

boron	ca
5	
B	
10.811	12
aluminum	sil
13	1
	20
	20
	germ
	3

# Metal in Food

Et forskningsprojekt om forurening af fødevarer med metaller under produktion

chromium	manganese	iron	cobalt	nickel	copper	zinc	gallium	germ
24	25	26	27	28	29	30	31	32
Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge
51.996	54.939	55.915	58.932	59.692	63.546	65.39	69.722	72.62
tungsten	rhenium	osmium	iridium	platinum	gold	mercury	thallium	le
74	75	76	77	78	79	80	81	82
W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	P
183.84	186.21	190.23	192.22	195.08	196.97	200.59	204.38	207.2
seaborgium	bohrium	hassium	meitnerium	ununnilium	unununium	ununbium	ununo	ununo
106	107	108	109	110	111	112	113	114
Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub	Uuo	Uo
[266]	[264]	[269]	[268]	[271]	[272]	[277]	[278]	[279]

neodymium	promethium	samarium	euroium	gadolinium	terbium	dysprosium	holmium	erb
60	61	62	63	64	65	66	67	68
Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
144.24	[145]	150.36	151.96	157.25	158.93	162.50	164.93	167.27
uranium	neptunium	plutonium	americium	curium	berkelium	californium	einsteinium	fer
92	93	94	95	96	97	98	99	100
U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm
238.03	[237]	[241]	[243]	[247]	[247]	[251]	[252]	[253]



# Metal in Food

Et forskningsprojekt om forurening af fødevarer med metaller under produktion

*Supplerende materiale til DVD-film af samme navn*

L.R. Hilbert, P. Møller, M.S. Jellesen, MEK DTU  
E.H. Larsen, J.J. Sloth, Fødevareinstituttet, DTU  
L.K. Poulsen, H.J. Schnoor, Allergiklinikken, Rigshospitalet  
2008

---

Rapporten kan downloades fra <http://www.metalinfood.org/>



# Indholdsfortegnelse

1	Indledning .....	5
1.1	Baggrund .....	5
1.2	Formål .....	5
1.3	Projektresumé fra slutrapport .....	6
1.3.1	Abstract from the final project report .....	7
1.4	Uddrag fra filmen "MetalinFood" .....	8
2	Projektgruppens anbefalinger .....	10
2.1	Industri .....	10
2.2	Myndigheder .....	12
2.3	Forbrugere .....	13
3	Baggrund for industriundersøgelse .....	15
3.1	Sundhed, allergi og acceptabelt indtag .....	15
3.2	Metaller og legeringer til kontakt med fødevarer: gældende regler og ansvar .....	16
3.2.1	Reglerne .....	16
3.2.2	Ansvar og vejledning .....	16
3.2.3	Kontrol, herunder egenkontrol .....	17
3.3	Analyse af metal i fødevarer .....	18
3.3.1	Teknisk udførsel - metalanalyse .....	19
4	Resultat af industri screening .....	20
4.1	Råvarer .....	21
4.2	Simple blandeprocesser med beskeden risiko for metalafgivelse .....	22
4.3	Produktioner med flere produktstrømme eller recirkulation .....	24
4.4	Slidende processer .....	24
4.5	Anvendte materialer .....	26
5	Laboratorieundersøgelser og materialeudvikling .....	27
5.1	Tribokorrosion .....	27
5.2	Test .....	28
5.3	Materialeudvikling .....	29
5.3.1	Nikkelafgivelse ved hudkontakt .....	30
5.3.2	Erosionsbestandig overflade .....	30
5.3.3	Materialevalg til kødforarbejdning .....	31
5.3.4	Rivning .....	31
5.4	Hygiejniske effekter af metalafgivelse .....	32
6	Bilag I Resumé af industrirapporter .....	35
6.1	Chocolate milk .....	35
6.2	Yoghurt .....	35
6.3	Tomato soup .....	36
6.4	Canned meat .....	36
6.5	Minced beef meat .....	37
6.6	Apple juice .....	37
6.7	Ice-cream .....	38
6.8	Cheese curd .....	38
6.9	Soya base .....	39
6.10	Ketchup .....	39
6.11	Mustard .....	40
6.12	Snack pellets .....	41
6.13	Emulsifiers .....	42
6.14	Oversigt over analyserede prøvetyper .....	42
7	Bilag II Metaller og toxikologi .....	46
8	Publikationsliste .....	53

# **1 Indledning**

”Metalafgivelse ved slid og korrosion under fødevareproduktion” (MetalinFood) er et dansk forskningsprojekt gennemført i perioden 2003 til 2007 med støtte fra Ministeriet for Fødevarer, Landbrug og Fiskeri under forskningsprogrammet: Fødevareteknologi, - sikkerhed og kvalitet. Forskningen skal skabe viden, som kan anvendes til udvikling af nye redskaber, så producenterne kan fremstille sikre og sunde fødevarer med høj spisekvalitet og høj teknologisk kvalitet. For at dække fagområderne metaller, fødevarer og helbred består projektgruppen af de to DTU institutter Institut for Produktion og Ledelse og Fødevareinstituttet samt Allergiklinikken fra Rigshospitalet. En række danske og udenlandske udstyrsproducenter og fødevarevirksomheder samt interesseorganisationer har yderligere bidraget til projektets relevans og praktiske gennemførelse.

Denne rapport samler de vigtigste erkendelser fra projektet og en række anbefalinger, der kan anvendes som guideline for industri og myndigheder. Rapporten indeholder ligeledes en række kapitler og bilag, der uddyber visse detaljer i arbejdet, og som derved kan anvendes som videre inspiration. Projektets samlede publikationsliste er gengivet som bilag, og der henvises til denne for specifikke data. Rapporten suppleres med informationsfilmen ” MetalinFood, et forskningsprojekt om forurening af fødevarer med metaller under produktion”.

## **1.1 Baggrund**

Industriel fødevareproduktion foregår i højtudviklet procesudstyr, der primært er fremstillet af rustfrit stål samt andre metalliske materialer, plast og gummi. De enkelte procestrin kan være karakteriseret ved f.eks. høj mekanisk belastning eller forøget temperatur. Udstyret har en begrænset levetid p.g.a. slid og korrosion, som dels fører til at udstyret ikke fungerer efter hensigten (f.eks. en slidt kniv i en hakker) og som dels giver overflader, der er sværere at rengøre og derved udgør en hygiejneffringelse. Det metal, der afgives ved slid og korrosion fra udstyret, vil kunne overføres til de producerede fødevarer, og kunne derved udgøre en helbredsrisiko for forbrugerne. Fødevarer indeholder naturligt metaller, men der er ikke tidligere foretaget undersøgelser af, hvorvidt enkelte procestrin i produktionen er en yderligere kilde til metal. Tidligere studier har generelt fokuseret på langtidseffekter, som f.eks. opbevaring i konservesdåser. Lovgivningen angiver idag ikke grænseværdier for de metaller, der anvendes i konstruktionsmaterialer, men angiver at fødevarer generelt ikke må forurennes under produktion. I det enkelte tilfælde skal der derfor foretages en vurdering af helbredseffekten af en egenlig forurening.

## **1.2 Formål**

Målet med dette projekt er således at identificere kilder til metalforurening fra rustfri stål udstyr under fødevareproduktion, at analysere effekten af denne forurening på specielt allergikere, samt at finde løsninger til dette problem. For at vurdere helbredseffekten er det nødvendigt at kende metalindholdet i bearbejdede fødevarer, og vurdere hvorledes disse niveauer vil påvirke dels almindelige forbrugere og dels allergikere med f.eks. nikkelallergi. Ved bedre materialevalg og udvikling af mere slidbestandige overflader kan fødevarekvaliteten forbedres og metalafgivelsen reduceres. Dette vil på sigt være

økonomisk attraktivt for industrien, idet der opnås bedre produkter samt længere levetid af udstyret. Ved teknologiske løsninger kan der således opnås sikrere produkter af høj kvalitet.

### 1.3 Projektresumé fra slutrapport

I projektet er fødevarer eller processer undersøgt, hvor risiko for metalafgivelse vurderes til at være forøget. Denne risiko er bl.a. baseret på litteratur, interviews af de industrielle aktører samt projektgruppens erfaringer. Der er udviklet egnede fødevareanalyseteknikker til meget inhomogene prøvetyper og til håndtering af partikelforurenede prøver baseret på DRC-ICP-MS. Med udgangspunkt i de industrielt anvendte materialer er der analyseret for jern, chrom, nikkel, molybdæn, men også mangan, kobolt og wolfram, da særligt de slidbestandige belægninger sjældent er fremstillet af rustfrit stål.

Udvikling af slid- og korrosionstest til materialeudvikling (block-on-ring, jet slurry, let gnubbende slid kombineret med elektrokemiske målinger) har været et større indsatsområde i projektet. Laboratorie- og industrielle undersøgelser er gennemført for at undersøge specifikke kombinationer af metaller, processer og fødevarer. De industrielle systemer er simuleret og studier af nedbrydningsmekanismer gennemført for at optimere korrosions- og slidegenskaberne. Anbefalinger til fremtidige materialer til kødforarbejdning er således udarbejdet. Effekter af metalafgivelse på hygiejne er også studeret såsom positive og negative effekter på biofilmdannelse og vanskeligheder ved effektiv rengøring/desinfektion uden at nedbryde materialerne.

Industriundersøgelser har omfattet 14 forskellige produkter (dåsefars, emulgator (to typer), hakket oksekød, iscremedessert, kakaomælk, ketchup, ost, sennep, snacks, sojamælk, tomatsuppe, youghurt, og æblejuice) i hvilke, der er udtaget prøver af råvarer og slutprodukt samt ved forskellige trin i produktionen. Produkterne er valgt ved et kompromis mellem den indledende risikovurdering og hvilke virksomheder, som i praksis ville deltagte. Prøverne er analyseret og data sammenholdt med viden om normalværdier, toxikologi og allergi, materialevalg, produktionsproces og virksomhedernes erfaringer.

I henhold til projektets formål er en række kilder til metalforurening identificeret. Metal som ioner og partikler afgives under produktion fra udstyr af f.eks. rustfrit stål, hærdet rustfrit stål, slidbestandige legeringer, pulvermaterialer og belægninger. I aggressivt miljø, under mekanisk hård belastning, ved recirkulerede produkter og ved fejlhåndtering af udstyr er risikoen for metalafgivelse større. For nogle materialer er rengøringsproceduren så uhensigtsmæssig, at overfladerne kan være rustne inden produktion.

Betydningen af den målte metalforurening er evalueret. I storproduktioner er forurening med de målte metaller heldigvis generelt lille og trods den udbredte brug af rustfrit stål er nikkelafgivelse ikke et problem. Således er der ikke fundet eksempler, der giver anledning til helbredsmæssige problemer for forbrugerne. Undersøgelserne påviste dog en række områder, hvor der er plads til forbedring. Kemisk aggressive produkter og meget forarbejdede produkter med mange ingredienser udgør en større risiko, bl.a. fordi råvarer har vist sig ofte at indeholde metal som forurening. Derudover vil nedbrudte overflader give kortere levetid af udstyr, ringere rengørighed og øget risiko for overførsel af partikler. Omfanget af partikelforurening og vanskelighederne med at detektere denne er overraskende, og helbredseffekten af meget små partikler kendes i dag ikke.

For at løse problemet med forurening af fødevarer og opnå længere levetid af udstyret skal der være opmærksomhed på problematikken. Dernæst skal detaljeret viden om

produktionssystemet bruges sammen med erfaringerne hos fødevareproducenter, udstyrts-, materiale- og råvarelevandører. Der skal tænkes i helheden fra jord til bord. Både ny og kendt viden om materialer skal i spil, og test for fødevarekontakt-materialer, som tager hensyn til de relevante mekanismer og bedst muligt simulerer produktionen, skal bruges. Teknisk og økonomisk må det afvejes om nyt materiale, en overfladebehandling eller designændringer er den bedste løsning i et givet tilfælde. Partikelforurening bør have fokus og skal detekteres, så f.eks. forurenede krydderier ikke ødelægger et produkt. Kontrolmålinger af metalafgivelse kan evt. indføres i virksomhederne.

### **1.3.1 Abstract from the final project report**

In this project, food products or processes, where the risk of metal release is expected to increased, have been investigated. The initial risk evaluation was based on literature, interviews with industrial parties, and the experiences of the project group. Applicable food analysis techniques for very inhomogenous food samples and for handling samples contaminated with particles have been developed based on DRC-ICP-MS. With reference to the industrially used materials, analysis has been made for iron, chromium, nickel, and molybdenum, but also including manganese, cobalt and tungsten, as especially the wear resistant coatings rarely are made of stainless steel.

Development of wear- and corrosion tests for material engineering (block-on-ring, jet slurry, mild rubbing wear, all combined with electrochemical measurements) has been a major activity. Laboratory and industrial/field investigations have been conducted to examine specific combinations of metals, processes and food products. To optimise the corrosion and wear properties, industrial systems have been simulated and studies of degradation mechanisms conducted. Recommendations for future materials for meat processing have been developed. Effects of metal release on hygiene has also been studied e.g. the enhancement or reduction of biofilm formation and difficulties of effective cleaning/disinfection without material degradation.

The industry survey included 14 different products (canned meat, emulsifiers (two types), minced beef meat, ice-cream, chocolate milk, ketchup, cheese, mustard, snack pellets, soya base, tomato soup, youghurt, and apple juice) of which samples of ingredients and end products have been taken, as well as samples at different intermediate steps in the production. The choise of products is a compromise between the products identified in the initial risk evaluation and which companies that were actually willing to participate. Samples have been analysed and data evaluated taking into account normal values, toxicology and allergy, material selection, production process, and the experiences of the companies involved.

In accordance with the objective of the project, a number of sources for metal contamination have been identified. Metal as ions and particles are released during production from equipment of e.g. stainless steel, hardened stainless steel, wear resistant alloys, powder materials and coatings. The risk of metal release is increased in aggressive media, under mechanically hard treatment, in recirculated products and during misuse of equipment. The cleaning procedure is for some materials so unsuitable that the surfaces may be covered with rust before production starts.

The effect of the measured metal contamination has been evaluated. Generally, contamination with the metals measured is luckily diluted to being small in the large tonnages of product, and in spite of the wide use of stainless steel there is no problem with release of nickel. Thus, no examples have been found, which should give rise to direct health problems for the consumers. The investigations however point out a number of areas, where improvements can be made. Chemically aggressive products and

very processed products with many ingredients have a larger risk, because i.e. the raw products/ingredients often are contaminated with metal. Furthermore degraded surfaces will lead to a shorter life time of the equipment, lower cleanability, and increased risk of transfer of particles. Contamination with particles is surprisingly often occurring, but this release is very difficult to detect. The health effect of oral intake of very small particles is not known today.

Awareness on this issue is necessary to solve both the problem of food product contamination and to obtain longer lifetime of the processing equipment. Secondly, detailed knowledge on the production system must be combined with the experiences of the food and equipment producers, as well as the materials and raw product suppliers. Both present and new knowledge on materials must be applied, and tests of food contact materials incorporating the relevant mechanisms and simulating the production in the best possible way must be utilised. Technically and financially it must be evaluated, if a new material, a surface treatment, or design change, is the best solution in a given situation. Focus must be given to the release of particles and detection of this made possible, so e.g. contaminated spices will not reduce the quality of a product. Measurements of metal release may be incorporated in the control of the companies.

## 1.4 Uddrag fra filmen "MetalinFood"

*"MetalinFood" filmen - Et forskningsprojekt om afgivelse af metal fra procesudstyr til fødevarer, produceret i 2007, IPL, DTU, 28 minutter.*

Som forbrugere vil vi have sunde fødevarer af høj kvalitet produceret effektivt og billigt. Det stiller krav til at procesudstyret er designet fornuftigt og at de bedste materialer er valgt. Materialevalget er ikke simpelt, for det skal dels sikre en passende levetid af udstyret, en passende og konkurrencedygtig pris og minimum af forurening af fødevaren. Det meste procesudstyr er fremstillet af rustfrit stål som typisk indeholder metallerne jern, chrom, nikkel, og molybdæn. Derudover anvendes til specielle dele legeringer som f.eks. hårdmetal, der kan indeholde kobolt og wolfram. Disse metaller kan ved slid og korrosion blive en forurening i fødevaren.

Risikoen for metalafsmidning til fødevarer under produktion har vi arbejdet med i projektet MetalinFood, der er et dansk forskningsprojekt gennemført i perioden 2003 til 2007 med støtte fra Ministeriet for Fødevarer, Landbrug og Fiskeri. I forskningsprogrammet: Fødevareteknologi, - sikkerhed og kvalitet er formålet, at vi i fremtiden skånsomt og fleksibelt kan producere fødevarer af høj kvalitet. Forskningen skal skabe viden, som kan anvendes til udvikling af nye redskaber, så producenterne kan fremstille sikre og sunde fødevarer med høj spisekvalitet og høj teknologisk kvalitet. Det er vigtigt at samle fødevareproducenter, udstyrsproducenter, myndigheder og forskere om i fælles-skab at skabe udvikling til gavn for Danmark. For at dække fagområderne metaller, fødevarer og helbred består projektgruppen af de to DTU institutter Institut for Produktion og Ledelse og Fødevareinstituttet samt Allergiklinikken fra Rigshospitalet. En række danske og udenlandske virksomheder samt interesseorganisationer har yderligere bidraget til projektets relevans og praktiske gennemførelse.



Hvorfor er det så i den sammenhæng vigtigt med materialeudvikling? Vi ved at produkter der er sure og salte som f.eks. juice og sennep kan være meget aggressive overfor metaller over længere tids kontakt eller ved høj temperatur. Dette kan give en for kort levetid af udstyret og udgøre en utilsigtet kilde til metalforurening med særligt jern, nikkel og krom i fødevarer. Derudover vil en nedbrudt overflade ofte være sværere at rengøre og dermed føre til dårligere hygiejne og risiko for mikrobiologisk vækst. I virksomheder opfattes slid og korrasjon på procesudstyret typisk som en del af vedligeholdelsen. Så ved reparation og nyindkøb vælges ofte det samme materiale uden at årsagen findes og uden at overveje om der findes en bedre løsning. For at undersøge materialers mekaniske og korrasionsmæssige egenskaber i rør, pumper og andet procesudstyr er der på DTU udviklet forsøgsopstillinger. I disse kan man med meget velkontrollerede parametre som eksempelvis miljø, tryk, flow og temperatur simulere de betingelser, som procesudstyr udsættes for.

Projektet Metalinfood har derfor haft to hovedmål. Det ene har været at undersøge hvor stort problemet med metalforurening egentlig er i industrien, og det andet mål at forbedre materialevalget. Ved at forstå betydningen af den kemi og de procesforhold, som maskinidele vil blive utsat for, så kan maskinbyggeren vælge de rigtige legeringer og overfladebehandlinger fra starten. Vi skal kende materialernes begrænsninger bedre, hvorfor det er nødvendigt med troværdige laboratorietest og erfaringer fra brug i udvalgte virksomheder. Og betydningen af styring af processer som f.eks. opstart og indkøring af maskineri skal belyses.

