of monolayer and multilayer flexible food packaging materials. *Radiation Physics and Chemistry*, 54, 527-540.

G. Sadler, W. Chappas and DE. Pierce, (2001). Evaluation of e-beam and X-ray treatment on the chemistry and safety of polymers used with pre-packaged irradiated foods : a review. *Food additives and contaminants*, 18, 6, 475-501.