



## PROJEKTER - SLUTRAPPORT

### Fluorerede organiske stoffer i pap og papir fødevarerkontaktmaterialer (2018)

J. nr.: 2015-29-61-00340

#### BAGGRUND OG FORMÅL

Fluorerede alkylerede stoffer (PFAS) er en stor gruppe af stoffer, som har svært ved at blive nedbrudt i miljøet. De kan anvendes til at gøre pap- og papiremballage, fx bagepapir, madpapir og fastfood emballage, fedt- og vandafvisende. Den Europæiske Fødevarerikkerhedsautoritet (EFSA) har i 2018 evalueret stofferne perfluoroktancarboxylsyre (PFOA) og perfluoroktansulfonsyre (PFOS). Disse to stoffer ophobes i mennesker med en halveringstid på ca. 5 år for PFOS og 2-4 år for PFOA. EFSA konkluderer, at vores udsættelse for PFOS og PFOA for en betydelig del af den europæiske befolkning overstiger de foreslåede midlertidige tolerable ugentlige indtag (TWI'er). EFSA's vurdering er ikke endelig, men EFSA vil sammen med evalueringen af række andre PFAS stoffer i 2019 revurdere deres vurdering af PFOS og PFOA fra 2018.

Der er et generelt krav til alle fødevarerkontaktmaterialer om, at de ikke må afgive stoffer i sundhedsskadelige mængder til fødevarer (artikel 3 i forordning 1935/2004). Dette krav gælder også for fødevarerkontaktmaterialer af pap og papir, men der findes ingen EU grænseværdier for disse typer af materialer.

Fødevarestyrelsen fraråder anvendelsen af alle fluorerede organiske stoffer i fødevarerkontaktmaterialer af pap og papir og har i 2018 fastsat en indikatorværdi for, hvornår et indhold betragtes som et utilsigtet baggrunds niveau (Tabel 1). Indikatorværdier medtager hele gruppen af organiske fluorerede forbindelser udtrykt som totalt organisk fluor (TOF). DTU Fødevarerinstittet har fastsat aktionsgrænseværdier for specifikke fluorerede stoffer, som er blevet opdateret i 2019 efter EFSA's midlertidige vurdering fra 2018 (Tabel 2). Formålet med dette projekt er dels at undersøge tilstedeværelsen i materialerne og migrationen til fødevarer af en række specifikke fluorerede stoffer og dels at undersøge indholdet af totalt organisk fluor i materialerne.

**Tabel 1.** Indikatorværdi for totalt organisk fluor (TOF)

Gruppe af stoffer	Indikatorværdi (µg/dm <sup>2</sup> papir)
TOF	10

**Tabel 2.** Aktionsgrænseværdier for migration af PFAS stoffer til fødevarer

Gruppe af stoffer	Enkeltstof	Aktionsgrænseværdi (mikrogram/kg fødevarer) 2015/2019
<u>Gruppe 1</u> Perfluorocarboxylsyrer (PFCA) og stoffer der kan nedbrydes (er precursors) til PFCA (C <sub>4</sub> -C <sub>16</sub> ), fx FTOH, mono-, di- og tri-PAPs (4:2-16:2)	PFOA	5/0,05
<u>Gruppe 2</u> Perfluoralkyl sulfater (PFSA) og stoffer der kan nedbrydes (er precursors) til PFSA (C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub> ), fx PFOSA	PFOS	5/0,10



## Regler

- Forordning 1935/2004 om materialer og genstande bestemt til kontakt med fødevarer

---

## METODE OG RESULTATER

---

### Prøver

Fødevarestyrelsen udtog i perioden august til november 2018 i alt 30 prøver af pap og papir fødevarekontaktmaterialer. En oversigt over prøverne fremgår af Tabel 3.

**Tabel 3.** Oversigt over prøver udtaget til projektet

Prøvetype	Antal prøver
Bageforme	2
Brødposer	2
Burgerboks	1
Burgerlommer/ark	6
Chokoladeæske	1
Papæske	1
Muffin-forme	5
Papbakke, lille	1
Pizzabakker	4
Pølsebakker/æsker	2
Pomfritbakker	2
Slikpose	1
Vokspapir	2
<b>I alt</b>	<b>30</b>

Prøverne blev sendt til DTU Fødevareinstituttet til analyse for specifikke fluorerede organiske stoffer og til et eksternt laboratorium til analyse for totalt organisk fluor (TOF).

### Analysemetode for specifikke fluorerede stoffer

Fødevarekontaktmaterialerne af pap og papir blev screenet for indhold af specifikke fluorerede organiske stoffer ved at 6 kvadratcentimeter materiale blev ekstraheret i 1 mL ethanol på ultralydsbad i 1 time ved 60°C. For screening af fluortelomer alkoholer (FTOH) blev 6 kvadratcentimeter materiale ekstraheret i 1 mL methanol på ultralydsbad 1 time ved 55°C.