For at undersøge om metalforurening forekommer, har vi valgt at screene en række fødevareprodukter i danske eller udenlandske produktioner. Når en fødevare er i kontakt med metal er der en risiko for afsmitning, så hvor skal man starte med at lede? Nogle fødevarer er korrosive, d.v.s. aggressive overfor metaller, så der kan kontakten være nok til at metallet angribes. En række produktionsprocesser foregår med stor mekanisk belastning, f.eks. hakning, spraytørring, extrudering – så dør vil slid kunne øge metalafgivelsen. Et risikoområde for nikkelallergikere er forurening af fødevarer, der indgår i en normal kost og naturligt har et lille metalindhold, så de forventes at kunne tåle dem. For fødevarer, der naturligt indeholder meget metal som kaffe, vil det i øvrigt være meget svært at måle en forøgelse af metalindholdet under produktion.

Der er i projektet målt på forarbejdningen af 14 forskellige produkter, der dækker bredt fra mælkeprodukter, sovs, færdigretter, kødprodukter, juice og ingredienser som protein og tilsætningsstoffer. For nikkelallergikere er den gode nyhed at nikkelafgivelsen i de undersøgte processer er meget lille. Det generelle billede er, at der kun er en lille afsmitning af metal i forhold til tonnage af slutprodukt. Dvs. at selvom udstyret korroderer, er mængden af produkt i de undersøgte industrier så stor, at metalforøgelsen næsten ikke er målbar. Men når vi i dette projekt måler imellem de forskellige procestrin, kan vi dog finde delprocesser, hvor der sker metalafgivelse, selvom det i det færdige produkt ikke altid er målbart. Yderligere har det vist sig, at der i restprodukt, som recirkuleres i processerne, tydeligvis er risiko for opkoncentrering af metal.

Et andet vigtigt udbytte af undersøgelsen er at partikler afgives ved de slidende processer. Det bliver derved tilfældigt om man som forbruger netop får dåsen med eller uden partiklen i, og derved er der en stor variation i forureningsgraden af produktet. Vi ved i dag ikke om der er fare forbundet med indtag af meget små partikler i

nanostørrelse, men større partikler vil typisk enten fanges af magneter i produktionen eller passere igennem tarmsystemet uden væsentlig risiko. Vi har ved denne screening også fundet, at mange af de råvarer, som virksomhederne indkøber, har overraskende stort metalindhold, som ikke kan være naturligt. Det gælder f.eks. krydderier, som indeholder bl.a. kobolt og wolfram, der kun kan skyldes afsmitning fra hårde legeringer. Tørre og koncentrerede råvarer kan derved give metalforurening i et produkt, hvor procesudstyret ellers er perfekt fungerende. Så virksomhederne bør som kunde stille krav til kvaliteten af indkøbte råvarer. Det kan overordnet konkluderes, at der sker metalafgivelse under visse produktioner, men i de undersøgte slutprodukter er der ingen helbredsrisiko.

## 2 Projektgruppens anbefalinger

Fødevarer må ikke forurenes under produktion. Dette gælder, uanset at der i projektet ikke er fundet fødevarer, der kan give helbredsmæssige problemer, eller at der ikke er fastsat grænseværdier for indhold af konstruktionsmetallerne i produkt. Kontaktmaterialerne bør generelt ikke overføres til produktet. Virksomhedernes motivation for at overholde dette er dels at producere sikre produkter af god kvalitet og økonomisk at vinde ved længere levetid af udstyr og et mere intelligent produktionsapparat. Projektet kan således afsluttes med en række anbefalinger til industrien, myndighederne og forbrugerne.

### 2.1 Industri

#### *Opmærksomhed og dialog*

Industrien, d.v.s. både fødevare- og udstyrsproducenter, bør tænke i helheder, hvis lavere metalafgivelse og længere levetid af udstyr skal opnås. Det er nødvendigt at se på hele produktionslinien inkl. råvarer (fra jord til bord), at kende produktionssystemets detaljer såsom materialer, kemi, mekanisk belastning, rengøring, reparationer og levetid. I mange tilfælde kan forbedringer opnås ved at bruge de erfaringer, der allerede er internt, at kræve dialog med leverandører af udstyr og råvarer, og at viden om materialer tænkes ind i processen. Man behøver ikke acceptere at dele slides og udskiftes jævnligt, men i stedet overveje om denne proces kunne løses bedre, eller med brug af andre materialer. Innovation og opmærksomhed på problematikken kan ændre billedet, som f.eks. brugen af hærdet plast til sennepsproduktion i stedet for metalliske materialer, sikring af kødhakkere så endelig tilspænding ikke kan ske, før der er kød til at smøre imellem kniv og hulskive eller fremstilling af kartoffelpulver baseret på vask, damp og tryk i stedet for knive, der skærer i sand og rå kartofler.

#### *Hvor er der forøget risiko?*

Risikoen for større metalafgivelse og især partikelafgivelse er forhøjet i meget forarbejdede produkter med mange ingredienser, kemisk aggressive produkter (sure, salte, proteinrige), recirkulerede produkter, under fejlagtig håndtering af udstyr og i mange pulverprodukter, som er hårdt mekanisk håndteret. I nogle tilfælde er en væsentlig kilde til forurening end ikke selv produktionsudstyret, men ingredienser som krydderier eller kartoffelpulver, der må være produceret under uhensigtsmæssige forhold andetsteds. Til disse råvarer skal virksomheder stille krav.

### ***Materialer og mekanismer***

Den væsentligste forudsætning for bedre materialevalg er at forstå de nedbrydningsmekanismer, der styrer levetiden af udstyret. I procesudstyr, der er utsat for ganske aggressivt miljø, men kun svag mekanisk belastning, er austenittisk rustfrit stål i mange tilfælde et rigtig godt valg, der også kan rengøres fornuftigt. Ved meget slidende processer kan hårde og slidstærke materialer være en god løsning, men det er væsentligt at forstå hvilken type slid, der foregår, for at materialet kan designes korrekt. Hvis der er risiko for kombineret korrosion og slid, kan der i mange tilfælde med fordel anvendes overfladebehandling i stedet for ændring af basis materiale. Hærdning af rustfrit stål med en passende dybde og bæreevne uden at ødelægge korrosionsbestandighed har et vældig stort industrielt potentiale. DLC belægninger ovenpå forskellige hærdninger (nitrering) af rustfrit stål har vist sig i laboratoriet, at give gode resultater under kombineret erosion og korrosion. Andre løsninger er belægning med hårde lag som f.eks. stellite, eller skift til slidbestandige pulvermetaller (f.eks. vanadiumholdig legeringer) med lav friktion. Sidstnævnte har dog ofte en ringere korrosionsbestandighed end f.eks. austenittisk rustfrit stål, hvorfor denne faktor skal vurderes i den aktuelle situation. En ofte overset parameter er effekten af galvanisk kobling mellem rustfri dele og mindre ædle materialer. Korrosionshastigheden kan forøges markant på sidstnævnte, hvis der er god elektrisk kontakt og ionledning (væske) mellem delene. Miljøer med lavt vandindhold, mekanisk belastning og høje temperaturer vil normalt ikke blive tolket som mere slidende end korrosive, men eksempler er også her fundet på at man skal passe på med at tro, at man kender mekanismen, før situationen er blevet studeret i detaljer.

### ***Bedre materialetest***

Der findes desværre ikke noget super-materiale som passer til alle situationer. Der bør derfor bruges bedre test for fødevarekontakt-materialer, som tager hensyn til slid og korrosion i kombination, samt simulerer processituningen så godt som muligt. Dette forhold gælder også for plastmaterialer. Projektet har afdækket at man ikke bare baserer på korrosions- eller slidegenskaber kan forudsige hvordan et materiale vil opføre sig i en given kombination af miljø og belastning, samt hvor vanskeligt det er at simulere procesforhold (inkl. effekt af kobling med andre metaller) korrekt. Udover at anvende forbedrede test i reelle miljøer, bør bedre mekanisme-forståelse kombineret med felttest fortsat prioriteres. Denne opgave kan ikke løses af den enkelte fødevareproducent, men der bør være fokus på om materialevalget i en given situation fungerer, og hvilke test materialeleverandør eller udstyrleverandørs har udført. Det er også nødvendigt at undersøge eventuelle helbredsmæssige problemer med de ”nye” materialer, der indføres, f.eks. kobolt, diamantbelægninger og vanadium. Kendte materialer kan dog også være en væsentlig kilde til metalforurening, hvis f.eks. procesforholdene forandres.

### ***Hygiejniske effekter af metal afgivelse***

Ud fra et hygiejniske synspunkt bør slidte, ridsede og hullede overflader undgås, da rengøring og desinfektion bliver vanskeligere og biofilm derved lettere kan udvikles. Rengøring og desinfektion skal optimeres med henblik på materialer og det miljø, som materialet har været i. Rust på lavt legerede materialer som anvendes f.eks. til kødhakkere kan forekomme under rengøring og bør fjernes inden brug eller undgås ved en god rengøringsprocedure. Rengøringsmidler kan også initiere korrosion på rustfrit stål, men særligt hvis det på forhånd er gjort sårbart f.eks. ved slid, fastsiddende smuds eller forkert behandling.

Anvendeligheden af specifik metalafgivelse til bekæmpelse af biofilm og bakterier er vurderet i relation til fødevareindustri. Overfladerne virker efter hensigten, men de væsentligste vanskeligheder ved implementering er utilsigtet forurening af selve fødevaren med metalioner, bekymring for sølvresistens og vanskeligheder ved CIP rengøring af denne type overflader. Mere forskning er nødvendig før disse værktøjer kan tages i brug.



## 2.2 Myndigheder

### *Opmærksomhed*

Med dette projekt er der sat fokus på en overset problematik – og det vil være ønskværdigt at myndighederne fremover viser opmærksomhed på den materialemæssige tilstand af udstyr. Dette gælder f.eks. omkring rengøring, hvor slidte og korroderede overflader er kendt som en hygiejnerisiko, men nu også bør være en påmindelse om, at ”noget” er sket undervejs, og at hvis dette materialetab er voldsomt, så kan det have en effekt på produktets sammensætning. Ligeledes er større materialetab ikke noget man bare skal acceptere, for det kan håndteres og der findes bedre løsninger, hvis virksomhederne vil.

### *Kontrol eller vejledning*

Måling af metalafgivelse under normaldrift er en mulighed, der kunne indarbejdes i myndighedernes kontrol. Der er udviklet analyseprocedurer så inhomogene produkter kan håndteres, og screening af enkelte procestrin er muligt. Fraværet af grænseværdier er på mange måder fornuftigt og logisk, men bliver en usikkerhedsfaktor, der enten får virksomhederne til at overse problemet, eller til at frygte hvad de måtte finde med en analyse. Særlig opmærksomhed kunne dog rettes mod de produkter/processer som indebærer en forøget risiko.

### *Materialetest og eller godkendelser*

Myndighederne bør spille en aktiv rolle i at få defineret bedre test og eventuelt reelle godkendelsesprocedurer for materialer. Det er væsentligt at fremhæve, at industrien ikke kun bruger rustfrit stål, men at der er mange materialekombinationer i spil. Industrien finder ikke meget hjælp i lovgivning og vejledninger, når det gælder de metalliske materialer, men er langt hen af vejen henvist til selv at udvikle test, f.eks. for de kombinerede slid- og korrosionsegenskaber, som har vist sig relevante i denne industri. Det gældende cirkulære vedr. test af plastmaterialer definerer 4 fødevaresimulatorer til denne migrationstest, men en god test, der kombinerer slid og miljø for plastmaterialer,

kunne også være på sin plads for denne materialegruppe. Denne test overser desuden fuldstændig risikoen for afgivelse af stoffer i plast til tørre fødevarer.

### ***Partikelforurening og tørre råvarer er en udfordring***

Der er fundet adskillige eksempler på partikelforurening, som enten sker p.g.a. slidende processer eller findes i råvarer, der formodentlig har været gennem en slidende proces. Disse partikler er i dag meget vanskelige at detektere ved stikprøver og analyser, og vil næppe detekteres af metaldetektorer eller fuldtalligt fanges af magneter, grundet deres beskedne størrelse. Her bør myndighederne og forskere gå foran i en vurdering af disse nanopartiklers eventuelle helbredsmæssige konsekvens, samt i udvikling af bedre metoder til kontrol og analyse. For tørre fødevarer er der i projektet bl.a. anvendt mikroskopi til stikprøveundersøgelse af råvarer, som kan afdække sammensætning, form og mængde. Industrien kan anvende magnetsystemer til at få indsigt i hvilke metalliske partikler, der findes i deres produktstrøm, og anvende denne viden konstruktivt.

Hygiejniske design er et begreb, som giver fokus på produktionsforholdene for letfordærvelige produkter. Desværre er der ikke en særlig stor opmærksomhed på hygiejniske design ved produktion af tørre fødevarer som f.eks. kakaopulver, hvor der ikke er vækst af bakterier, da bønnerne tørres, men derimod er voldsom forurening med hårdmetal (Co og W) efter formalingen af kakaobønner. Wolframindholdet går fra 5 til 1600 µg/kg. Det er ikke giftigt for forbrugere, men uæstetisk. Ligeledes må siges om forurening af kartoffelpulver med afslidte jernpartikler.

### ***Nano-partikler***

Risici ved indtag af nano- og mikropartikler bør undersøges nærmere, særligt når nye materialer og overfladebehandlinger indføres i industrien, og myndighederne skal have en holdning til hvorledes det kontrolleres om en overflade er god nok.

## **2.3 Forbrugere**

### ***Ingen panik***

Baseret på disse stikprøveundersøgelser er produkterne generelt sikre og af god kvalitet. Der er ikke nogen helbredsrisiko forbundet med at indtage de undersøgte produkter. En del af forklaringen er bl.a. at der er tale om store produktioner, så afgivelsen fordeles over mange tons produkt. Undersøgelsen er baseret på frivillig deltagelse af virksomhederne, så det kan dog ikke afgøres, at adgang til andre produktioner kunne have afdækket problemer.

### ***Risiko ved meget forarbejdede produkter***

Det vurderes i projektet at risikoen for større metalafgivelse og især partikelafgivelse er forhøjet i meget forarbejdede produkter med mange ingredienser, kemisk aggressive produkter, recirkulerede produkter, under fejlagtig håndtering af udstyr og i mange pulverprodukter. Der er dog eksempler på meget velfungerede produktioner, såsom forbruger kan man ikke umiddelbart gennemskue problematikken.

### ***Allergi***

Budskabet til nikkelsensibiliserede personer er, at de ikke er utsat for en forøget risiko p.g.a. produktionsprocesserne. De skal forholde sig til de eksisterende vejledninger og undgå de naturligt meget nikkelholdige produkter, men den største risiko fra udstyr er formodentlig at finde i den private husholdning. Undersøgelsen har afdækket bred

anvendelse af legeringer indeholdende metaller som wolfram og kobolt. Disse metaller vurderes som relativt ufarlige, men koboltallergi ved hudkontakt er begyndt at forekomme i befolkningen i takt med stigende brug af nye materialer som f.eks. stellite (kobolt - chrom legering), hvorfor der bør være opmærksomhed på om kobolt ved oralt indtag også kan fremkalde allergi hos nogle forbrugere.



### ***Nano-partikler***

Fra forbrugernes side bør der stilles krav om at risici ved indtag af nano- og mikropartikler undersøges nærmere, særligt når nye materialer og overfladebehandlinger indføres i industrien.

### **3 Baggrund for industriundersøgelse**

#### **3.1 Sundhed, allergi og acceptabelt indtag**

I den sundhedsmæssige vurdering af metalafgivelse fra produktionsudstyr i fødevareindustrien har projektet især koncentreret sig om nikkel. Inhalation af nikkel-salte er vist at kunne forårsage cancer, hvilket har været et problem i nikkelindustrien, men for indtag af nikkel via føden er de kendte helbredseffekter koncentreret omkring overfølsomhedsreaktioner. Nikkel indgår i enzymer i planter og bakterier, men er ikke vist at have en funktion i den menneskelige organisme og der er ingen anbefalinger af at vores daglige kost bør indeholde nikkel.

Overfølsomhedsreaktioner overfor fødevarer kan optræde i mange sammenhænge. Reaktionerne er oftest udløst af proteinerne i føden, som genkendes af allergi-antistoffer, IgE, og hører som sådan til blandt de såkaldte atopiske allergiske sygdomme astma og høfeber. Der findes imidlertid også en anden allergitype, hvor patienterne primært reagerer på lavmolekylære stoffer som f.eks. substanser fra parfume og metallerne nikkel og chrom. Den dominerende sygdomsmekanisme for denne allergi er udløsning af det såkaldte allergiske kontakt eksem via direkte kontakt med nikkelholdige genstande, som f.eks. smykker eller knapper, men for en lille del af de nikkel-allergiske patienter kan hudsymptomerne også udløses ved indtagelse af nikkel via føden.

Der er ikke fuldt overblik over hvilke personer blandt nikkelallergikerne, som er i en speciel risikogruppe for fødevarereaktioner, ligesom der kun er en begrænset viden om hvilke doser der skal til for at udløse reaktioner. Der er gennemført en række kliniske studier, hvor der er anvendt doser fra 0,3 mg op til 10 mg, og for de høje af disse doser ses ganske mange blandt nikkelallergikerne der reagerer efter indtag. Dette tyder på at der er en væsentlig dosis-respons sammenhæng, men at man ved doser svarende til et normalt kost-indtag (< 0,3 mg, sjældent overskridende 1 mg) kun kan forvente et begrænset antal reaktioner. For de mest følsomme nikkel-allergiske patienter er det ved en omhyggelig kost-planlægning muligt at reducere nikkel-indtaget væsentligt, således at symptomer forårsaget af nikkel i føden kan holdes på et minimum.

I en nylig udkommet rapport fra det europæiske fødevare sikkerheds agentur, konkluderer man at data vedrørende dosis-respons i forbindelse med nikkeloverfølsomhed ikke er tilstrækkelige til at fastsætte grænseværdier for nikkel i fødevarer (1). Fra FAO/WHO eksisterer en maksimal værdi for mineralvand på 0,02 mg/L, mens der fra den amerikanske miljøstyrelse EPA ligger en RfD (Reference dose) på 0.02 mg pr. kg legemsvægt pr. dag for opløselige nikkelsalte (2).

Yderligere vurdering af metallerne jern, chrom, nikkel, molybdæn, men også mangan, kobolt og wolfram er givet i Bilag II.

1) [http://www.efsa.eu.int/science/nda/nda\\_opinions/792/opinion\\_ul\\_nickel1.pdf](http://www.efsa.eu.int/science/nda/nda_opinions/792/opinion_ul_nickel1.pdf)

2) <http://www.epa.gov/iris/subst/0271.htm>

## **3.2 Metaller og legeringer til kontakt med fødevarer: gældende regler og ansvar**

Metaller og legeringer bruges hovedsageligt i procesudstyr, containere og køkkengrej som knive og gryder. Desuden bruges metaller bl.a. i dåser, trykfarver, som katalysatorer og til folier til indpakning. Der findes mange legeringer og de består af blandinger af minimum to eller flere metaller.

Formålet med dette notat er at give et overblik over gældende regler vedrørende afsmitning af metaller fra materialer og genstande beregnet til kontakt med fødevarer. Formålet er desuden at resumere, hvem der har ansvaret for at metalgenstandene overholder gældende regler. Sigtet med de gældende regler er at forhindre eventuelle sundhedsmæssige problemer, der måtte være forbundet med genstandenes brug samt problemer med afgivelse af smag, farvning og lugt mv. til fødevarerne, der kommer i kontakt.

Den eventuelle miljømæssige skadevirkning (støj, arbejdsskader m.v.) samt problemer vedrørende bakteriel vækst er ikke omfattet af disse regler.

