



## PROJEKTER - SLUTRAPPORT

### Fluorerede organiske stoffer i pap og papir fødevarekontaktmaterialer (2019)

J. nr.: 2019-29-61-00109

#### baggrund og formål

Fluorerede alkylerede stoffer (PFAS) er en stor gruppe af svært nedbrydelige stoffer. De kan anvendes til at gøre pap- og papiremballage, fx bagepapir, madpapir og fastfood emballage, fedt- og vandafvisende. Den Europæiske Fødevarsikkerhedsautoritet (EFSA) har i 2018 evalueret stofferne perfluoroktancarboxylsyre (PFOA) og perfluoroktansulfonsyre (PFOS) og en ny evaluering i 2020 med yderligere to PFAS, perfluorhexansulfonsyre (PFHxS) og perfluornonancarboxylsyre (PFNA) har været i høring. Halveringstider i mennesker for fx PFOS og PFOA er henholdsvis ca. 5 år og 2-4 år. EFSA har baseret de sundhedsbaserede vejledningsværdier på epidemiologiske undersøgelser. EFSA konkluderer, at vores udsættelse for summen af PFOS, PFOA, PFHxS og PFNA for en del af den europæiske befolkning overstiger det foreslåede midlertidige tolerable ugentlige indtag (TWI) på 8 nanogram/kg kropsvægt.

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

Fødevestyrelsen fraråder anvendelsen af alle PFAS i fødevarekontaktmaterialer af pap og papir. Fødevestyrelsen har på baggrund af rådgivning fra DTU Fødeveinstituttet fastsat en indikatorværdi for, hvornår et indhold betragtes som et utilsigtet baggrundsindhold (Tabel 1). Indikatorværdien medtager hele gruppen af organiske fluorerede forbindelser udtrykt som totalt organisk fluor (TOF). DTU Fødeveinstituttet har fastsat aktionsgrænseværdier for specifikke fluorerede stoffer (Tabel 2). Formålet med dette projekt er dels at undersøge tilstedeværelsen i materialerne og migrationen til fødevarer af enkelte PFAS stoffer og dels at undersøge indholdet af totalt organisk fluor i materialer. Derudover er der i projektet få analyser af fødevarer.

**Tabel 1.** Indikatorværdi for totalt organisk fluor

Gruppe af stoffer	Indikatorværdi (mikrogram/gram papir)
TOF	20

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

Gruppe af stoffer	Enkeltstof	Aktionsgrænseværdi (mikrogram/kg fødevarer)
<u>Gruppe 1</u> Perfluorkarboxylsyrer (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	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	0,10



## Regler

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

---

## metode og resultater

---

### Prøver

Fødevarestyrelsen udtog i perioden fra august til december 2019 i alt 24 prøver af pap og papir fødevarer-kontaktmaterialer og fire muffins med form. Både kagerne og emballagen blev analyseret. En oversigt over prøverne fremgår af Tabel 3.

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

Prøvetype	Antal prøver
Indpakkingspapir	1
Kageform	1
Kage-underlag	2
Kageæske	4
Muffins i form	4
Muffinform	9
Pizzabakke	2
Popcornpose	1
Pølsebakke	1
Smørrebrødspapir	1
Vokspapir	2
I alt	28

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

### Analysemetode for specifikke fluorerede stoffer

Analysemetoden for specifikke fluorerede organiske stoffer i ekstrakter og migrater fra pap og papir omfatter perfluorcarboxylsyre (PFCA), perfluorsulfonsyre (PFSA), perfluorophosphate (mono- og di-PAPs) og fluortelomer alkoholer (FTOH). Analyser af muffins er foretaget med en metode, der inkluderer betydelig oprensning og omfatter analyse for perfluorcarboxylsyre (PFCA) og perfluorsulfonsyre (PFSA). De stoffer, der indgår i analyserne, er opført i Bilag 1.

Fødevarer kontaktmaterialerne af pap og papir blev screenet for indhold af specifikke fluorerede stoffer ved at 6 kvadratcentimeter materiale blev ekstraheret i 1 mL 50% ethanol på ultralydsbad 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 fødevarer simulatoren 50% ethanol/vand, i det 6 kvadratcentimeter materiale blev neddyppet i 1,5 mL fødevarer simulator i 2 timer ved 70°C. Migrationstesten blev udført som en trippelbestemmelse.