Prøver med et indhold af fluorerede organiske stoffer blev herefter migrationstestet dobbeltsidigt til fødevareresimulatoren 10% ethanol/vand eller 50% ethanol/vand, idet 6 kvadratcentimeter materiale blev neddyppet i 1,5 mL fødevareresimulator i 2 timer ved 70 °C. Migrations testen blev udført som en trippebestemmelse. Prøver der anvendes til fede fødevarer blev migrationstestet med 50% ethanol/vand (bageform til tærte, chokoladeæske, muffinform, pizzabakker, pomfritbakke og pølseæske) og andre prøver med 10% ethanol/vand (burgerark og burgerlommer).



Alle prøveekstrakter og -migrater blev analyseret for indhold af 24 specifikke fluorerede organiske stoffer, heraf 19 stoffer i gruppe 1 og 5 stoffer i gruppe 2 (jf Bilag 1), ved væskkromatografi koblet til tandem massepektrometri (LC-ESI-MS/MS). Indhold af fluorerede stoffer i prøveekstrakterne er bestemt ud fra sammenligning med analysen af specifikke standardstoffer. Analysemetoden (FC430) er akkrediteret. Metodens detektionsgrænser (LOD) for de undersøgte stoffer ligger i området (jf bilag 1): 0,003-0,03 mikrogram/kg fødevarer for perfluorcarboxylsyrer og sulfonsyrer; 0,04-0,09 mikrogram/kg fødevarer for mono- og diPAPs; og 0,37-1,37 mikrogram/kg for fluortelomer alkoholer. Detektionsgrænsen er omregnet fra ng/mL prøveopløsning til enheden mikrogram/kg fødevarer for de enkelte prøver. For omregning fra mikrogram/kvadratdecimeter til mikrogram/kg fødevarer er der anvendt det (for plast) konventionelle overflade til volumen forhold på 6 kvadratdecimeter/kg fødevarer.

### **Analyse for totalt organisk fluor (TOF)**

Analyserne blev foretaget ved et eksternt laboratorium med forbrændings ionkromatografi af fluorid (CIC-F). Prøven afbrændes med ren ilt ved høj temperatur, hvorved de fluorerede organiske stoffer nedbrydes til hydrogenfluorid, som opsamles og neutraliseres i natriumhydroxid. Prøveopløsningens indhold af fluorid (F<sup>-</sup>) måles ved ionkromatografi med ledningsevne detektion. Kvantificeringsgrænsen for metoden varierer med vægtfylde for materialet men er typisk 0,4-0,6 mikrogram totalt organisk fluor/kvadratdecimeter fødevarerkontaktemateriale.

### **Resultater**

Der er fundet indhold af specifikke organiske fluorerede stoffer i ekstrakt fra 9 ud af de 30 undersøgte prøver, men der blev ved efterfølgende test af migration til fødevarer simulator ikke fundet indhold over detektionsgrænserne (Tabel 4).

6:2-FTOH blev målt i ekstrakter fra burgerlommer (4,5 mikrogram/kg fødevarer), burgerark (2,17 mikrogram/kg fødevarer) og tærteforme (1,03 mikrogram/kg fødevarer). PFBA blev fundet i burgerlommer (< 0,06 mikrogram/kg fødevarer). PFOS blev fundet i ekstrakter fra chokoladeæsker (0,016 mikrogram/kg fødevarer) og 3 pizzabakker (0,009, 0,0013 og 0,015 mikrogram/kg fødevarer). Derudover blev 4H-PFOS målt i en enkelt muffinform (0,024 mikrogram/kg fødevarer).

Analyseresultater for totalt organisk fluor (TOF) viste indhold over Fødevarestyrelsens indikatorværdi på 10 mikrogram fluor/kvadratdecimeter materiale for 20 ud af de 27 undersøgte fødevarer kontaktematerialer. Resultaterne varierede fra <LOD til 430 mikrogram fluor/kvadratdecimeter. Højeste indhold blev fundet i muffinforme og papindlæg (430 og 380 mikrogram fluor/kvadratdecimeter); burgerark (220 mikrogram fluor/kvadratdecimeter); muffinforme (190 mikrogram fluor/kvadratdecimeter) og bageforme (150 mikrogram fluor/kvadratdecimeter). De tre prøver, hvor der blev fundet 6:2-FTOH i ekstrakter af prøverne, indeholdt samtidig TOF i emballagen i relativt høje koncentrationer (91, 220 og 150 mikrogram fluor/kvadratdecimeter).



**Table 4.** Prøveoplysninger, indhold af specifikke fluorerede organiske stoffer i ekstrakter og migrater og indhold af TOF (totalt organisk fluor) i fødevarerkontaktmaterialer.