### **3.2.1 Reglerne**

I forbindelse med afsmitning af metaller fra materialer og genstande er følgende regler af speciel interesse:

- Europaparlamentets og Rådets forordning nr. 1935/2004 af 27. oktober 2004 om materialer og genstande bestemt til kontakt med fødevarer [Forordning 1935/2004](#)
- Kommissionens forordning nr. 2023/2006 af 22. december 2006 om god fremstillingsmæssig praksis for materialer og genstande bestemt til kontakt med fødevarer [Forordning 2023/2006](#) (træder i kraft 1. august 2008)

Principperne bag artikel 3 i Forordning 1935/2004 er, at materialer og genstande skal fremstilles i overensstemmelse med god fremstillingspraksis og ikke må afgive bestanddele til fødevarer i mængder, der kan frembyde fare for menneskers sundhed, forårsage uacceptabel ændring af fødevarernes sammensætning eller forårsage en forringelse af fødevarernes organoleptiske egenskaber. Det fastsættes desuden i artikel 17, at materialernes og genstandenes sporbarhed skal sikres i alle led for at lette kontrol, tilbagekaldelse af mangelfulde produkter, forbrugeroplysning og placering af ansvar. Forordning 2023/2006 sigter mod, at materialer og genstande er fremstillet ved hjælp af hensigtsmæssige af materialer og processer samt at virksomheden, der producerer eller importerer disse materialer og genstande - har etableret et kvalitets- og dokumentstyringssystem.

### **3.2.2 Ansvar og vejledning**

Såvel producenter og importører af materialer og genstande som producenter og importører af fødevarer har ansvaret for, at de materialer eller genstande, de sælger eller benytter, overholder lovgivningen. Virksomhederne skal have egenkontroldokumentation for de materialer og genstande, de fremstiller, importerer og/eller anvender. Man

kan straffes, hvis man ikke foretager det nødvendige for at sikre, at produktet overholder reglerne om materialer og genstande.

Der er imidlertid hjælp at hente via Fødevarestyrelsens hjemmeside [www.fvst.dk](http://www.fvst.dk), hvor der bl.a. er oversigt over gældende regler og vejledninger, herunder er omtales metaller og legeringer i afsnit VIII i Vejledning nr. 12114 af 2001 om materialer og genstande bestemt til at komme i berøring med fødevarer [Vejledning 12114](#). Europarådet har desuden udarbejdet en omfattende vejledning ”Guidelines on metals and alloys used as food contact materials”, der angiver gode råd vedrørende brug for en række metaller i kontakt med fødevarer [Europarådets guidelines](#)

### 3.2.3 Kontrol, herunder egenkontrol

Der findes ikke en forhåndsgodkendelsesordning for materialer og genstande beregnet til at komme i kontakt med fødevarer i Danmark. For indholdet af metaller i fødevarer findes der i forureningsbekendtgørelsen grænseværdier for bly, cadmium, kviksølv og tin. Disse grænseværdier er gældende, uanset om kilden til metalindholdet er afsmitning fra materialer og genstande eller om dette var tilstede i fødevaren inden en afsmitning fandt sted.

For selve afsmitningen af metaller fra materialer og genstande findes der kun grænseværdier for bly og cadmium fra keramik og emaljerede genstande samt glasvarer. Fund af problematiske indhold af metaller skal vurderes efter Fødevarelovens §7. På nuværende tidspunkt er der imidlertid ikke fastsat specifikke regler for kontrolmetoder for afgivelse af metaller fra andre materialer og genstande. Generelt bør sådanne metoder udformes så de modsvarer den påvirkning der i praksis finder sted ved brug af metalgenstanden. Der skal herunder tages hensyn til bl.a. faktorer som surhedsgrad, kemisk påvirkning, korrosion, slid eller kombinationer heraf.

Fødevarevirksomheder skal i henhold til fødevarelovgivningen have egenkontrol se [Vejledning 12114](#). Af egenkontrolprogrammet skal det fremgå, hvordan virksomheden vil sikre, at materialer og genstande, der benyttes i virksomheden, overholder de danske regler, herunder ikke giver anledning til sundhedsrisiko. En del af egenkontrollen kan udføres ved, at der i forbindelse med ordreafgivelse kræves dokumentation fra leverandøren af materialet. Dokumentationen kan f.eks. være overensstemmelseserklæringer. En del af egenkontrollen kan også udføres ved at foretage analyser af materialets indhold eller afsmitning, som verifikation på, at papirdokumentationen lever op til det den lover, eller at producerede produkter overholder specifikke krav. Fødevarestyrelsen har udarbejdet checklister til egenkontrollen, som omfatter minimumskrav. Rapporten med cheklister findes via [www.fvst.dk](http://www.fvst.dk).

Den ansvarlige virksomheds vurdering af om materialer eller genstande er egnet til kontakt med fødevarer bør som hovedregel tage udgangspunkt i tilgængelige vurderinger fra EU's European Food Standards Agency, EFSA. På EFSA's hjemmeside kan man finde konkrete vurderinger af materialer og genstande [EFSA Opinions](#).

Nogle materialer eller stoffer er imidlertid ikke vurderet af EU's eksperter. Her kan man eventuelt støtte sig til vurderinger og lovgivning fra andre lande, f.eks. BgVV i Tyskland og FDA, USA. Generelt skal man være opmærksom på, at der kan være bestemmelser eller vurderinger, der er af så gammel dato, at de ikke længere er i overensstemmelse med de kriterier, som lægges til grund i dag. Når man støtter sig til andre landes

bestemmelser, kan man derfor ikke gøre det ukritisk. I USA er lovgivningen om materialer og genstande til fødevarekontakt administreret af FDA. Nærmere information om amerikansk lovgivning kan findes på [FDA regler](#). Hvis et materiale er accepteret til anvendelsesformålet i den tyske eller den amerikanske lovgivning, vil det normalt også kunne accepteres i Europa, herunder i Danmark.

### 3.3 Analyse af metal i fødevarer

En analysemetode til bestemmelse af metallerne Chrom (Cr), Jern (Fe), Mangan (Mn), Nikkel (Ni), Cobalt (Co), Molybdæn (Mo) og Wolfram (W) blev udviklet og valideret på Fødevareinstituttets laboratorier. Metoden baserer sig på brug af mikrobølgeassisteret oplukning af fødevareprøven i koncentreret salpetersyre efterfulgt af måling af metalindholdet med Induktivt Koblet Plasma Massespektrometri (ICP-MS) udstyret med en kollisions/reaktionscelle (CRC). I den oprindelige plan var det tiltænkt at anvende isotopfortyndingsteknik til kvantificering af metalindholdet i prøverne. Indledende forsøg med tilsatte partikler til fødevareprøver viste imidlertid, at fødevareprøvernes iboende inhomogenitet var så stor, at den høje præcision, som kan opnås med isotopfortyndingsteknikken ikke vil komme til sin ret. Det blev i stedet valgt at udvikle en metode som baserer sig på ekstern kalibrering med tilsat intern standard (Rhodium (Rh) og Gallium (Ga)) til både kalibreringsstandarder og prøver. Selve homogeniseringen af fødevareprøven foregår under brug af udstyr af titan-knive og plast-beholdere for at undgå afsmitning af metaller til prøven i denne del af analyseproceduren. Det skal bemærkes at måleusikkerheden er 8-10 % for koncentrationer, der er minimum 10 gange større end detektionsgrænsen for det metal. For værdier under dette, er usikkerheden væsentlig større.

Tabel 1. Detektionsgrænse og måleusikkerhed for de analyserede metaller i fødevareprøver ved ICP-MS.

	Detektionsgrænse		Måleusikkerhed
		µg/kg	%
<b>Chrom</b>	<b>Cr</b>	<b>5</b>	<b>8,9</b>
<b>Jern</b>	<b>Fe</b>	<b>30</b>	<b>8,6</b>
<b>Mangan</b>	<b>Mn</b>	<b>5</b>	<b>8,9</b>
<b>Cobalt</b>	<b>Co</b>	<b>2</b>	<b>7,5</b>
<b>Nikkel</b>	<b>Ni</b>	<b>10</b>	<b>10,4</b>
<b>Molybdæn</b>	<b>Mo</b>	<b>2</b>	<b>8,1</b>
<b>Wolfram</b>	<b>W</b>	<b>1</b>	<b>9,8</b>

Der er desuden gennemført modelforsøg for afsmitning af partikler til de fødevarer. Forsøgene benyttede en kontrolleret tilblanding af partikler på 5, 20 og 150 µm i diameter og resultaterne viste at det er muligt at udtagte fødevarer, med indhold af de to mindste partikelstørrelser med en repeterbarhed på under 10 % RSD, mens den største partikelstørrelse gav en langt større og uacceptabel usikkerhed. Konklusionen er, at fine partikler (<20 µm) afslidt fra maskindeler kan udtages repræsentativt, hvorimod grovere partikler kan give problemer.

Yderligere er der gennemført undersøgelser af muligheden for oprensning af metalliske partikler fra større mængder hakket svinekød (0,5 kg). Dette blev foretaget med henblik på at identificere form, størrelse og sammensætning på eventuelle partikler afslidt under

provokeret opstart (fejlhåndtering) af en kødhakker. I disse forsøg blev enzymatiske metoder anvendt til at nedbryde lipider, proteiner og RNA til små organiske molekyler, således at der opnås en opløsning af det hakkede kød, hvorfed små metalliske partikler kan separeres vha centrifugering. Undersøgelserne blev grundet ressourcemandel ikke ført til ende, men der forefindes en procedure for den enzymatiske oprænsning.

### **3.3.1 Teknisk udførsel - metalanalyse**

The analysis was performed at the National Food Institute, which is accredited according to ISO17025 by the Danish accreditation body DANAK.

#### ***Sample preparation and analysis:***

After arrival to the laboratory the samples were stored in cold environment prior to analysis. A representative sub sample (0.4 – 2.0 g) was digested in a Multiwave microwave oven using 4 mL nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ) and a quartz vessel. The metal content was subsequently determined by Inductive Coupled Plasma Mass spectrometry (ICPMS) equipped with a collision/ reaction cell (CRC) using an external calibration curve and internal standardisation ( $^{69}\text{Ga}$  and  $^{103}\text{Rh}$ ).

#### **Microwave digestion:**

Microwave oven: Multiwave (Anton Paar, Austria)

Microwave oven program:

Step	Time (min)	Effect (W)
1	5	100
2	5	600
3	10	1000

Maximum pressure: 70 bar.

Maximum temperature obtained was 170-180°C.

#### **Analysis by ICP-MS:**

Instrument settings

Instrument		Agilent 7500ce (Agilent Technologies)
RF power	W	1500
Carrier gas flow	L min <sup>-1</sup>	1,2
Make up gas flow	L min <sup>-1</sup>	0
Plasma gas flow	L min <sup>-1</sup>	15
Nebuliser		Concentric micro-flow
Spray chamber		Water cooled double pass
Spray chamber temp	°C	2
Interface cones		Platinum
Extraction lens voltage	V	1-3

### **Analytical quality assurance:**

In order to assess the analytical quality the following measures were taken. Each analytical series comprised typically:

- min. 1 blank
- certified reference material to assess analytical accuracy
- duplicate analysis of typically 2-4 samples to assess analytical precision
- 10-15 samples
- Calibration solutions on at least four concentration levels
- Internal standard was added to all samples and standard solutions in order to correct for instrumental drift.

The following table contains the limits of detection (LODs) in addition to the estimated measurement uncertainties for the seven analytes. Please note that the measurement uncertainty is only valid for samples with a concentration of at least 10 times the LOD. At lower concentrations the uncertainty increases and at LOD level it is close to 100%. All results should be given as result +/- expanded uncertainty with a coverage factor of 2 corresponding to a 95% confidence interval, *i.e.* as an example: Manganese: result: 100 µg/kg should be given as  $100 \pm 2 \cdot 8.9\% \cdot 100 \text{ } \mu\text{g/kg} = 100 \pm 18 \text{ } \mu\text{g/kg}$ .

Element	Symbol	Main isotope measured (amu)	LOD* (µg/kg)	Measurement uncertainty, u (%)
Chromium	Cr	52	5	8.9
Iron	Fe	56	30	8.6
Manganese	Mn	55	5	8.9
Cobalt	Co	59	2	7.5
Nickel	Ni	60	10	10.4
Molybdenum	Mo	95	2	8.1
Tungsten	W	184	1	9.8

<sup>1</sup> Limit of detection was calculated from replicate measurement of blank samples as 3 times the standard deviation. A sample intake of 2 gram and dilution of the digested sample to 50 mL were used for the calculation.

<sup>2</sup> The measurement uncertainty (u) was estimated by pooling the standard deviations for replicate analysis of samples with a concentration of at least 10 times the LOD in addition to the standard deviation for the calibration.

## **4 Resultat af industri screening**

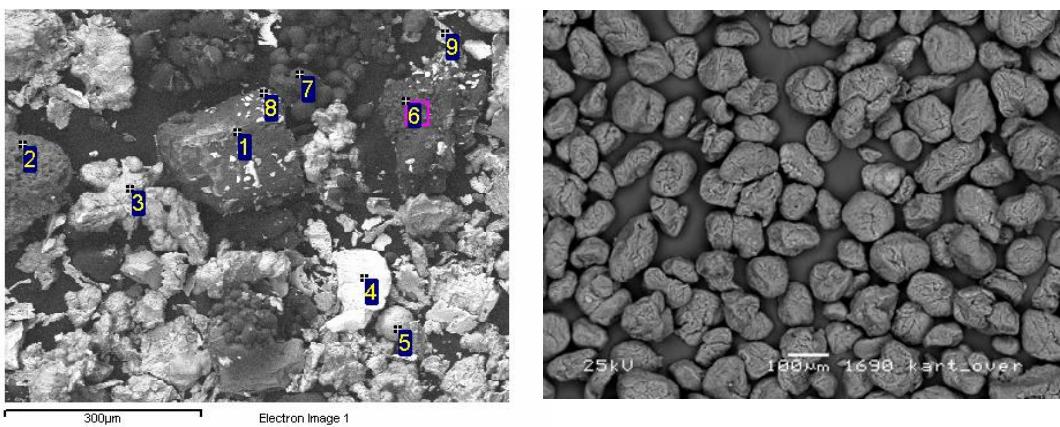
I projektet er der udtaget og analyseret over 120 prøver fra forskellige industrielle procesanlæg ved forskellige trin i produktionen fra råvarer til færdigprodukter (se bilag I). Det har været meget forskelligartede prøvetyper og laboratoriet har således gennem projektet opnået stor erfaring med prøveforberedelse og analyse af disse prøvetyper. De opnåede data er sammenholdt med litteraturdata for tilsvarende prøvetyper i de tilfælde, hvor der har været tilgængelige data. I de fleste tilfælde har litteraturdata dog ikke været tilgængelige, specielt for metallerne wolfram og molybdæn, og projektet har således genereret et stort datagrundlag for de undersøgte metaller i de analyserede prøvetyper. Disse data kan anvendes til sammenligning i fremtidige undersøgelser med de pågældende prøvetyper og indgå i generelle estimeret af metal eksponering via fødevarer

og desuden bidrage i Fødevaremyndighedernes generelle sagsbehandling i spørgsmål om metalindhold i fødevarer.

I bilag 1 er gengivet resumé fra samtlige rapporter. Resultaterne viser i de fleste produkter umiddelbart ingen signifikant forskel mellem udgangsmaterialerne og færdigproduktet, men i visse prøver ses en klar indikation på tilstedeværelsen af metalpartikler sandsynligvis stammende fra mekanisk slid, og i visse produktioner ligeledes indikation af metalafsmítning ved korrosion. Generelt er konklusionen at nikkel ikke er et væsentligt problem, men at afgivelse af jern, chrom eller metalpartikler derimod er stor i nogle produktioner. I de undersøgte systemer afgives generelt ikke større mængder metal, og de målte værdier udgør ikke en helbredsrisiko, bl.a. fordi der er målt på industrielle produktioner med så store tonnager, at en forurening fortyndes. Den mest metalholdige delstrøm er ofte ikke en fødevarer, men f.eks. krydderier.

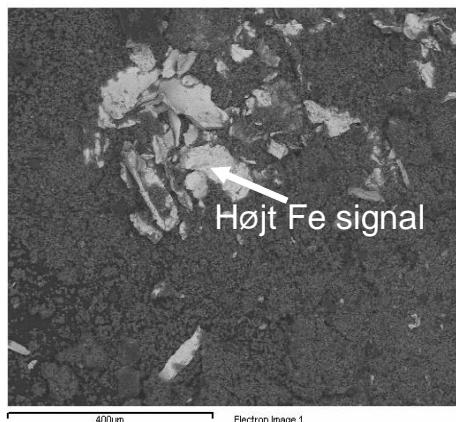
## 4.1 Råvarer

Råvarer, som tørrede pulverprodukter som f.eks. krydderier, kartoffelman og kakaopulver, har i dog visse tilfælde overraskende vist sig at være en væsentlig kilde til metalforurening og bedre kvalitetskontrol kan her mindske problemet. Det er dokumenteret, at højere metalindhold i disse råvarer ikke bare skyldes opkoncentrering, da der er fundet dels indhold af metalliske partikler, og metaller som ikke naturligt forekommer i råvaren. Nedenstående scanning elektron mikroskopi (SEM) billede viser jernpartikler isoleret vha. magneter fra kartoffelpulver, der kan anvendes som råvare i mange forskellige produkter. Udtag af kartoffelpulver fra en anden produktion (og formodentlig en anden råvareleverandør) viste ingen tegn på forurening med metalliske partikler, sandsynligvis fordi fremstilling af kartoffelpulver her foregik med henblik på at undgå slidende processer.



Figur 1. SEM af kartoffelpulver

Billedet t.v. viser resultatet af magnetoprensing af kartoffelpulver – analyserne 3, 4, 5, 8 og 9 viser Fe indhold > 85 %. Billedet t.h. viser et andet kartoffelpulver produkt i hvilket metalliske partikler ikke er fundet.



Figur 2. SEM af krydderiblanding med jern-rige partikler.

Ovenstående billede viser en krydderiblanding forurennet med metalliske partikler. Der er også fundet eksempler på råvarer, der er forurennet med metal på ionform. Dette gælder f.eks. vinsyre, der i principippet slet ikke burde indeholde metal i større mængder, men i 6 forskellige batches af vinsyre er der målt chromindhold fra 150 til 1500 µg/kg. Analyser på f.eks. oregano viser også højt jern signal, men her afslører mikroskopien ingen partikler, hvorfor jernindholdet nok i højere grad skyldes naturligt optag i bladene, eller ultrafine partikler. I det tilfælde handler det ikke om selve processering, men om vækstforhold. Ved fremstilling af isdesserter indeholder råvarerne proteinpulver og skummetmælkpulver også ganske høje metalindhold, men partikler er ikke identificeret. Det kan her ikke afgøres om metalindholdet skyldes en naturlig opkoncentrering eller delvis en metalafgivelse under fremstilling af pulverne.

Det eneste eksempel på en væsentlig nikkelforurening er fundet i forbindelse med produktion af ost. Her sker der ingen forurening under produktion, men i to enkelte prøver (mælk og valle) findes der stor variation mellem analyserne og meget høje nikkelindhold i nogle analyser (fra <10 til 1340 µg/kg Ni). Dette tyder på tilstedeværelse af en nikkelpartikel, som ikke kan stamme fra mejeriet, hvor der ikke er produktberørte overflader af nikkel. Eneste sandsynlige forklaring er en nikkel-pletteret ventil eller hane hos selve mælkeproducenten, som er udført f.eks. ved en uhensigtsmæssig reparation. Normalt vil denne type forurening fjernes ved homogeniseringen.

Magneter monteret i råvare- eller produktstrømme kan fange metalliske partikler (ofte også austenittisk rustfrit stål, der bliver magnetisk ved deformation) i et givet omfang, som afhænger af magnetens styrke, geometri, produktets flow, viskositet og partiklerne størrelse og sammensætning. Det er jo svært at vide, hvad der ikke fanges, men opmærksomhed på magnetens aktuelle fangst kan i hvert fald fortælle om forholdene ændres over tid, om der er dele af f.eks. rustfrit stål slidt af fra ens produktionsudstyr, eller om andre metalliske partikler har fundet sin vej ind i systemet.

## 4.2 Simple blandeprocesser med beskeden risiko for metalafgivelse

Generelt er det fundet at produktioner, der foregår i udstyr af AISI 304 og 316 og som omfatter processer som blanding, pumpning, varmebehandling, homogenisering, tapning af moderat aggressive produkter ikke giver anledning til målbar metalafgivelse p.g.a. korrosion eller slid.

Produktion af UHT behandlet kakaoskummetmælk er et eksempel på en uproblematisk proces med et produkt, der kemisk ikke er aggressivt. Der indgår processer som pumpning, afvejning, varmebehandling og tapning. Sammenholdes analyser og indhold beregnet baseret på opskrift er der ikke tegn på metalafgivelse under produktionen.

Sample	Fe (µg/kg)	Cr (µg/kg)	Mn (µg/kg)	Co (µg/kg)	Ni (µg/kg)	Mo (µg/kg)	W (µg/kg)
Chocolate milk (analysed)	4000	51	640	20	135	43	18
Chocolate milk (recipe)	4463	45	536	18	123	41	21

Tabel 2. Analyse af færdig kakaomælk og beregnet indhold baseret på analyser af råvarer + opskrift.

Det er dog vanskeligt at evaluere ændringer i jernindholdet, da én af råvarerne, kakaopulver, er meget metalrig. Ved at måle på originale kakaobønner og kakaopulver fra samme batch, kan det vises at en andel af metalindholdet i kakaopulver ikke kan være naturlig forekommende, men f.eks. kan skyldes anvendelse af hårdmetal (indeholder wolfram) i fremstillingen af kakaopulveret.

Sample	Fe (µg/kg)	Cr (µg/kg)	Mn (µg/kg)	Co (µg/kg)	Ni (µg/kg)	Mo (µg/kg)	W (µg/kg)
Cocoa beans (homogenised)	117000	1500	25000	340	6200	230	5
Cocoa powder	432000	3200	61000	710	8300	470	1600

Tabel 3. Analyse af hele kakaobønner og kakaopulver fra samme batch. Bønnerne giver ved processen ca. 50 % kakaopulver og 50 % kakaosmør.

Et andet eksempel er fremstilling af ketchup. I den undersøgte produktion omfatter dette en blandeproses, en varmebehandling, afkøling og tapning. Ketchup forventes at være ganske aggressivt, da pH er lav og saltindholdet højt, men laboratorieundersøgelser har vist at rustfrit stål AISI 304 og 316 er ganske korrosionsbestandigt, så længe slidende processer ikke indgår. Det høje sukkerindhold kunne være med til at gøre produktet mindre aggressivt. Analyserne viser ikke klart metalafgivelse, men nikkel og chromindholdet stiger dog en smule undervejs. Undersøgelsen besværliggøres dog af at den koncentrerede tomatpasta og den krydderblanding, der anvendes som råvarer, indeholder meget store mængder jern, hvorfor små ændringer i jernindholdet vil maskeres af usikkerheden. I sådant et tilfælde bør udstyrets indvendige overflader undersøges, hvis processen skal frikendes, og så vil det i øvrigt være relevant at kigge nærmere på fremstillingen af tomatpasta og krydderblanding jævnfør ovenstående afsnit.

Processer som fremstilling af youghurt, tomatsuppe, ost, isdesserter og æblejuice har i undersøgelsen også vist sig at foregå uden særlig metalafgivelse, om end pasteuriseringen af æblejuice med lav pH ved 95°C giver målbar afgivelse af små mængder jern, chrom og nikkel, hvilket indikerer korrasjon af det rustfri stål. Ved fremstilling af iscreme ses også en lille ændring i chromindholdet, der kan skyldes den chrombelagte kølecyylinder.

## **4.3 Produktioner med flere produktstrømme eller recirkulation**

Det er også fundet produktioner, hvor enkelte processtrin fører til f.eks. en væsentlig jernafgivelse, som især ved recirkulation af restprodukt kan opkoncentreres væsentligt. Der er ved produktion af emulgator studeret en proces, hvor produktet er destilleret og derved meget renere mht. metal end råvarerne. I anden emulgatorproces er produktet derimod den rest, der er tilbage efter destillation, og heri samles al metalindhold fra råvarerne og fra metalafgivelse undervejs i processen, hvorfor metalindholdet bliver væsentligt forøget. Yderligere indgår der en delproces med recirkuleret produkt. Metalindholdet i produktet udgør ingen helbredsrisiko, men viser at processen spiller en stor rolle.

I et andet eksempel fra produktion af snacks kan produktrester, der f.eks. er klippet skævt eller på anden måde ikke overholder kvalitetskrav, recirkuleres og formes til nye snack pellets. Genbrug er godt, men her tyder analyserne også på at flere ”ture igennem maskinen” har en øgende effekt på metalindholdet, der dog igen naturligt er højt pga. jernrige råvarer.

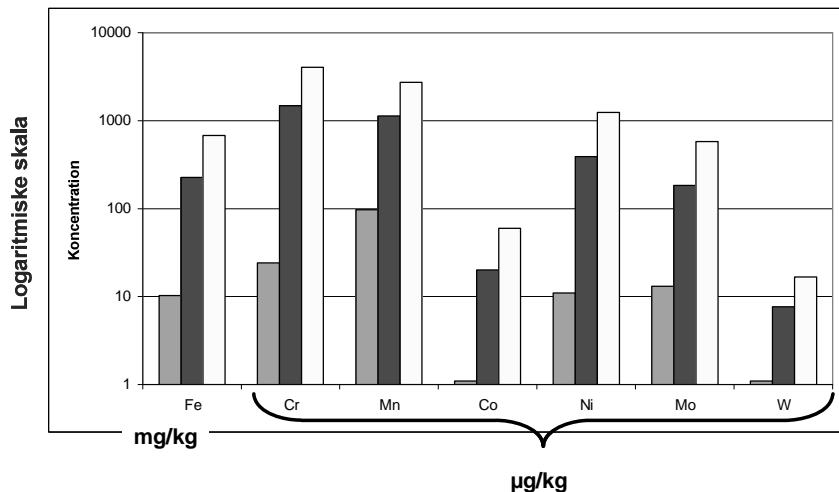
Et nikkelrigt produkt er sojamælk fremstillet af sojabønner, der naturligt indeholder store mængder metal. Den første del af processen omfatter hakning af bønner i varmt vand efterfulgt af en dekanter, i hvilken sojabønnerne skiller i sojavæske og okara (fiberrest). Her antyder analyserne, at der sker en afgivelse af metal fra AISI 304 under hakningen, men at det samlede metalindhold efter dekanter fortrinsvis går med restproduktet (til f.eks. dyrefoder). Væsken/mælken har derefter et lavere metalindhold generelt, undtagen for nikkel.

## **4.4 Slidende processer**

Kødforarbejdning som maskinudbening af kylling eller hakning af kød er mekanisk krævende processer. I sidstnævnte kan der forekomme metal-metal kontakt, hvis der ikke er kød til at smøre mellem knive og hulskive, og slidende partikler som bensplinter eller i visse tilfælde frossent kød kan yderligere øge sliddet. Derudover vil der ved fremstilling af fars til f.eks. pølser, frikadeller eller lign. foregå blande- og hakkeprocesser, hvor der ikke kun indgår kød, men også salt og en række ingredienser, der dels kan øge korrosiviteten og dels være forurennet med partikler. Det er nødvendigt at slibe knive og hulskiver jævnligt, for at de er skarpe, hvilket i sig selv giver en indikation af at noget forsvinder under drift.

I undersøgelsen er hakning af oksekød til 10 og 18 % hakket oksekød undersøgt, og under disse procesforhold sker der ingen målbar metalafgivelse til kødet. I fremstilling af dåsefars af svinekød, hvor der indgår forskellige hakke- og blandeprocesser, sker der heller ikke målbar metalafgivelse, så længe processen køres efter forskrifterne. Men hvis man derimod starter maskinen uden at der er kød/fars tilstede som smøring, så sker der et kraftigt slid og afrivning af metalliske partikler. Figuren nedenfor angiver forskellen på prøvens metalindhold efter en finhakker, der er kørt henholdsvis som normalt, og med den såkaldte provokerede opstart. Overraskende nok stiger også kobolt og wolfram, selvom der i den undersøgte maskine ikke er kendte dele med hårdmetal. En mulig kilde kan således være en uoriginal kniv. Yderligere ses at metalindholdet ikke kun stiger for

de metaller, der indgår i kniv og hulskive (primært jern og krom). Eftersom der også afgives mere nikkel kunne dette f.eks. skyldes at metalliske partikler afrevet fra kniven virker som abrasive slidende partikel på f.eks. det rustfri hus, så rustfrit materiale også afrives.



Figur 3. Analyser fra normal proces i findelshakker (lys grå), og fra provokeret opstart af findelshakker (dobbeltbestemmelser mørkegrå og hvid). Bemærk logaritmisk skala.

Extrudering er en meget anvendt metode til fremstilling af pellets til f.eks. dyrefoder, tørret pasta, snacks etc. Denne proces er mekanisk ganske hård ved udstyret og processen foregår ofte ved høj temperatur og tryk. Ved fremstilling af snack pellets som mellemprodukt til fremstilling af snacks, indeholder den tyktflydende pasta desuden salt og smagsstoffer, der øger aggressiviteten.



Fig. 4. Udsnit af kasseret extrudersnegl fremstillet i X12CrS13: 12 % Cr, 1 % Ni, bal. Fe.

I projektet er overflader af extruder dele undersøgt. Svovlegerede rustfri stål typer er ganske vist let bearbejdelige pga. mangansulfider, men disse rustfri stål har en væsentlig og dokumenteret ringere korrosionsbestandighed. Når sådanne dele endda kobles med bedre rustfri ståltyper øges risikoen for korrosion kun yderligere. Metalafgivelsen under produktion er målbar, og primært jern afgives. Et hårdere og mere slidbestandigt materiale er forsøgt indsat, men den nærmere vurdering og de foreløbige erfaringer med det alternative materiale tyder på, at korrosion spiller en ikke uvæsentlig rolle for levetiden. Så på trods af at temperaturen er så høj, at der ikke er en

egentlig vandig fase, kan materialet nedbrydes ved korrosion. Denne type proces kan ikke simpelt simuleres i laboratoriet, hvorfor erfaringsudveksling med lignende industrier er vigtig, samt undersøgelse af skadesbilledet før ”beviserne” er ødelagt. Dette vanskeliggøres naturligvis når det drejer sig om en fleksibel produktion, hvor udstyret anvendes til mange forskellige typer af produkt og i perioder kører døgnet rundt.

Det var også ventet at erosion og erosionskorrosion ville forekomme i de undersøgte produktioner, som følge af højt lokalt flow eller tilstedeværelse af hårde frø, kerner, sandpartikler eller lignende hårde partikler. Det kan konstateres at dette formodentlig forekommer under fremstillingen af nogle af de undersøgte råvarer (f.eks. tomatpasta), men i de aktuelle produktioner er det ikke en væsentlig kilde til metalafgivelse. Ligeledes kunne det konstateres at f.eks. de frygtede jordbærkerner ikke kan blive et problem ved fremstilling af frugtoghurt, da jordbærsyltetøjet først tilsættes i kartonen og derved ikke skal pumpes rundt. Det har ikke været muligt at få adgang til at foretage undersøgelser på fremstilling af pulverprodukter som f.eks. kartoffelpulver og mælkepulver, men sliddet, der forekommer f.eks. i et atomiseringshjul i et spraytørningsanlæg, må betegnes som erosivt slid. Ligeledes vil håndtering af f.eks. sennepsmasse med frøskaller også kunne forårsage erosivt slid, men i den undersøgte produktion havde man materialemæssigt løst dette problem, som beskrevet nedenfor.

Adhæsivt slid i form af rivning mellem rustfri dele er ikke observeret i de undersøgte produktioner, men beskrevet kort i afsnit 5.3.4.

## 4.5 Anvendte materialer

Der anvendes en bred vifte af metalliske materialer i de undersøgte industrier, hvoraf den væsentligste del er rustfrit stål af forskellige typer (typisk AISI 304 og AISI 316) med varierende korrosionsbestandighed, overfladefinish og slidstyrke. Der er ikke rapporteret om anvendelse af højere legerede rustfri stål typer i undersøgelsen, hverken bedre austenittiske eller duplex legeringer. Glasperleblæste rustfri ståloverflader er også konstateret på fødevarekontaktoverflader på typisk nyt udstyr, men selvom denne overflade slides glat med tiden (=metalafgivelse) er det en uheldig behandling, for glasperleblæsning sænker korrosionsbestandigheden betragtelig og hæmmer rengørlighed.

Ferritiske rustfri ståltyper, der indeholder kul og krom men ikke nikkel, anvendes også, særligt for at opnå en hård overflade. Fordelen er også at disse stål er magnetiske. X12CrS13 (AISI 416) og X6Cr13 (AISI 410S) er således set anvendt til extrudererdele, men begge legeringer er væsentlig ringere korrosionsmæssigt end AISI 304. Især svovlegerede rustfri ståltyper som AISI 410S er valgt, fordi de er let bearbejdelige og derfor gode fra et udstyrsleverandør synspunkt, men denne type rustfri stål er væsentlig ringere korrosionsmæssigt og bør undgås. Hvis materialerne anvendes i processer hvor jernrige råvarer indgår, så er metalafgivelse svært at måle, men når overfladerne er nedbrudte og hullede, så er der altså sket noget undervejs.

Der anvendes slidstærke belægninger som hårdmetal (WC i nikkel eller kobolt matrix), kobolt-krom legeringer (Stellite), lavt legerede sejhærdningsstål (f.eks. 36CrMoNi4) og værktøjstål som f.eks. 80CrV2 og Sverker 21 til slidende processer. Hårdchrom anvendes som belægning på f.eks. kølecylinger, og ofte benyttes nikkel som underlag for disse. Nikkelbelagte overflader anvendes ikke som fødevarekontaktmateriale, men uhensigtsmæssig brug af denne proces som reparation på f.eks. andre dele i

produktionskæden forekommer, og bør frarådes for at undgå at denne praksis ved et uheld anvendes til fødevarekontaktflader.

I den besøgte produktion af sennep anvendes plast, fiberarmeret plast og slangepumper for at håndtere den meget aggressive sure og salte sennepsmasse. Fabrikken havde pga. materialenedbrydning valgt at fjerne rustfri dele. De sidste trin efter afiltning af produktet (modning, homogenisering og tapning) foregik på udstyr af AISI 316. Der var i dette meget jernholdige produkt ikke målbar metalafgivelse ved disse processer. Polymermaterialer er en løsning man skal have i baghovedet, hvis metaller klarer sig ringe, men disse har i høj grad også begrænsninger. Slid og skader på pakningsmaterialer, plastskrabere og teflonbelægninger er også mødt undervejs, men da fokus i dette projekt er på metalafgivelse, er disse forhold ikke yderligere fulgt op. Givet er dog at mekaniske forhold er en parameter, der skal tages i betragtning for polymermaterialer i langt højere grad.

## 5 Laboratorieundersøgelser og materialeudvikling

### 5.1 Tribokorrosion

Tribokorrosion er den synergistiske effekt, der opstår, når overflader udsættes for korrosion under simultan slidpåvirkning. Der har speciel været fokus på cases, hvor metalafgivelsen fra overfladen kan kontaminere omgivelserne med tungmetaller enten som ioner (korrosion) eller som partikler (slid). Denne situation er specielt kritisk i fødevare- og medikoudstyr, men også i situationer hvor metaloverflader er i kontakt med hud eller væv, og hvor uventede allergiske reaktioner efterfølgende kan forekomme. Generelt er højt legerede materialer som f.eks. Stellite® (Cr-Co legering) modstandsdygtig overfor tribokorrosion, men det mest anvendte materiale i fødevareindustrien, rustfrit stål, vil ofte miste dets overlegne korrosionsbestandighed, når det samtidigt udsættes for slid. Det er dog ikke givet at kombineret slid og korrosivt miljø accelererer materialenedbrydningen. Dette afhænger af materialets sammensætning og en række mekaniske og kemiske faktorer der karakteriserer det specifikke tribokemiske system hvor materialet anvendes.

I projektet er forskningen i tribokorrosion foretaget som et ph.d. studie. Ph.d. projektet er multidisciplinært og har af denne årsag haft tætte relationer gennem formaliserede samarbejdsaftaler til Danmarks Fødevareforskning, Rigshospitalets Allergiklinik samt Gentofte Amtssygehus, der er international ledende på nikkel kontaktallergi. Desuden har en række større virksomheder og Nationalbanken bidraget med relevante case studies til det udførte forskningsarbejde. Langt den overvejende internationale forskning på korrosivt slid har indtil nu kun fokuseret på relativ simple laboratorie setups med anvendelse af standard korrosionsmiljøer. I nærværende projekt, har det således været målet at opbygge testudstyret med henblik på at studere korrosivt slid under realistiske forhold ved bl.a. ved at etablere korrosive slidforhold med to indgående metaller i liniekontakt på tribometeropstillinger, partikel erosion i vandige korrosive miljøer samt gennemføre studier af korrosive slidfænomener med hudsimulatorer på udvalgte metaloverflader. I projektet har der været fokus på nikkelafgivelse, da nikkelallergi for længst har sat dagsordenen - ikke alene Danmark, men også i EU.

## 5.2 Test

Der er i projektet designet og opbygget en række testopstillinger for at kunne foretage en hurtig og reproducibel vurdering af materialers tribokorrosionsegenskaber. Disse testsystemer har selvfølgelig visse begrænsninger, hvis man sammenligner dem med de præcise procesforhold og produktionsflow i industriel skala, men de giver dog en mulighed for at teste og sammenligne forskellige materialer og overfladebehandlinger under veldefinerede forhold. Tribokorrosionsudstyret inkluderer muligheden for at overvåge/kontrollere et materiales elektrokemiske opførsel under belastning med slid. Dette giver en række nyttige oplysninger vedrørende korrosionsmæssige overfladeegenskaber. Det er f.eks. vigtigt at erkende om et metal depassiverer under belastning ved specifikke slidforhold, at følge hvorledes en galvanisk kobling af materialer påvirker resultaterne under slid, og yderligere kan eventuelle andre effekter af sliddet, som påvirker de elektrokemiske egenskaber, undersøges.