Prøvetype	Gruppe 1 stoffer	Gruppe 2 stoffer	Migration	Totalt organisk fluor
	mikrogram PFOA ækvivalenter/kg fødevarer	mikrogram PFOS ækvivalenter/kg fødevarer	mikrogram/kg fødevarer	mikrogram fluor/kvadratdecimeter
Bageform	i.p.	i.p.	-	<0,4
Bageform, tærte	1,17	i.p.	i.p.	150
Bakke	i.p.	i.p.	-	32
Brødpose	i.p.	i.p.	-	<0,4
Burgerark	2,5	i.p.	i.p.	220
Burgerboks	i.p.	i.p.	-	68
Burgerlommer	i.p.	i.p.	i.p.	3,8
Burgerlommer	i.p.	i.p.	-	<0,4
Burgerlommer	< 0,09	i.p.	i.p.	12
Burgerlommer	5,1	i.p.	i.p.	91
Burgerpapir	i.p.	i.p.	-	-
Chokoladeæske	i.p.	0,016	i.p.	61
Papæske	i.p.	i.p.	-	<3,4
Muffinform	i.p.	i.p.	-	-
Muffinform	i.p.	i.p.	-	190
Muffinform	i.p.	i.p.	-	77
Muffinform	i.p.	0,028	i.p.	48
Muffinform	i.p.	i.p.	-	430
Papindlæg	i.p.	i.p.	-	380
Pizzabakke	i.p.	0,013	i.p.	110
Pizzabakke	i.p.	i.p.	-	45
Pizzabakke	i.p.	0,009	i.p.	87
Pizzabakke	i.p.	0,015	i.p.	86
Pomfrit bakke	i.p.	i.p.	i.p.	25
Pomfrit bakke	i.p.	i.p.	-	38
Pølsebakke	i.p.	i.p.	-	29
Pølseæsker	i.p.	i.p.	i.p.	51
Slikpose	i.p.	i.p.	-	<0,6
Vokspapir	i.p.	i.p.	-	<0,6
Vokspapir	i.p.	i.p.	-	-

i.p. intet påvist

## KONKLUSION OG VURDERING

I alt 30 prøver af fødevarerkontaktmaterialer af pap og papir blev analyseret for indhold af specifikke fluorede organiske stoffer og totalt organisk fluorid (TOF).



Der er fundet indhold af specifikke fluorerede stoffer i ekstrakt fra 9 prøver, men ved efterfølgende test af migration til fødevarsimulator, blev der ikke fundet indhold. Analyseresultater for totalt organisk fluor (TOF) viste indhold over Fødevarestyrelsens indikatorværdi på 10 mikrogram fluor/kvadratdecimeter for 20 ud af 27 fødevarekontaktmaterialer (<4-430 mikrogram fluor/kvadratdecimeter materiale).

Projektleder fra Fødevarestyrelsen: Charlotte Legind ([chale@fvst.dk](mailto:chale@fvst.dk))

Projektansvarlig, Fødevarestyrelsens laboratorium i Århus: Bolette Okholm ([book@fvst.dk](mailto:book@fvst.dk))

Projektansvarlig fra DTU Fødevareinstituttet: Kit Granby ([kgra@food.dtu.dk](mailto:kgra@food.dtu.dk))

Dato: August 2019



## Bilag 1. Detektionsgrænser (LOD) og kvantifikationsgrænser (LOQ)

STOF	LOD		LOQ	
	mikro-gram/dm <sup>2</sup>	mikrogram/kg fødevarer	mikro-gram/dm <sup>2</sup>	mikrogram/kg fødevarer
Gruppe 1: Perfluorcarboxylsyrer (PFCA) og stoffer der kan nedbrydes til PFCA				
PFBA	0,005	0,030	0,010	0,060
PFPeA	0,001	0,008	0,003	0,015
PFHxA	0,001	0,007	0,002	0,015
PFHpA	0,001	0,007	0,002	0,013
PFOA	0,001	0,003	0,001	0,007
PFNA	0,001	0,003	0,001	0,005
PFDeA	0,001	0,005	0,002	0,010
PFUnDA	0,001	0,006	0,002	0,012
PFDoDA	0,001	0,008	0,003	0,015
PFTTrDA	0,001	0,005	0,002	0,009
PFTeDA	0,001	0,009	0,003	0,018
6:2 monoPAPs	0,01	0,04	0,01	0,08
8:2 monoPAPs	0,02	0,09	0,03	0,19
6:2/6:2 diPAPs	0,01	0,04	0,01	0,07
8:2/8:2 diPAPs	0,01	0,05	0,02	0,11
4:2 FTOH	0,23	1,37	0,46	2,7
6:2 FTOH	0,06	0,37	0,12	0,7
8:2 FTOH	0,10	0,58	0,19	1,2
Gruppe 2: Perfluoralkyl sulfater (PFSA) og stoffer der kan nedbrydes til PFSA				
PFBS	0,002	0,009	0,003	0,019
PFHxS	0,001	0,003	0,001	0,006
PFOS	0,001	0,005	0,002	0,009
4H-PFOS	0,002	0,012	0,004	0,024
PFDS	0,001	0,006	0,002	0,013
PFOSA	0,002	0,010	0,003	0,019