En block-on-ring (B-o-R) test opstilling er blevet modifieret til at studere materialer under glidende slid, som man f.eks. vil kunne finde i en kødhakker. Materialer til kødhakning skal være slidbestandige, da mekanisk belastning som glidende slid kontakt (metal mod metal) kan forekomme og mulige abrasive partikler (bensplinter eller slidpartikler) kan være tilstede. Det høje flow af kød i industrielle hakkere kan ikke simuleres på laboratoriebasis, men forsøgene må anvendes til at give et indblik i mekanisme og synergieffekter ved nedbrydning af forskellige materialekombinationer under kombineret korrosion (miljø) og slid. Et vanadium beriget stål er således blevet foreslægt til procesudstyr og testes nu i fuldskalaforsøg i kødforarbejdningsindustrien. Undersøgelser med B-o-R tribokorrosionsopstillingen er udført med både hakket svinekød og i en vandig fødevare simulant sammensat til at simulere pH og og chloridindhold i hakket kød. Undersøgelsen dokumenterede, at hvis materialer testes i simplificerede fødevaresimulanter kan der opnås helt anderledes resultater end i den rigtige specifikke fødevare, så udbyttet af migration tests svarende til European Commission Directive 85/572/EEC kan være spild af tid eller helt i værste fald helt misvisende.

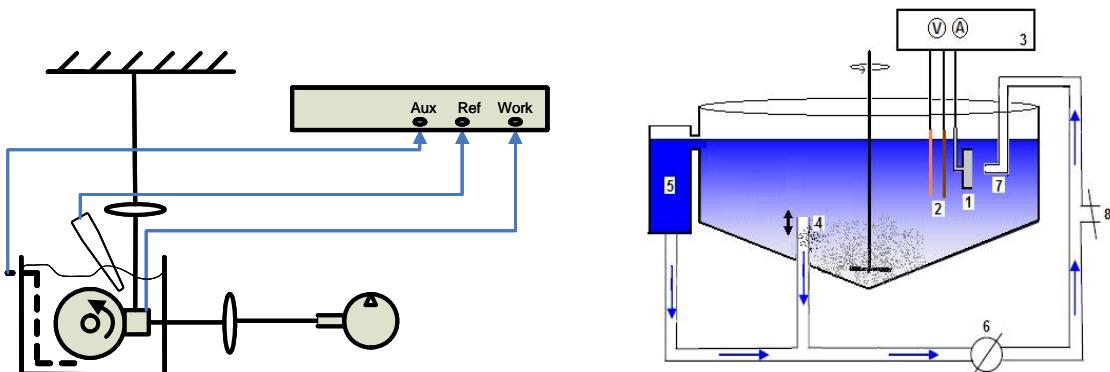


Fig 5. Skematisk oversigt: B-o-R opstilling til glidende slid (t.v.) og erosionskorrosionsopstilling (t.h.)

For at vurdere materialer, der udsættes for kombineret erosions- og korrosions-påvirkning, er der opbygget en testopstilling, i hvilken nedbrydning grundet korrosion kan overvåges under samtidig erosion. Erosionen foregår i denne opstilling med partikler, der vha. en jet skydes vinkelret ind på overfladen. Sammenligning af forskellige overfladebehandlinger på det samme substrat har givet troværdige og nyttige data til at fremme udviklingen af slid- og korrosionsbestandige rustfrit stål overflader. Særligt har brugen af diamant lignede kulstof belægning sammen med lav temperatur

gas nitrering vist sig lovende, idet både slid- og korrosionsegenskaber forbedres markant i forhold til ubehandlet rustfrit stål. Indtil videre er forsøgene i erosions-korrosionsopstillingen udført i vandige modelopløsninger, men hvis særlige cases skal studeres er det indlysende at anvende den rigtige fødevare.

En ganske let slidende belastning, som f.eks. gnidende bevægelser, håndtering af værktøj etc., kan også have en markant effekt på metalafgivelse. Dette kan undersøges i den nye test for let gnubbede slid, hvor særligt håndtering af mønster er anvendt som model. Opstillingen gengiver en simuleret tommel (vaskeskind), der i miljø (kunstig sved) med let belastning gnider på en metallisk overflade (mønt). Resultater fra denne opstilling er beskrevet i afsnit 5.3.1.

Sluttelig er der i relation til projektet også udviklet en testopstilling i hvilken plastskraberes glidende kontakt mod metalliske overflader kan simuleres. I denne opstilling kan sliddata ikke direkte måles, men korrosionsegenskaber kan overvåges, metallets temperatur kontrolleres og produktets temperatur ligeledes styres. Således kan f.eks. skrabevarmevekslere simuleres, idet forskellige metaller og plastmaterialer kan kombineres i et givet miljø. Der er desværre p.t. kun foretaget få målinger, der dog dokumenterer, at opstillingen kan gengive de nedbrydningsmekanismer, der er observeret i industrien, og at en plastskrabers lette mekaniske belastning kan have en overraskende voldsom rolle at spille i nedbrydning af f.eks. overfladehærdet rustfrit stål, hårdchrom belægninger etc.

### 5.3 Materialeudvikling

Den væsentligste forudsætning for bedre materialevalg er at forstå de nedbrydningsmekanismer, der styrer levetiden af udstyret. I procesudstyr, der er udsat for ganske aggressivt miljø, men kun svag mekanisk belastning, er austenittisk rustfrit stål i mange tilfælde et rigtig godt valg, der også kan rengøres fornuftigt. Ved meget slidende processer kan hårde og slidstærke materialer være en god løsning, men det er væsentligt at forstå hvilken type slid, der foregår, for at materialet kan designes korrekt. Hvis der er risiko for kombineret korrosion og slid, kan der i mange tilfælde med fordel anvendes overfladebehandling i stedet for ændring af basis materiale. Hærdning af rustfrit stål med en passende dybde og bæreevne uden at ødelægge korrosionsbestandighed har et vældig stort industrielt potentiale. DLC belægninger ovenpå forskellige hærdninger (nitrering) af rustfrit stål har vist sig i laboratoriet at give gode resultater under kombineret erosion og korrosion. Andre løsninger er belægning med hårde lag som f.eks. stellite, eller skift til slidbestandige pulvermetaller (f.eks. vanadiumholdig legeringer) med lav friktion. Sidstnævnte har dog en ringere korrosionsbestandighed end f.eks. austenittisk rustfrit stål, hvorfor denne faktor skal vurderes i den aktuelle situation.

En ofte overset parameter er effekten af galvanisk kobling mellem rustfri dele og mindre ædle materialer. Korrosionshastigheden kan forøges markant på sidstnævnte, hvis der er god elektrisk kontakt og ionledning (væske) mellem delene. Dette kan dog simuleres i laboratieundersøgelser. Ligeledes vil miljøer med lavt vandindhold, mekanisk belastning og høje temperaturer normalt blive tolket som mere slidende end korrosive, men eksemplet fra extruder-dele tyder på at man skal passe på med at tro, at man kender mekanismen, før situationen er blevet studeret i detaljer. Man bør også være opmærksom på at legeringer eller pulvermaterialer, der er sammensat af faser, kan angribes således at den ene fase lettere korroderer eller slides væk end den anden,

hvorfed et og uhygiejniske materiale er resultatet. For belægninger som f.eks. hårdchrom kan nedbrud føre til afskalning af hele flager, som derefter er en forurening og virker som slidende partikler i udstyret.

I de følgende afsnit er givet eksempler på materialeudvikling udført i projektet med inddragelse af test og industri-erfaringer.

### **5.3.1 Nikkelafgivelse ved hudkontakt**

Der er i ph.d. projektet gjort den opdagelse, at korrosivt slid ikke nødvendigvis øger metalafgivelsen, hvilket aldrig er set eller beskrevet tidligere. Opdagelsen blev gjort ved studier af korrosivt slid på nikkelholdige Euro-mønter (Cu-Ni-Zn). Tidligere undersøgelser gennemført efter EN standarden 1811 og publiceret i NATURE 2002 *High nickel release from 1- and 2-euro coins* af Frank O. Nestle, Hannes Speidel, Markus O. Speidel forudsiger, at Euro mønterne vil forårsage øget risiko for nikkel kontaktallergi. EN standarden 1811, i hvilken mønter udsættes for kunstig sved og nikkelafgivelsen måles, tager ikke højde for, at overfladen under korrosion også påvirkes mekanisk af huden. Opdagelsen er allerede publiceret i flere ledende internationale tidsskrifter. Den noget overraskende mekanisme skyldes, at et kobberholdigt korrosionsprodukt, der dannes under indvirkning af sved og huden mekaniske påvirkning sealer den nikkelholdige overflade og dermed forhindrer en yderligere opløsning af nikkel. Opdagelsen er af meget stor betydning, da den vil medføre en revurdering af overflader, hvad angår release af nikkel. Den omvendte iagttagelse er også gjort på en elektropletteret nikkel/tin legering, der kan passere EN-standarden 1811 (passiv migration), men overfladerne afgiver i denne situation nikkel over grænseværdien, såfremt den udsættes for slid. Årsagen er her, at det beskyttende oxidlag konstant fjernes ved slidpåvirkningen og giver mulighed for en kontinuerlig opløsning af nikkel.

### **5.3.2 Erosionsbestandig overflade**

Det er lykkedes i projektet at frembringe overflader, der under kraftig erosion og korrosion ikke nedbrydes. Overflader af denne type kan etableres på austenitisk rustfrit stål ved at kombinere lavtemperatur nitrerede og/eller karburerede rustfrie ståloverflader under dannelsen af en meget hård "S-fase" også kaldet et eksanderet gitter med DLC belægninger (Diamant Like Carbon) som toplag. Det er her bemærkelsesværdigt, at den meget hårde S-fase ikke er signifikant bedre end den ubehandlede austenitoverflade. Den meget resistente overflade erhverves først ved pålægning af en meget tynd DLC-belægning. DLC-belægningen vil ikke direkte pålagt en rustfri ståloverflade yde nogen væsentlig beskyttelse. Det kan således konkluderes, at den meget resistente overflade bygger på en kombination af to effekter; idet det nitrerede/karburerede lag på stålet forhindrer udsmattelsen, medens diamantbelægningen eliminerer det korrosive slidfænomen, der ellers ville destruere passivlaget på S-fasen. Den beskrevne nyskabelse vil få stor betydning for selektering af overfladeløsninger til fødevare- og medicoudstyr. Ideen blev publiceret i 2006 og straks taget op af en international ledende producent af hærdede rustfrie ståloverflader.

### 5.3.3 Materialevalg til kødforarbejdning

Udstyr til hakning af kød og fremstilling af fars omfatter typisk en hulskive og inserts (knife) i direkte glidende kontakt. Til grove hakkere er hulskiver typisk fremstillet af lavt legeret stål f.eks. 50CrV4 og knive af 80CrV2. Til finhakkere anvendes typisk højere legerede stål som f.eks. Sverker 21® eller Rigor® og knive af high speed steel 652. High speed steel (HSS) er en Fe-C-X multikomponent legering, hvor X står for chrom, wolfram, molybdæn, vanadium, og/eller kobolt. Generelt indgår X andelen med mere end 7% og kulstofindholdet er over 0,60%.

Material	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C	V	Co	W	N
80CrV2	rest	0,5	0,1	-	0,4	0,3	0,8	0,2	-	-	-
50CrV4	rest	1,1	-	-	0,9	0,3	0,5	0,1	-	-	-
Sverker 21	rest	11,8	-	0,8	0,4	0,3	1,6	0,8	-	-	-
Vancron® 40	rest	4,5	-	3,2	0,4	0,5	1,1	8,5		3,7	1,8
Rigor®	rest	5,3	-	1,1	0,6	0,3	1,0	0,2	-	-	-

Tabel 4. Oversigt over sammensætning (wt %) af materialer, der i projektet er undersøgt i relation til kødhakning.

Hulskiver og knive udskiftes jævnligt, når hakningen ikke er effektiv. Dette ses ved lavt kød flow, extruderet istedet for hakket kød, og et forøget effektforbrug. Skiverne er designet så de kan slibes op gentagne gange, mens knivene må renoveres eller udskiftes. Det er ønskeligt at finde en løsning så både mindre slid og mindre korrosion kan undgås. Sidstnævnte forekommer primært under rengøring, eller hvis uædle materialer hæves i potentielle pga. galvanisk kobling.

Vancron® 40 er et materiale fremstillet ved hot isostatic presning af et legeret pulver produkt med højt vanadium-indhold. Vancrons mikrostruktur omfatter mange og ensartet fordelte carbonnitridere, der giver et stort kontaktareal under tribologisk kontakt. Tribokorrosion undersøgelser foretaget på B-o-R opstillingen, indikerer at en hulskive fremstillet af Vancron vil have en væsentlig lavere friktionskoefficient end Sverker. Hvorvidt dens korrosionsbestandighed vil være tilfredsstillende afhænger af hvor højt potentielle, der er i den aktuelle konstruktion (rustfrit stål kan hæve potentialet) og om materialet kan holde til rengøringsprocedurerne. Vancron er i projektet også blevet testet ved felttest under kødhakning og de foreløbige resultater er lovende, bl.a. fordi den galvaniske effekt ikke hæver potentialet væsentligt.

### 5.3.4 Rivning

Risiko for adhæsivt slid (rivning) ved metal-metal kontakt forefindes også ved overbelastning af positivpumper (rotary lobe), hvor rotordele kan udbøjes og ramme bagpladen. Dette giver for rustfrit stål dele et meget hurtigt sammenbrud, men kan forebygges ved at undgå overbelastning og ved at udskifte det ene materiale med et materiale, der ikke river mod rustfrit stål. Denne problematik er blevet studeret i B-o-R opstillingen og arbejdet fortsætter i projektet Sensicoating. Udfordringen er at finde et materiale, der er ligeså korrosionsbestandig som AISI 316 i produktet, som ikke river

ved metalkontakt og som også kan holde til CIP rengøring. Indtil videre har de to første mål været mulige at opnå med et pulvermetallurgisk materiale, der er under udvikling.

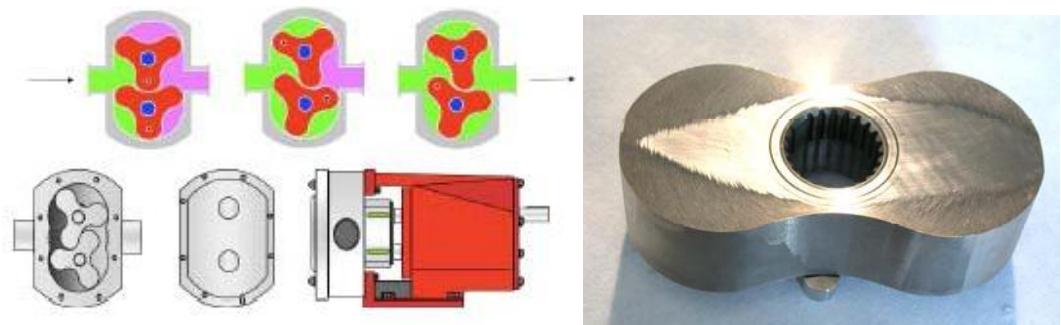


Fig. 6. Positiv-pumpe, rotary lobe. Eksempel på rotor, der i testopstilling har været utsat for rivning.

#### 5.4 Hygiejniske effekter af metalafgivelse

Ud fra et hygiejniske synspunkt bør slidte, ridsede og hullede overflader undgås, da rengøring og desinfektion bliver vanskeligere og biofilm derved lettere kan udvikles. Der kan ikke sættes direkte mål på risikoen, men som udgangspunkt er ensartede og glatte overflader lettere at rengøre. Værst er (udover ødelagte overflader) de glasperleblæste overflader, der dels er uhygiejniske og dels har nedsat korrosionsbestandighed. Bejdsede overflader og elektropolerede overflader er de mest hygiejniske, forudsat at behandlingen er udført korrekt.

Billedet nedenfor viser overflader efter en simpel korrosionstest udført som en modifieret ASTM G48. Dette er inkluderet som illustration af at korrosionsbestandigheden er tydelig afhængig af overfladefinish på samme legering og for forskellige rustfri legeringer. For de 6 forskellige overfladefinish er sandblæst den værste. Denne overfladebehandling anvendes ikke i fødevareudstyr, men til primært ikke-fødevarekontakt overflader kan den lignende glasperleblæsning anvendes. Med denne behandling opnås en pæn, mat overflade, men også en kraftig deformation af overfladen, stor ruhed og en ganske ringe korrosionsbestandighed. Bedst opførsel i denne test fås for en ultrafin poleret overflade (ikke industrielt realistisk), en bejdset overflade (industriel let opnåelig) og en elektropoleret overflade (industriel opnåelig). Vægttabet på den bejdsede overflade er ganske stort, men det skal bemærkes at angrebene forekommer på kanten af emnet, som ikke er bejdset. De slebne overflader (80 og 120 grit sandpapir) klarer sig rimeligt, men igen foretages en ganske kraftig deformation af overfladen, med deraf følgende ringere korrosionsbestandighed og stigende ruhed.



Fig. 7. Rustfri stål overflader før og efter eksponering i 6 %  $\text{FeCl}_3$ , 48 timer, stuetemperatur (modificeret ASTM G48). Øverst ses 6 forskellige overfladefinish på AISI 316L, nederst 6 forskellige rustfri stål.

Billedet viser også 6 forskellige typer, hvoraf de højt legerede 904L og SAF 2205 ikke synligt angribes af korrosion. 420 og 303 (svovlegeret) viser til gengæld en meget ringe bestandighed med kraftig dannelse af pits (gruber) og rustpletter. I testen angribes AISI 304 og 316 også, men 316 får færre pits og har lidt bedre modstandsdygtighed. Så der er forskel, og uddover de mest anvendte AISI 304 og 316, findes der altså både bedre og dårligere rustfri stål.

Rengøring og desinfektion skal optimeres med henblik på materialer og det miljø, som materialet har været i. Her tyder observationer på at især proteiner er en kilde til fastsiddende smuds, der kan initiere korrosionsangreb efterfølgende. I relation til kødforarbejdning er rengøringsprocesser et væsentligt indsatsområde, da de slidstærke materialer, der anvendes f.eks. til kødhakning, ikke er korrosionsbestandige i forbindelse med rengøring. Rust på de lavt legerede materialer som anvendes kan forekomme under rengøring og bør fjernes inden brug eller undgås ved en god rengøringsprocedure. Ikke korrosionsbestandige overflader bør tørres og smøres med olie mellem rengøring og ny produktion. Rengøringsmidler kan også initiere korrosion på rustfrit stål, men særligt hvis det på forhånd er gjort sårbart f.eks. ved slid, fastsiddende smuds eller forkert behandling. Undersøgelser med typisk anvendte CIP rengørings- og desinfektionsmidler viser dog generelt god korrosionsbestandighed af rustfrit stål AISI 304 og 316, med mindre der er forurenninger med salt eller tildækninger tilstede.

Et studie af misfarvninger på rustfrit stål i fødevareindustri har afdækket at disse misfarvninger ikke kun er overfladiske misfarvninger, men ofte er udtryk for et begyndende korrosionsangreb. I flere tilfælde forekommer misfarvningerne på ydersiden af rør som følge af damp fra rengørings og desinfektionsmidler, i andre tilfælde kan

dokumenteres, hvorledes fastsiddende produkt ikke fjernes fuldstændigt ved rengøring og på sigt bliver til en misfarvning/tildækning og et begyndende korrosionsangreb.

Der findes systemer til bl.a. vandbehandling, hvor metalafgivelse af f.eks. sølvioner bruges aktivt til bakteriebekæmpelse. Derudover foregår der forskning i kobber eller sølv-legerede rustfri stål, som menes at kunne afgive tilstrækkeligt med toxiske ioner til at bekæmpe biofilm. I projektet er disse løsningers anvendelighed vurderet i relation til fødevarerindustri. De væsentligste vanskeligheder ved implementering er dels risikoen for en utilsigtet forurening af selve fødevaren med metalioner, bekymring for sølvresistens hos mikroorganismer og vanskeligheder ved CIP rengøring af denne type overflader, som vil kræve andre produkter end rustfrit stål. Det er dog ikke utænkeligt at systemer af denne type på sigt vil finde vej til visse dele af fødevarerindustrien, f.eks. til håndtering af procesvand.

Hygiejniske design er et begreb, som giver fokus på produktionsforholdene for letfordærvelige produkter. Desværre er der ikke særlig stor opmærksomhed på hygiejniske design ved produktion af tørre fødevarer som f.eks. kakaopulver, hvor der ikke er problemer med vækst af bakterier, da bønnerne tørres, men derimod er voldsom forurening med hårdmetal (Co og W) efter formalingen af kakaobønner. Wolframindholdet går fra 5 til 1600 µg/kg. Det er ikke giftigt for forbrugere, men uæstetisk. Tilsvarende må siges om forekomsten af afslidte jernpartikler i kartoffelpulver og krydderiblandinger.



## **6 Bilag I Resumé af industrirapporter**

### **6.1 Chocolate milk**

Samples of 6 ingredients and the final product during production of UHT packed low fat chocolate milk has been collected and analysed by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) for contents of chromium (Cr), iron (Fe), manganese (Mn), cobalt (Co), nickel (Ni), molybdenum (Mo), and tungsten (W). On the basis of the given data it can be concluded that the end chocolate milk does not contain metals in levels that should give rise to concern for consumers. The main source of metal is the cocoa powder, which contains extreme amounts of metal.

The food contact surfaces are made of AISI 316 L. There are no indications of metal release during production, and the contents of metals can be explained based on the metal contents of the ingredients. No corrosion or wear problems have been reported at the production facility, but since inside surfaces have not been accessible this statement has not been possible to verify.

The investigations have however identified a problematic process – namely the production of cocoa powder from cocoa beans. Cocoa beans naturally take up metals from the soil, but it seems that processing and separating the cocoa butter from the cocoa powder, leaves both the powder with high amounts of metal and contaminations of metals from equipment. The data show elevated contents of metals like Co and W. There are no literature data on the concentration levels of W in cocoa, but the source of W and Co may be hard metal alloys used in the processing of cocoa beans. In order to study this further quality control of the production mode of the ingredients is recommended.

### **6.2 Yoghurt**

Samples of 3 ingredients and the final product during production of low fat yoghurt has been collected and analysed by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) for contents of chromium (Cr), iron (Fe), manganese (Mn), cobalt (Co), nickel (Ni), molybdenum (Mo), and tungsten (W). The production of yoghurt, a low pH product, gives no measurable metal release based on these analyses. The final metal content is very close to that of skimmed milk used as the major ingredient. There is no health risk related to the metal contents found in the final product.

The production processes include mixing, homogenization, pasteurization, fermentation (souring), and filling. Production equipment is generally made from stainless steel AISI 316. It has not been possible to sample between process steps to e.g. study the effect of homogenization or storing for fermentation. If metal release does occur during processing, the rates must be fairly low and the tonnages of product high, giving no measurable change of product. Corrosion attacks could however possess a hygienic risk, if cleanability becomes low in corrosion pits.

The ingredient milk powder contains high values of Fe and Mo, and it would have been interesting to examine the powder production process in detail to evaluate if metal release takes place in that process.

### **6.3 Tomato soup**

Samples of 19 ingredients and the final product during production of UHT packed prepared tomato soup has been collected and analysed by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) for contents of chromium (Cr), iron (Fe), manganese (Mn), cobalt (Co), nickel (Ni), molybdenum (Mo), and tungsten (W). On the basis of the given data it can be concluded that the end product tomato soup does not contain metals in levels that should give rise to concern for consumers.

The food contact surfaces are made of AISI 316 L. There are no indications of Ni and Mo release, and the contents of Fe and Cr could be explained based on the metal contents of the ingredients. However, without knowing the exact recipe it is impossible to fully reject the release of any metal from the production equipment. No corrosion or wear problems have been reported at the production facility, but since inside surfaces have not been accessible this statement has not been possible to verify.

The investigations have identified a number of ingredients, which have unexpectedly high contents of metals, e.g. vegetable stock, beetroot juice, and spices like e.g. pepper and oregano. The data show elevated contents of metals like Co and W. There are no literature data on the concentration levels of these in food products, as they are only expected to be there in trace amounts, but the source of W and Co may be hard metal alloys used in the production of these ingredients. In a sample of white pepper metallic particles  $< 10 \mu\text{m}$  size were found. The adverse health effects of these contaminants for the consumer are however considered to be low, since the ingredients are used in low amounts. In order to study this further quality control of the production mode of the ingredients is recommended.

### **6.4 Canned meat**

Meat mincing can be considered as a process step with high risk of metal release. In the process of mincing the meat two metal surfaces come in sliding contact with each other, and if the meat is not lubricating well enough, severe sliding wear can occur. The alloys used are often not very corrosion resistant.

The metal concentrations found in canned meat after processing are not a health risk to consumers. However, the effect of intake of small particles (e.g. in nanosize) has not been evaluated, but could potentially be hazardous.

During normal start-up and processing, insignificant metal release has been found. However unexplained concentrations of W and Co occur after the mincing step though no alloys containing these elements are expected to be present in the equipment.

During induced initiation more metal is released during the crude mincing and especially fine mincing than under normal procedure. In the fine mincing step the metal can be released as particles giving rise to large variations in replicate measurements of subsamples. The metal contents do not fit stoichiometrically with the alloys used in the equipment. In the final product of canned meat after induced initiation a small increase of Fe content is found, but the few particles can be distributed in a large number of cans.

The metal release measured is primarily related to the deliberate application of a wrong procedure during start-up. For future avoidance of metal release following advices are given:

- Develop safe procedure for start-up of mincers without tightening with excessive torque.
- Use materials with better non-galling properties like e.g. Vancron
- Proper cleaning, drying, and temporary corrosion protection (e.g. food grade oil) of equipment between productions is recommended
- Learn from studying equipment parts and lifetime
- Better quality control of ingredients to avoid metal contaminants in e.g. spices, salt and potato powder – and magnets can be used to remove the contamination, if present as magnetic metal particles.

## 6.5 Minced beef meat

Samples representing 4 steps in the production of minced beef meat, directly packed in protective gas atmosphere, have been collected and analysed by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) for contents of chromium (Cr), iron (Fe), manganese (Mn), cobalt (Co), nickel (Ni), molybdenum (Mo), and tungsten (W). Samples were both taken in a production line for minced meat with 10% fat, and in a line for minced meat with 18 % fat. Analyses were also done on samples of fat to estimate Fe content of fat vs. meat. On the basis of the given data it can be concluded that the end product minced beef meat does not contain metals in levels that should give rise to concern for consumers. Furthermore no indications of metal release during production have been found.

Production of minced meat includes mechanical handling of meat with processes like cutting and mincing. In the process of mincing, two metal surfaces may come in sliding contact with each other, and if the meat is not lubricating well enough, severe sliding wear can occur. Meat at low temperatures is not expected to be corrosive to stainless steel, but due to the required wear resistance often less corrosion resistant materials are used. Although the alloys used for disc and inserts are not especially corrosion resistant, they seem to be working well without significant wear or corrosion during production. The initiation procedure is well controlled, and appropriate lubrication (meat) is available. This is an example of a well-run process - based on the chemical analysis of these metals.

Cleaning and storage of the wear resistant items between productions must, however, be made with the expected lower corrosion resistance in mind, and rust should not be allowed to enter the system.

## 6.6 Apple juice

Six samples of ingredients, intermediate and final product during production of apple juice has been collected and analysed by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) for contents of chromium (Cr), iron (Fe), manganese (Mn), cobalt (Co), nickel (Ni), molybdenum (Mo), and tungsten (W). On the basis of the given data it can be concluded that the end product apple juice does not contain metals in levels that should give rise to concern for consumers.

The food contact surfaces are made of AISI 316 L. The metal content in the concentrated apple juice is the natural content of metal in apple juice, but including metal that may have been transferred during the previous production steps, where mechanical handling induce a risk of wear. During the studied dilution and heat treatment process some metal release from stainless steel equipment seems to be occurring during the pasteurisation giving measurable changes in Fe, Cr and Ni contents. Although the analytical data does show some variations not easily explained just by the dilution factor, the change in Fe, Cr and Ni is of a quantity that has to be taken seriously.

There are no reports on corrosion problems with this heat exchanger, but the metal release found does indicate that either low continuous release due to uniform corrosion is taking place, or e.g. deposit corrosion occurs, which has previously been seen in heat exchangers. Further examination of the interior surfaces of heat exchangers are recommended, however given the test conditions of a pilot plant used for different products, this will give little evidence of whether apple juice caused the attacks.

## 6.7 Ice-cream

Samples of 11 ingredients and the final product during production of an ice-cream dessert has been collected and analysed by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) for contents of chromium (Cr), iron (Fe), manganese (Mn), cobalt (Co), nickel (Ni), molybdenum (Mo), and tungsten (W). On the basis of the given data it can be concluded that the end product ice-cream does not contain metals in levels that should give rise to concern for consumers, however the chocolate sauce on the top contains very high metal contents of especially Ni, which could be a problem for nickel-sensitized individuals, if eaten in large quantities. However, the sauce only accounts for approx. 1 % of the total dessert and will therefore not be a health risk.

The food contact surfaces are made of AISI 316 L. There are no indications of metal release, but a very slight increase in the Cr content could be explained by release from Cr plated metal parts. No corrosion or wear problems have been reported at the production facility, but since inside surfaces have not been accessible this statement has not been possible to verify.

The process involves a number of powder ingredients, which have fairly high contents of metals, e.g. protein powder, skimmed milk powder and emulsifier. The data show quite high contents of metals like Fe, Mn, Co, Ni, Mo and W. Most is probably due to the process of powder production concentrating the metals, but the source of e.g. W and Co may be hard metal alloys used in the production of these ingredients. Likewise the Fe content seems quite high. Microscopy of the powders gives no indication of presence of metallic particles to account for the increased values, except for a few zinc or silver rich particles. It is therefore likely that the metal is chemically bound or present as nano-size particles.

## 6.8 Cheese curd

Samples of ingredients, intermediate ingredients and the final product during production of cheese curd have been collected and analysed by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) for contents of chromium (Cr), iron (Fe), manganese (Mn), cobalt (Co), nickel (Ni), molybdenum (Mo), and tungsten (W). The production of cheese curd gives no measurable metal release based on these analyses.

The production processes include pumping, storage under agitation, mixing, homogenization, pasteurization, fermentation, draining and pressing. Production equipment is generally made from stainless steel AISI 316. If any metal release does occur during processing, the rates must be fairly low and the tonnages of product high, giving no measurable change of product. Corrosion attacks could however possess a hygienic risk, if cleanability is low in corrosion pits.

The final metal content is higher than that of milk used as the primary ingredient, but this can be explained by the mass balance. There is no health risk related to the metal contents found in the final product. However, indication of nickel contamination in the form of particles has been found in both a milk sample and a whey sample. No source for this has been identified inside the dairy line, but a likely explanation is that this was released from nickel plated equipment parts e.g. at a milk farm delivering the milk. The contamination was not found in the end product cheese curd.

## 6.9 Soya base

Samples of 2 ingredients, 2 intermediate products, and the final 2 products during extraction of soya base from soya beans have been collected and analysed by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) for contents of chromium (Cr), iron (Fe), manganese (Mn), cobalt (Co), nickel (Ni), molybdenum (Mo), and tungsten (W). On the basis of the given data it can be concluded that the product soya base does not contain metals in levels that should give rise to concern for normal consumers. The soya base is an intermediate product used for producing soya milk or soya drink. The main part of the metal ions seems to go with the fibrous residue, okara, which is used for animal food. The Ni content of soya base is, however, higher than expected, but still lower than in the whole beans. Only 0.2 L of soya base will account for most of the total normal daily Ni intake acquired through food and drinks. So for a Ni sensitized individual, it will be advisable generally to keep intake of soya products low.

The food contact surfaces are primarily made of AISI 304. There are some indications of metal release during the grinding of beans and hot water, indicating release of Fe, Ni and Cr from AISI 304. The Ni content in the soya base may also indicate release of Ni (and possibly Fe) in the decanter centrifuge. No corrosion or wear problems have been reported at the production facility, but since inside surfaces have not been accessible, this statement has not been possible to verify.

If hard metal alloys were used in the processing, the data should show change in W as well as either Co or Ni (matrix for the hard particles of WC). There is an increased Ni content, but as the change in W is very low, the data supports the information that hard metal is not used in the actual decanter centrifuges.

## 6.10 Ketchup

Samples of 11 ingredients, intermediate steps and the final product during production of ketchup have been collected and analysed. On the basis of the given data it can be concluded that the end product ketchup does not contain the specific metals studied (Fe, Cr, Mn, Co, Ni, Mo, W) in levels that should give rise to concern for consumers, however, the metal contents of Fe and Mn are fairly high. It could be interesting to study

the processing of these two most metal (Fe) rich ingredients, tomato paste and spice mix, to evaluate if metal release occurs under these productions, or if the high Fe content is natural.

The equipment is made of AISI 304 and 316 types. There are generally no strong indications of metal release, but a small increase in Cr and Ni is observed. The natural Fe content is so high that minor release of Fe metal would easily be masked in the measurement uncertainty. Though present in small amounts the ingredient spice mix adds dramatically to the high values of Fe and Mn, and this may be due to presence of metal particles in the spice mix as found in raw ingredients from other production.

No major corrosion or wear problems have been reported at the production facility, but since inside surfaces have not been accessible this statement has not been possible to verify. The electrochemical corrosion data and tribocorrosion studies indicate that actually AISI 316 will perform quite well (passive) in ketchup unless sliding wear occurs. In this case wear and corrosion rates increase dramatically, but this is known from other media as well, and is generally avoided. The issue of erosion due to hard particles in ketchup has not been studied.

The investigations have not proven whether production of tomato products is especially problematic, as Fe release is difficult to measure in a Fe rich product. Access to the actual production surfaces and insight in lifetime of equipment etc. have not been possible to obtain, and would have clarified, if the secrecy of this specific industry in Denmark is due to real problems or just the fear of risking to find problems. Hopefully this report will inspire the industry to get rid of the rumour that tomato products are difficult to handle without metal release - or to dig into the problem and find proper solutions.

## 6.11 Mustard

Samples of 8 ingredients, intermediate steps and the final product during production of mustard has been collected and analysed. On the basis of the given data it can be concluded that the end product mustard does not contain the specific metals studied (Fe, Cr, Mn, Co, Ni, Mo, W) in levels that should give rise to concern for consumers, however, the natural metal contents of Fe and Mn are fairly high.

In the first section of the plant, the food contact surfaces are made of polymer materials and therefore give no metal release. Previously stainless steel piping and tanks were used, but due to material degradation problems first tanks, secondly pipes, and thirdly valves were changed to polymer material. The rest of the plant after the grinding step is made of AISI 316. Electrochemical data indicated that corrosion rates would be very high for polished stainless steel AISI 316L, but in practice it seems that the steps of storage, homogenisation and packaging are possible without major corrosion attacks at this plant. Probably good cleaning, surface treatment (pickling) and passivation of the steel surfaces are part of the solution.

There are generally no indications of metal release, but a variation in the Cr content that could indicate that something is indeed happening or that other surfaces than AISI 316 are present (Cr-plated). The natural Fe content is so high that release of Fe metal would easily be masked in the measurement uncertainty. No major corrosion or wear problems have been reported at the production facility, but since inside surfaces have not been

accessible this statement has not been possible to verify. No distinct increase in Ni release was found.

The process involves a mechanical handling of hard mustard grains which are split and soaked in vinegar to facilitate the grinding and release of flavour. This is both chemically and mechanically a potentially aggressive process and in this case the plant combined the use of polymers, fibre-reinforced polymers and metals to handle this challenge. It seems from the data that material degradation can be kept fairly low by this strategy increasing life time of equipment and reducing metal release. The process of separating mustard grain shells from the mustard paste is, however, a process which does give metal degradation in the filters, but not measurable metal release to the product.

## 6.12 Snack pellets

Based on analysis of product samples taken during production, it has been found that the produced snack pellets do not contain metals in levels that should give rise to concern for consumers. The final product does not contain much more metal than the base ingredient potato powder, but this ingredient is also severely processed and does have a high metal content.

The process of producing snack pellets includes risk factors for metal release due to wear and/or corrosion. Most of the ingredients are highly processed like different types of starch and flour, spices, etc., so the risk of metal contamination in previous process steps is also present. The potato powder (potato granulate) has a high content of Co and W which are metals not normally expected naturally occurring in vegetable products. There are no literature data on the presence of these in food products, as they are not expected to exist in such food products. The source of W and Co may be hard metal alloys used in processing equipment in the potato powder processing industry. There are no indications of presence of metal particles in the powder analysed.

Significant material loss has been found on used extruder parts, in which both the worm and the counter part are subjects of wear and perhaps also corrosion. Weld repairs performed with more corrosion resistant material is normally applied, but examination of parts indicate that material degradation continues on the base material.

There are visual indications of wear on equipment parts and measurable Fe, Cr and Ni release during production. The food contact surfaces are thus affected during processing and metal is transferred to the product. With reference to the actual process examined, the data show that half the amount of Cr in final product comes from the addition of recycled product. This recycled product has both been through the same processing as the end product as well as a process of pulverization (e.g. hammering) and is mixed with large amounts of potato powder before being added as recycled product.

More wear resistant material has been suggested for the extruder parts and parts made from the new material have presumably been used in production for 6-9 months. There is no significant improvement of life time and the new sections are heavily attacked based on visual examination. Use of a more corrosion resistant material is recommended, if life time should be increased, metal release reduced and material costs reduced.

## 6.13 Emulsifiers

Emulsifiers are used in many and very diverse food products in very low concentrations. Nevertheless a high metal contamination of this product could theoretically constitute a problem for consumers with a diet containing emulsifiers as ingredients in e.g. bread, cakes, sweets, functional ingredients for baking, margarine, ice-cream etc.

It has been found that the produced emulsifiers do not contain metals in levels that should give rise to concern for consumers. The analysis of ingredients and samples taken between different process steps however show that metals are accumulated in the residue after distillation. This increased metal content is possibly released from process equipment due to corrosion. The residue material is not used for emulsifiers.

Emulsifier A is a distilled monoglyceride and has a lower content of the analyzed metals than the ingredients. Emulsifier B is an ester of monoglycerides and is the product after distillation. In this case the metal content, especially iron, is increased compared to the ingredients. The primary source for chromium in emulsifier B is surprisingly tartaric acid. Six samples of tartaric acid from different suppliers and batches were analysed and in three of the six investigated tartaric acids high content of chromium was found, which theoretically can be due to the use of hard chromium plated surfaces being used in the production of tartaric acid.

Examination of particles found by magnet separation from production of other products (food ingredients) indicated that the magnets can restrain AISI 316 particles in the size of 2-200 µm. Such particles have possibly entered the product as a consequence of wear at some point in the production line or are part of the raw materials. It is evident that contaminations like sand and rust are present in the investigated particle samples of some raw materials (covering several tons of processed products).

## 6.14 Oversigt over analyserede prøvetyper

### Product name

10% diced meat (raw material)
10% diced meat coarsely minced
10% diced meat, crudely minced
10% minced meat (product)
18% diced meat (raw material)
18% diced meat coarsely minced
18% diced meat, crudely minced
18% minced meat (product)
Acetic acid anhydride
Acidophilus culture
Apple juice after plate heat exchanger
Apple juice concentrate
Apple juice packed in carton
Apple juice/water mixture ~ apple juice
Bacon-chips (pulverized)
Bacon-chips (whole)
Beetroot juice

### Report

minced beef meat
emulsifier
yoghurt
apple juice
apple juice
apple juice
apple juice
snacks
snacks
tomato soup

Can, 1st filled	canned meat
Caseinate (39174)	canned meat
Catalyst	emulsifier
Cheese curd site 1	cheese
Cheese curd site 2	cheese
Cheese milk site 1	cheese
Cheese milk site 2	cheese
Chocolate milk	chocolate milk
Citric acid	ketchup
Citric acid diluted in water, 10%	mustard
Cocoa beans (homogenised for analysis)	chocolate milk
Cocoa powder (10-12 % fat)	chocolate milk
Cocoa powder (10-12 % fat)	chocolate milk
Colour mixture	ice-cream
Colouring agent, dark	snacks
Colouring agent, orange	snacks
Cream	ice-cream
Cream, 36.8% fat	tomato soup
Crude mincer 1	canned meat
Crude mincer 2	canned meat
Dave	emulsifier
Dextrose	ice-cream
Dipping substance	ice-cream
Emulsifier	snacks
Emulsifier A (product)	emulsifier
Emulsifier and functional ingredient	ice-cream
Emulsifier B	emulsifier
End mixing before filler machine	canned meat
End product Emulsifier A (for Emulsifier B)	emulsifier
Fat (ham), unsalted	canned meat
Fat scraps	canned meat
Fine mincer 1	canned meat
Fine mincer 2	canned meat
Fully hardened rape oil	emulsifier
Garlic powder	tomato soup
Glucose	ice-cream
Glutamate	ketchup
Glycerol	emulsifier
High temperature reaction mixture	emulsifier
Jam	ice-cream
Ketchup before filling	ketchup
Ketchup, ready for sale	ketchup
Ketchup-mix	ketchup
Low fat milk	yoghurt
Low fat milk powder	ice-cream
low fat yoghurt	yoghurt
M/Dave	emulsifier
M/Dave (Emulsifier B)	emulsifier
M/Dave without lime	emulsifier
Machine-boned shoulder	canned meat
Machine-boned shoulder, unsalted	canned meat

Microcutter 1 fine mixing	canned meat
Microcutter 2 fine mixing	canned meat
Mix of spices for ketchup	ketchup
Mono-, di- og triglycerides	emulsifier
Mustard seed, ground	mustard
Mustard seed, shells	mustard
Mustard seed, split.	mustard
Mustard seed, whole	mustard
Mustard, finished product before storage	mustard
Mustard, homogenized	mustard
Mustard. Ready for sale.	mustard
Okara from decanter	soya base
Oregano	tomato soup
Pepper, white	tomato soup
Potassium bisulfite dissolved in water, 10%	mustard
Potato powder	snacks
Potato starch	snacks
Process water	ice-cream
Protein powder	yoghurt
Protein powder	ice-cream
Pure ice without jam	ice-cream
Rape seed oil	snacks
Residue from distillation for recycling	emulsifier
Sage, type aqua Vac.	tomato soup
Salt	tomato soup
Salt	snacks
Salt (32102)	canned meat
Salt dissolved in water, 30%	mustard
Salt dissolved in water, 30%	ketchup
Skimmed milk	tomato soup
Skimmed milk	chocolate milk
Sodium benzoate	ketchup
Soya beans	soya base
Soya extract after fibre separation (but before enzyme deactivation)	soya base
Soya extract from extraction system (after enzyme deactivation)	soya base
Soya slurry (after grinding)	soya base
Spice (31329)	canned meat
Spray substance	ice-cream
SQ26	snacks
Stabilizer, Recodan	chocolate milk
Stabilizer, type HP	chocolate milk
Stabilizer, type Microlys 58A	tomato soup
Stabilizer, type Trecomex Twelve	tomato soup
Stabilizers	mustard
Starch from Rouquette	ketchup
Starch from Tate&Lyle	ketchup
Sterile water	apple juice
Sugar	tomato soup
Sugar	chocolate milk

Sugar	mustard
Sugar	ice-cream
Sugar	ketchup
Tap water from production site ~ waterworks	apple juice
Tartaric acid	emulsifier
Tendon separated minced midriff	canned meat
Tendon separated minced midriff, unsalted	canned meat
Tomato concentrate	tomato soup
Tomato paste	ketchup
Tomato soup	tomato soup
Vegetable bouillon	tomato soup
Vinegar	mustard
Vinegar	ketchup
Water	tomato soup
Water for extraction	soya base
Water, city water	mustard
Water, city water	ketchup
Wheat flour	snacks
Whey in balance tank	cheese
Whey in cheese tank no. 2	cheese
Whey in cheese tank no. 5	cheese
Whey in cheese tank no. 8	cheese
Whey in large continuous curd forming column	cheese
Whey in smaller continuous curd forming column	cheese

## 7 Bilag II Metaller og toxikologi

### Fe – Jern

#### Anbefalinger

Jern, mg/dag	Kvinder	Mænd	Børn
Anbefalet indtag	15/9*	9	8-11
Estimeret gennemsnitligt behov	10/6*	7	
Minimums indtag	5*	7	
Gennemsnitligt dagligt indtag i EU- landene (11)	10-22		

\*Refererer til postmenopausale kvinder

#### Fysiologi og metabolisme

Jerns vigtigste funktion er at udgøre den centrale enhed i hæmoglobinmolekylet i de røde blodlegemer. Jernet er ansvarligt for, at ilten transporteres rundt i kroppen. Sammenlignet med mange næringsstoffer absorberes jern dårligt, ofte under 10%. Både hæmjern og ikke-hæmjern optages i tyndtarmen, men absorptionen foregår ved forskellige mekanismer. Absorptionen afhænger af kroppens jernstatus, mængden og typen af jern i maden samt måltidets sammensætning (1).

Lav jernstatus ses hos børn og menstruerende kvinder. Generelt er risikoen for et for højt mineralindtag gennem kosten lille ved de nuværende indtag i de nordiske lande. I høje doser er alle mineraler toksiske, fordi kroppen har begrænset kapacitet for sekretion og nedbrydning. Mineralerne deponeres hovedsageligt i leveren, men også i fedt- og muskelvæv, nyrer og knogler (1).

#### Toksicitet

Jern er toksisk og kan forårsage organskader, bl.a. gennem dannelse af frie radikaler. Man er blevet mere opmærksom på forekomsten af store jerndepoter som et stigende problem blandt mænd og postmenopausale kvinder. Gennem tiderne er der blevet fremsat en række hypoteser, der foreslår, at højt jernindhold i kroppen øger risikoen for hjerte-kar-sygdom (22).

Ellenham et al. fandt, at en dosis på 180-300 mg Fe/kg kropsvægt kan være dødelig, men at orale doser under 10-20 mg/kg kropsvægt ikke inducerer systemisk toksicitet (10).

Merrill et al. viste, at en oral dosis på 60 mg Fe/kg kropsvægt kan være dødelig; karakteristika ved forgiftede personer er instinktivt kvalme, opkast, sløvhed og koma, derefter en asymptotisk periode i op til 24 timer, som efterfølges af gastrointestinal lækage, koma, kramper, kardiovaskulært kollaps og lever- og nyresvigt (11).

- (1) Nordic Nutrition Recommendations 2004, 4<sup>th</sup> edition. Nordic Council of Ministers, Copenhagen 2004
- (10) Ellenham MJ, Barceloux DG. Iron in: Medical Toxicology. New York, Amsterdam, London: Elsevier; 1988, pp 1023-30
- (22) Sullivan JL, Iron and the sex difference in heart disease risk. Lancet 1981;1:1293-1294
- (11) Merrill JC, Morton JP, Soileau SD (2001) Metals. In Principles and Methods of Toxicology, 4th edition, Ed A Wallace Hayed. Taylor and Francis, London, pp 649-698

## Cr – Krom

### Anbefalinger (1)

Krom, µg/dag	Kvinder	Mænd
Teoretisk behov	23	23
Beregnet tilstrækkeligt indtag	25	35
Gennemsnitligt dagligt indtag i EU landene (3)		3,2-580

Trivalent krom er hovedsageligt den type, der findes i fødevarer og tilskud. Krom er allestedsnærværende og findes i luft, vand, jord og biologiske materialer. Hexavalente krom-forbindelser findes kun sjældent i naturen – de er toksiske, muterende og skadelige for miljøet (1).

### Fysiologi og metabolisme

Absorption af krom III fra maden er lav, 0,4-2,5 %. Krom udskilles hovedsageligt i urinen, kun små mængder udskilles gennem sved og galde. Den præcise biologiske funktion af krom er endnu ikke kendt. Krom menes at være en cofaktor for insulinproduktionen, sandsynligvis gennem indflydelse af membranreceptorerne (1).

### Toksicitet

Da trivalent krom absorberes dårligt, er risikoen for toksicitet lille (5).

Krom III's toksicitet er lille, ingen bivirkninger er observeret ved indtag på 1000-2000 µg/dag. Cr som tilskud kan forårsage nyreskade og chromium picolinate kan påvirke centralnervesystemet (1). Eksponering for krom kan forårsage et forhøjet niveau af lymfocyt DPC (3).

I et kinesisk studie viste det sig, at indtag på 1000 µg trivalent krom per dag, var yderst effektivt i forhold til at afhjælpe de symptomatiske manifestationer af type-2 diabetes, bl.a. normalisering af HbA1A-niveauer. Med udgangspunkt i den nyeste forskning er toksiske reaktioner ved indtagelse af trivalent krom usandsynlige (13).

LD<sub>50</sub> værdier for krom VI-forbindelser varierer fra 13-19 mg krom VI/kg i hunkønsrotter og fra 21-28 mg krom VI/kg i rotter af hankøn (19).

### Allergi

Kromallergi kan opstå ved udsættelse for kromgarvet læder, hvor et overskud af krom kan friges til huden. Kromgarvet læder er mere holdbart end ikke-garvet læder og anvendes til forbrugerprodukter som urremme, sko og handsker. Allergi over for krom forårsaget af lædersko er specielt et problem blandt kvinder. Det er trivalente kromforbindelser, der anvendes til lædergarvning. Små mængder af det trivalente krom kan oxideres til det mere opløselige og allergifremkaldende hexavalente krom.

Tidligere var kromallergi et hyppigt problem blandt cementarbejdere. Dette problem er reduceret ved lovgivning om kromindhold i cement i 1981 (16).

- (1) Nordic Nutrition Recommendations 2004, 4<sup>th</sup> edition. Nordic Council of Ministers, Copenhagen 2004
- (3) EU commision: Opinion of the Scientific Committee on Food on the tolerable upper intake of trivalent chromium, April 2003
- (5) Expert Group on vitamins and minerals: Safe upper levels for vitamins and minerals, May 2003 (<http://www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/vitmin2003.pdf>)
- (13) Preuss HD, Anderson RA. Chromium update: examining recent literature 1997-1998. Curr Opin Clin Nutr Metab Care 1998 now; 1(6): 487-9
- (16) [http://www.videncenterforallergi.dk/1\\_om\\_allergi/index.html](http://www.videncenterforallergi.dk/1_om_allergi/index.html)
- (19) The Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR); Toxicological profile for Chromium, Sep 2000, (<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp7-c2.pdf>)

## Mo – Molybdæn

### Anbefalinger (1)

Molybdæn, mg/dag	Voksne
Teoretisk behov	0,1-0,3
Minimum dagligt behov	25 µg
Gennemsnitligt dagligt indtag (8)	80-250 µg

Molybdæn er et tungmetal og ligger i det periodiske system blandt overgangselementerne (gruppe VIA). Det kan optræde med valenserne -2 til +6. De høje oxidationstrin er mest almindelige og stabile.

Molybdæn indgår i mange enzymer og regnes for et essentielt metal. Derfor kan både mangeeffekter og toksiske effekter iagttages alt efter molybdænkonzcentrationen. Der synes ikke at være kroniske, negative effekter ved eksponering for lave molybdænkonzcentrationer. Der er dog tilsyneladende en sammenhæng mellem ringe kobbermetabolisme og molybdænoptagelsen, ligesom vigtigheden af udskillelse via nyrerne kunne tyde på, at følsomme individer skal findes blandt grupper med disse egenskaber (23).

I mennesket kendes kun tre enzymer, der indeholder molybdæn: sulphit oxidase, xanthin oxidase og aldehyd oxidase. Enzymerne er involveret i katabolismen af sulphur aminosyrer og heterocycliske forbindelser, bl.a. puriner og pyridiner (1).

### Fysiologi og metabolisme

Molybdænabsorptionen fra maden er >80%. Kroppens indhold reguleres hovedsageligt af nyrerne. 25% af absorberet molybdæn ses hurtigt i blodet, løst bundet til erythrocytter, særligt bundet til α2-macroglobuliner, normalt niveau i blodet er 2-6 µg/l fuld blod eller 0,55/l serum (1).

### Toksicitet

Typiske bivirkninger, som ses ved subkronisk og kronisk, oral eksponering af forsøgsdyr for høje koncentrationer, er forstyrrelse af mave-tarmkanalen, vækst-hæmning, anæmi, knogledeformiteter, sterilitet samt nyre- og leverabnormiteter (23).

MoO<sub>3</sub> er den eneste uorganiske molybdænforbindelse, som er optaget på listen over farlige stoffer ud over molybdænorange (blychromatmolybdsulfat) og en molybdændopet vanadiumforbindelse. Molybdæntrioxid er klassificeret som sundhedsskadelig med risikosætningen R48/20/22 (Farlig: alvorlig sundhedsfare ved

længere tids påvirkning ved indånding og indtagelse) samt irriterende for øjne og åndedrætsorganer (23).

US Food and Nutrition Board har fastsat en øvre grænse for indtag på 2 mg/dag, baseret på svækket reproduktion og vækst hos dyr (12). En britisk ekspertgruppe konkluderede, at data fra dyre- og menneskeforsøg er insufficiente i relation til at etablere et sikkert øvre indtag for molybdæn (5).

The Scientific Committee on Food udtrykte i 2000, at der ikke findes gode kroniske studier på mennesker, som kan bruges til risikovurdering (8).

NOAEL: 1500 µg/dag i 24 dage (8).

(1) Nordic Nutrition Recommendations 2004, 4<sup>th</sup> edition. Nordic Council of Ministers, Copenhagen 2004

(8) EU commission: Opinion of the Scientific Committee on Food on the tolerable upper intake of molybdenum, November 2000

(5) Expert Group on vitamins and minerals: Safe upper levels for vitamins and minerals, May 2003

(<http://www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/vitmin2003.pdf>)

(12) Food and Nutrition Board. Dietary Reference Intakes... Washington DC: National Academy Press, 2001

(23) Miljøprojekt nr. 700, 2002: Grundstofferne i 2. geled - et miljøproblem nu eller fremover?

## Mn – Mangan

### Anbefalinger (1)

Mangan, mg/dag	Kvinder	Mænd
Tilstrækkeligt indtag	1,8	2,3
Gennemsnitligt dagligt indtag		3,9

Kemisk er mangan nært beslægtet med jern. Mangan indgår i adskillige enzymer, der er involveret i omsætning af proteiner, mucopolysaccharider og kolesteroler i kroppen. Mucopolysaccharider er store, sukkerholdige molekyler, der bl.a. er en vigtig bestanddel af det bindevæv, der holder organerne sammen (1).

### Fysiologi og metabolisme

Kroppens indhold af mangan menes at være 10-20 mg. Koncentrationen er relativt høj i knogler og i organer, som er rige på mitochondrier, bl.a. leveren, bugspytkirtlen og nyrener. Muskler og plasma har lav koncentration af mangan. Absorption fra føden er ca. 5%, og udskillelsen sker fortrinsvis gennem galden (1).

### Toksicitet

Mangan er et af de mindst toksiske sporstoffer. Toksicitet grundet fødevareindtag er ukendt (1).

Selvom mennesker ofte eksponeres for betydelige mængder af uorganiske manganforbindelser i fødevarer og vand, er der kun sjældent rapporteret om bivirkninger, der stammer fra overdrevent manganindtag. Størstedelen af informationen om bivirkninger ved oral eksponering for uorganisk mangan, stammer fra dyrestudier. Rotter blev i 14 dage fodret med 1,300 mg mangan/kg/dag (som MnSO<sub>4</sub> i fodret) uden effekt i overlevelse (20).

NOAEL: Tilskud på 9-15 mg/dag i 124 dage (5).

(1) Nordic Nutrition Recommendations 2004, 4<sup>th</sup> edition. Nordic Council of Ministers, Copenhagen 2004

(5) Expert Group on vitamins and minerals: Safe upper levels for vitamins and minerals, May 2003

(<http://www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/vitmin2003.pdf>)

(20) The Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR); Toxicological profile for Mangan, Sep 2000, (<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp151-c2.pdf>)

## Co – Cobalt

### Anbefalinger

Der findes ingen

Cobalt er et relativt sjældent magnetisk element med egenskaber som jern og nikkel. Cobalt har 2 valenser; cobaltous (II) and cobaltic (III), den sidste er mest brugt i kemiindustrien. Cobalt findes i naturen, hovedsageligt som arsenider, oxider, og sulfitter (1).

Cobalt indgår i vitamin B<sub>12</sub> og er dermed indirekte essentielt for de organismer der behøver vitamin B<sub>12</sub> (1).

Anbefalet dagligt, maksimalt indtag af vitamin B<sub>12</sub> er 2,4 µg/dag, som indeholder 0,1 µg cobalt. Cobalt er fundet i de fleste væv i kroppen, med højest koncentration i leveren (18).

Cobaltindtaget fra fødevarer er estimeret til 5,0-40,0 µg/dag (18).

### Toksicitet

I 1966, blev syndromet "beer drinker's cardiomyopathy" kendt i Quebec City, Canada, og var karakteriseret af perikardiel effusion, forhøjet hæmoglobinniveau og hjerte insufficiens, som resultat af cobaltklorid brugt som skumstabilisator i øl, 1-1,5 ppm, estimeret til 6-8 mg pr. person pr. dag. Proteinmangel synes også at være en risikofaktor. Akut indtag på >30mg/dag kan forårsage forstyrrelser i mave-tarmkanalen, hududslæt og rødme. Kronisk indtag på 0,17-0,39 mg/kg kan hæmme jodoptag (5).

### Allergi

I hjemmet findes cobalt oftest i blå-pigmenteret porcelæn, glas og keramik, ligeledes i blå-grønne vandfarver og tuscher. På arbejdspladsen findes cobalt i cement, mursten og mørtel. Kontakt-eksem og toksisk-eksem er allergiske reaktioner på kontakt med cobalt. Allergikere kan reagere på vitamin B12-injektioner. Oralt indtag af vitamin B12 kan forårsage umedgørligt håndeksem hos nogle patienter. Ligeledes kan cobaltallergi forårsage erythema multiformelignende udslæt. Det kan også forårsage luftbåren kontakt-eksem (21).

(1) Nordic Nutrition Recommendations 2004, 4<sup>th</sup> edition. Nordic Council of Ministers, Copenhagen 2004

(5) Expert Group on vitamins and minerals: Safe upper levels for vitamins and minerals, May 2003 (<http://www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/vitmin2003.pdf>)

(18) The Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR); Toxicological profile for Cobalt, April 2004, (<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp33-c2.pdf>)

(21) DermNet NZ: The dermatology resource, (<http://www.dermnet.org.nz/dermatitis/cobalt-allergy.html>)

## **W – Wolfram (Tungsten)**

### **Anbefalinger**

Der findes ingen

Wolfram udgør sammen med molybdæn og krom sektion VI i det periodiske system og deler mange kemiske egenskaber. Wolfram er et forholdsvis sjældent metal, det er mængdemæssigt nr. 54 i rækken af elementer på jordens overflade (15).

### **Fysiologi og metabolisme**

Der findes minimal evidens på wolfram-metabolisme i mennesker. Menneskers indtag af wolfram stammer hovedsageligt fra mad og vand. Wolfram udskilles primært gennem urin, men også gennem fæces (15).

### **Toksicitet**

Kvalme, fulgt af slagtilfælde, 24-times koma, midlertidigt nyresvigt og efterfølgende tubulær nekrose og anuri blev rapporteret hos en mand, der havde indtaget metallisk wolfram i et mix af øl og vin (Marquet et al. 1997). Akut oral eksponering for wolfram synes ikke at udgøre speciel toksisk fare, baseret på oral LD50-værdier fra 240 til 11.300 mg/kg/dag for adskillige, opløselige wolfram-forbindelser(7).

Wolfram ser ud til at have lav, akut toksicitet. Det er relativt ikke-toksisk, når det indtages i store doser oralt. (15).

NOAEL: 25–80 g af tungsten pulver givet som substitut for barium i radiologiske undersøgelser (7).

(15) University of Nevada, Fisher et al. (<http://www.unce.unr.edu/publications/SP03/SP0317.pdf>)

(7) The Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR); Toxicological profile for Tungsten, ([www.atsdr.cdc.gov](http://www.atsdr.cdc.gov)) August 2005

## **Ni – Nikkel**

### **Anbefalinger**

Der findes ingen.

Nikkel er et metal, der findes naturligt i vores miljø. Det findes i jord og strømmer ud ved vulkanudbrud. Nikkel er mængdemæssigt nr. 24 i rækken af elementer på jordens overflade. I miljøet findes det oftest i kombination med oxygen eller svovl som oxider eller sulfitter.

Fødevarer indeholder nikkel og er hovedkilden til eksponering i befolkningen. Gennemsnitligt indtag er 170 µg nikkel fra fødevarer pr. dag. Chokolade, sojabønner, nødder og havre er eksempler på fødevarer som naturligt indeholder store mængder nikkel. Gennemsnitligt, dagligt indtag fra vand er ca. 2 µg (14).

### **Fysiologi og metabolisme**

Når nikkel kommer ind i kroppen, kan det vandre hvor som helst, men hovedsageligt går det til nyurerne. Størstedelen forlader kroppen med fæces, og den smule der kommer i blodet udskilles med urinen (14).

GD Nielsen et. (1999) viste at nikkeloptagelsen kan variere fra 0,7 til 6 % af den perorale indtagne mængde, hvis nikkel tilsættes som nikkelsulfat opløst i mad eller i

vand eller en kapsel indtaget sammen med et måltid. Indtages nikkel derimod fastende optages op mod 12-33 % (17).

### **Toksicitet**

Mennesker, der ikke er overfølsomme over for nikkel, skal spise store mængder, før det har sundhedsskadelige konsekvenser. Arbejdere, der ved et tilfælde drak vand som indeholdt 250 ppm nikkel, fra en kontamineret brønd fik mavepine, forhøjede røde blodlegemer og en forhøjet mængde protein i urinen. Denne koncentration af nikkel er mere end 100.000 gange større end nikkelindholdet i normalt drikkevand.

Det er rapporteret, at usædvanligt forhøjede nikkelkoncentrationer i mad og vand, har medført lungesygdomme i hunde og rotter samt forstyrrelser i mave, blod, lever, nyre og immunsystemet hos rotter og mus – ligeledes forstyrret deres udvikling og reproduktivitet (14).

### **Allergi**

Jf. Miljøministeriets miljøprojekt Nr. 1011 2005 vil 1% af de mest følsomme nikkelsensibiliserede individer kunne reagere systemisk ved indtagelse af mellem 0,22 og 0,35 mg nikkel. Indtag på 0,55 – 1,33 mg nikkel vil forårsage en systemisk reaktion hos 10 % af de mest følsomme individer (17).

(14) The Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR); Toxicological profile for Nikkel, August 2005 (<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/phs15.html>)

(17) Miljøministeriet; Miljøprojekt Nr. 1011 2005, Jensen CS, Johansen JD, Menné T & Vølund Aa.

## 8 Publikationsliste

### Publiceret materiale og anden formidling i projektet MetalinFood

#### Publiceret materiale og formidling i projektet MetalinFood

##### Videnskabelige artikler i internationale tidsskrifter

1. M.S. Jellesen, P. Møller, The electrochemical deposition of tin-nickel alloys and the corrosion properties of the coating. *Plating and Surface Finishing*, 92 (2005), 36-41.
2. M.S. Jellesen, A. Rasmussen and L.R. Hilbert, A review of metal release in the food industry. *Materials and Corrosion* 57, 5 (2006) 1-10.
3. M.S. Jellesen, L.R. Hilbert, T. Menné, P. Møller, Nickel-containing coins: a health risk for nickel-sensitive individuals? *British Journal of Dermatology*, 155 (2006) 1301-1303.
4. M.S. Jellesen, M. Ø. Hansen, L. R. Hilbert, P. Møller, A block-on-ring tribocorrosion setup for combined electrochemical and friction testing. *Tribotest* 13, 3 (2007) 115-127.
5. M. S. Jellesen, M. K. Hansen, L. R. Hilbert , P. Møller, Erosion-Corrosion Behavior of Innovative Hardening Treatments and Coatings on Stainless Steels for Food Industry Applications. *Journal of applied surface finishing*, 2, 1 (2007) 56-62.
6. M. S. Jellesen, L. R. Hilbert, T. Menné, P. Møller, Studies on Tribocorrosion Explain Low Nickel Release from Euro Coins. *Corrosion Management*, March/April , no. 76, (2007) 9-14.
7. M. S. Jellesen, M. Ø. Hansen, L. R. Hilbert, P. Møller, Corrosion and wear properties of materials used for minced meat production. Accepted August 2007 for publication in *Journal of Food Process Engineering*.
8. M. S. Jellesen, T. Christiansen, L. R. Hilbert , P. Møller, Erosion-corrosion and corrosion properties of gaseous nitrided and DLC coated austenitic stainless steel. Submitted July 2007 for publication in *Wear*.

##### Videnskabelig afhandling

M.S. Jellesen, Tribocorrosion properties of metallic materials and effects of metal release, Ph.D thesis, Technical University of Denmark 2007

##### Konferenceartikler

1. M.S. Jellesen, P. Møller, The electrochemical deposition of tin-nickel alloys and the corrosion properties of the coating. A conference paper in AESF Proceedings, Sur / Fin, St. Louis, USA, 2005.
2. M.S. Jellesen, Erosionskorrosion - mekanismer, egenskaber og måling. A conference paper in Danish, presented at DMS Vintermøde and in DMS proceedings: Korrosion - mekanismer, havarier og beskyttelse, ISBN: 87-87535-35-1, pp. 187-204, 2006.
3. L.R. Hilbert, P. Møller, Korrosion af rustfrit stål i frugt- og grøntsagsjuicer, mekanismer og konsekvens, Presented at: Korrosion - mekanismer, havarier og beskyttelse. Sorø, Dansk metallurgisk selskab. DMS 2006, pp. 19-32, ISBN: 87-87535-35-1
4. M. S. Jellesen, M. Ø. Hansen, L. R. Hilbert, P. Møller, Setup for combined electrochemical and friction testing during sliding wear. A conference paper

- presented at Nordtrib 2006, Copenhagen. In The 12th Nordic Symposium on Tribology, DTU Tryk, ISBN: 87-904 16-17-1, 2006.
5. M. S. Jellesen, L. R. Hilbert, P. Møller, Erosion-corrosion behaviour of innovative hardening treatments and coatings on stainless steels for food industry applications. A conference paper presented at Sur/Fin and in AESF proceedings Sur/Fin, Milwaukee, USA, 2006.
  6. M. S. Jellesen, L. R. Hilbert, P. Møller, Erosion-corrosion behaviour of innovative hardening treatments. A conference paper presented at Eurocorr, Maastricht and in Eurocorr Proceedings, 2006.
  7. M. S. Jellesen, L. R. Hilbert T. Menné, P. Møller, Studies on tribocorrosion explain low nickel release. A conference paper presented at Eurocorr, Maastricht and in Eurocorr Proceedings, 2006.
  8. Morten S. Jellesen, Lisbeth Rischel Hilbert, Per Møller, The electrochemical behaviour of innovative hardening treatments and coatings on stainless steels exposed to erosive-corrosive conditions in the food industry. Electrochemical Science and Technology Conference Technical University of Denmark, oct. 5-6, 2006
  9. M. S. Jellesen, L. R. Hilbert, P. Møller, Corrosion and Wear in the Food Industry. A conference paper presented at the 14th Nordic Corrosion Congress, NKM 14, Copenhagen, 2007.
  10. M. S. Jellesen, L.R. Hilbert, P. Møller, Tribocorrosion in the Food Industry. A conference paper presented at the Bio-Tribocorrosion session at Eurocorr, Freiburg in Breisgau and in Eurocorr Proceedings, 2007
  11. W.-C. Chiang, L. R. Hilbert, T. Tolker-Nielsen, P. Møller, "Bacterial inhibiting surfaces caused by the effect of silver release and/or electric field", Biocorys, Paris June 2007.
  12. Poulsen LK, Novel foods, regulations, and potential allergenicity. Workshop: Current Problems in Food Allergy, XXVI Congress of the European Academy of Allergy and Clinical Immunology, Göteborg, Sweden, June 9-13, 2007

#### Temadage

06/10 -05 ATV-SEMAPP temadag: Kan fødevarer blive forurenset med metal under produktion? Informationsseminar afholdt i samarbejde med ATV-SEMAPP, hvor baggrund, metoder og resultater blev præsenteret for dansk industri (60 deltagere).

#### Program:

##### Metaller i fødevarer:

- Hvad ved vi i dag om råvarer, Erik Huusfeldt Larsen, DFVF
- Sundhed, allergi og acceptabelt indtag, Lars K. Poulsen, AK
- Hvad er levetiden af en metallisk konstruktion?, Per Møller, IPL
- Hvad sker der hvis jeg spiser en partikel rustfrit stål?, Lisbeth Hilbert, IPL

##### Fra råvare til færdigprodukt:

- Hvordan produceres fødevarer? Enhedsoperationer, udstyr og skader, H.C. Dam, IPU
- Hvordan analyseres for spormængder af metal i fødevarer?, Jens Sloth, DFVF

##### Laboratoriesimulering:

- Hvordan kan man simulere og teste for korrosivt slid, Morten Jellesen, IPL
- Korrasive fødevarer – skader og miljøets betydning, Lisbeth Hilbert, IPL

8/10-2007 Metalafgivelse til fødevarer under produktion: - Risiko og problemløsning, Temadag i samarbejde med ATV-SEMAPP. Fremlæggelse af projektets resultater og debat. Program:

- Velkomst. Baggrund og vision for forskningsprojektet MetalinFood, Per Møller, IPL Procesudstyr under normal drift uden større mekanisk belastning, Lisbeth Hilbert, IPL
- Højrisiko systemer – kan kombinationen af slid og aggressive miljøer øge metalafgivelsen?, Morten Jellesen, IPL
- Metalpartikler i fødevaren – hvordan kan det måles?, Jens J. Sloth, Fødevareinstituttet
- Metalpartikler – kan de findes og kan de fjernes?, Lisbeth Hilbert, IPL
- Bedre materialevalg baseret på forståelse af nedbrydningsmekanismer, Morten Jellesen, IPL
- Hvad er naturligt forekommende metalindhold og hvad er en forurening?, Erik Huusfeldt Larsen, Fødevareinstituttet
- Sundhed, allergi og acceptabelt indtag – konsekvenser af de fundne niveauer af metalafgivelse, Lars K. Poulsen, Rigshospitalet
- Anbefalinger fra MetalinFood til industri, myndigheder og forbrugere, Per Møller/Lisbeth Hilbert, IPL

#### Anden faglig formidling

Metalinfo - Et forskningsprojekt om forurening af fødevarer med metaller under produktion

- Informationsfilm - produceret af DTU, marts 2008
- Guideline/Booklet der udsendes sammen med filmen, opsummerer projektets resultater og anbefalinger. Forfattere L.R. Hilbert, P. Møller, M.S. Jellesen, E.H. Larsen, J.J. Schnoor, L.K. Poulsen, H.J. Schnoor

#### Presse

1. Journalist Sebastian Swiatecki: MetalinFood resultater og problemstillinger beskrevet i to artikler i Jern- og Maskin Industrien, uge 44, november 2005, og to artikler i Proces Teknik 7/11 2005 om hhv. korrosion og slid, og om effekt af rengøring på korrosion.
2. Journalist Bjørn Godske: "Fødevarer er hårde ved procesudstyret", MetalinFood resultater og problemstillinger beskrevet i Ingeniøren, nr 43, 27. oktober 2006.
3. Journalist Eskil Sørensen, " Industrien øger brug af belægninger på maskindele", Ingeniøren, nr 41, 12. oktober 2007
4. Redaktør Michael Strangholz, "Forskere frikender Euromønter for allergi", DTU AVISEN, 5. november 2007, nr. 9

#### Industrirapporter

Endelige udgaver ultimo 2007. Forfattere: Main report: L.R. Hilbert, M.S. Jellesen, Dep. of Manufacturing Engineering and Management, DTU, Appendix II: H.J. Schnoor, National University Hospital, Appendix III: E.H. Larsen, National Food Institute, DTU

1. Investigation of metal release during production of mustard
2. Investigation of metal release during production of ketchup
3. Investigation of metal release during production of emulsifiers
4. Investigation of metal release during production of tomato soup
5. Investigation of metal release during production of snack pellets
6. Investigation of metal release during production of minced beef meat
7. Investigation of metal release during production of apple juice

8. Investigation of metal release during production of chocolate milk
9. Investigation of metal release during production of ice-cream
10. Investigation of metal release during production of soya base
11. Investigation of metal release during production of cheese
12. Investigation of metal release during production of canned meat
13. Investigation of metal release during production of yoghurt

#### Studenterprojekter (diplom eller civilingeniørstuderende)

1. Linda Nørskov, Korrosion af rustfrit stål i fødevareindustrien, Bachelor projekt, DTU, januar, 2004
2. Jens Holm Laursen, Karakterisering af TIG svejsning i rustfrit stål, Master projekt, DTU, september, 2004
3. Anders Black, Korrosion af fødevarerelaterede metalliske materialer i juice. Master projekt, DTU, december, 2004
4. Stine Garder Jensen & Mette Ladegaard Larsen: Vurdering af fejlkilder i nuværende metoder til måling af nikkelafgivelse og forslag til nye metoder baseret på indledende eksperimenter, Svendestykke, december 2004, i faget Korrosion (teori og teknologi).
5. Rune Højsholt, Karakterisering af tantalbelægninger. Master projekt, DTU, februar 2005, FORTROLIGT
6. Thomas Rove, Undersøgelse af erosionskorrosion på modificerede ståloverflader, specialkursus, DTU, forår 2006\*
7. Kasper Munk Eliasen, Termokemisk behandling af Ni-legeringer, specialkursus, DTU, efterår 2005
8. Torben Ruby, Maskintest af block-on-ring tribometer, specialkursus, DTU, forår 2006
9. Søren B. Hasted, Casper L. Frederiksen, Videregående undersøgelser af korrosionsforhold for hårdkrom anvendt I levnedsmiddelindustrien, specialkursus, DTU, forår 2006\*
10. Søren B. Hasted, Casper L. Frederiksen, Nedbrydningsmekanismer ved plast-metal interaktion i fødevareproduktion, Master projekt, DTU, efterår 2006, FORTROLIGT
11. Daniela Mam Taha, Funktionelle overflader til hæmning af biofilmdannelse, Bachelorprojekt, DTU, efterår 2006
12. Hengameh Mirsepasi, Misfarvning af rustfrit stål I fødevareindustri, Bachelorprojekt, forår 2007

#### Kursus\*

Kursus i hygiejnisk design januar 2005, efterår 2005, efterår 2006, efterår 2007 hvor også elever fra KVL deltager. Ved kurset i 2007 deltager over 75 studerende fra levnedsmiddel og kemiingeniøruddannelsen.

#### Andre foredrag ved symposier og møder, posters\*

1. Morten S. Jellesen, Hvad er tribokorrosion og hvordan mäter man det?, 29/9-04 ATV-SEMAPP Funktionelle overflader, Århus.
2. Per Møller: Galvaniske overfladebelægninger som løsning på tribologiske problemer, 29/9-04 ATV-SEMAPP Funktionelle overflader, Århus.
3. Lisbeth R. Hilbert: Materialevalg og overfladekvalitet er mere end hygiejne, 28/10-04 TKVDN (Teknisk komité for vaske- og desinfeksjonsmidler til næringsmiddelindustrien), temadag: Rent – rett og slett, Oslo

4. Morten S. Jellesen, Hvad er tribokorrosion og hvordan det måles. 1/6-05 Erfa gruppemøde Overfladebehandling, Århus
5. Poster: 8/5-05 Minde Micro and Nano Deposition, Barcelona, M.S. Jellesen, Corrosion and Wear in the Food Industry
6. 11/3-05 Materials technology colloquim, DTU Lyngby, Presentation: Morten S. Jellesen, Failure analysis - the real world is cruel !?
7. 10/9-04 DTU Gensynsdag, Lyngby, Poster: Morten S. Jellesen, Tribokorrosion.
8. 14/6-05 CMC Biopharmaceuticals A/S gå-hjem-møde, Lisbeth R. Hilbert: Overfladeruhed og krav udstyr til i pharma/biotek industrien
9. 21/9-05 MORK A/S, gå-hjem-møde, foredrag: Lisbeth R. Hilbert. Overfladeruhed og krav udstyr til i pharma/biotek industrien – CIP systemer.
10. 13/02-07 Materials Technology Colloquium, Morten S. Jellesen, Improving food processing equipment by the use of a Block-on-Ring tribocorrosion setup.
11. Lisbeth Hilbert: "Hvordan kan man simulere og teste korrosivt slid?", 19. september 2006 ved Stålcentrum stormøde
12. Temadag om "Barrierer i materialevalg", 29. maj 2007 arrangeret af Stålcentrum under \*ledelse af Lisbeth Hilbert, DTU. Præsentation L. Hilbert: "Materialevalg, hvilke rammer giver lovgivningen?"
13. Temadag om "Sikker rengøring uden materialenedbrydning" 27. november 2007 arrangeret af Stålcentrum under ledelse af Lisbeth Hilbert og Morten Jellesen, DTU.

#### Interne rapporter\*

1. A.A. Rasmussen, L.R. Hilbert: Metal Release by Corrosion and Wear in the Food Industry; a literature study, DTU, 2004
2. A.A. Rasmussen, L.R. Hilbert: Characterisation of metal powder of type ASTM 316, DTU, 2004
3. M. Jellesen, Erosionskorrosion af plasmanitreret rustfrit stål, DTU, okt. 2006
4. M. Jellesen, Erosionskorrosion af DLC- belagt rustfrit stål, DTU. nov. 2006
5. Diverse interne arbejdsdokumenter