Alle prøveekstrakter og -migrater blev analyseret for indhold af specifikke fluorerede organiske stoffer, heraf 19 stoffer i gruppe 1 og 5 stoffer i gruppe 2 (jf Bilag 1), ved væsekromatografi koblet til tandem massespektrometri (Bruker EVOQ LC-ESI-MS/MS). Indholdet af specifikke fluorerede stoffer i prøveekstrakterne er bestemt ud fra sammenligning med analysen af specifikke standardstoffer. Analysemetoden (FC430) er akkrediteret. Metodens detektionsgrænser for de undersøgte stoffer fremgår af bilag 1. 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. For muffins er detektionsgrænsen 0,02-0,08 mikrogram/kg fødevarer for perfluorcarboxylsyrer og -sulfonsyrer.

### **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. Detektionsgrænsen for metoden er ca 2 mikrogram fluor/g fødevarerkontaktmateriale og varierer derfor med vægtfylden af materialet, men den er typisk 0,5-4 mikrogram fluor/kvadratdecimeter fødevarerkontaktmateriale. Kvantificeringsgrænsen for metoden for pap og papirmaterialer baseret på 3 x spredningen på analyser med lave indhold er ca. 4-5 mikrogram/g fødevarerkontaktmateriale.

### **Resultater**

Der er fundet indhold over kvantifikationsgrænsen af specifikke organiske fluorerede stoffer i ekstrakter fra fire ud af 24 undersøgte fødevarerkontaktmaterialer (Tabel 4). Ved efterfølgende test af migration til fødevarer-simulator for de fire prøver med indhold, blev der i tre prøver fundet indhold i migraterne over kvantifikationsgrænserne. Ingen af de tre prøvers indhold var over aktionsgrænserne på 0,05 mikrogram/kg fødevarer for gruppe 1 stoffer og 0,1 mikrogram/kg fødevarer for gruppe 2 stoffer. Stoffet 6:2-FTOH blev målt i ekstrakt fra muffin form (1,06 mikrogram/kg fødevarer). I migratet var der ikke indhold over kvantifikationsgrænsen på 0,7 µg/kg fødevarer for 6:2 FTOH.

PFOA blev fundet i ekstraktet fra en kageæske svarende til 0,014 mikrogram/kg fødevarer og migratet fra æsken indeholdt 0,020 mikrogram/kg fødevarer.

PFOS blev detekteret i ekstrakter fra to pizzaæsker i koncentrationer på 0,017 mikrogram/kg fødevarer og 0,030 mikrogram/kg fødevarer. Der migrerede henholdsvis 0,009 mikrogram/kg fødevarer og 0,014 mikrogram/kg fødevarer fra de to pizzaæsker.

Analyseresultater for total organisk fluor (TOF) viste indhold over Fødevarestyrelsens indikatorværdi på 20 mikrogram fluor/gram materiale for seks af 21 fødevarerkontaktmaterialer (29%). Højeste indhold blev fundet i muffinforme (1148; 875; 749; 102; 62 mikrogram fluor/gram materiale) og i smørrebrødspapir (78 mikrogram fluor/gram materiale).

TOF indholdet er meget højere end forudsat ud fra summen af de målte specifikke fluorerede organiske forbindelser. Dette kan skyldes, at der er anvendt andre specifikke stoffer, end de der indgår i analyserne af de specifikke stoffer.



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

Prøvenr	Prøve-type	Ekstraktion			Migration <sup>b</sup>		Totalt organisk fluor (TOF)
		Enkelstoffer	Gruppe 1	Gruppe 2	Gruppe 1	Gruppe 2	Mikrogram fluor/gram materiale
		Mikrogram/kg fødevare	Mikrogram PFOA ækvivalenter/kg fødevare	Mikrogram PFOS ækvivalenter/kg fødevare	Mikrogram PFOA ækvivalenter/kg fødevare	Mikrogram PFOS ækvivalenter/kg fødevare	
19039919	Indpakningspapir	<LOQ <sup>a</sup>	<LOQ	<LOQ			6
19043689	Kageform	<LOQ	<LOQ	<LOQ			5
19044088	Kageunderlag	<LOQ	<LOQ	<LOQ			17
19039607	Kageunderlag	<LOQ	<LOQ	<LOQ			8
19038384	Kageæske	<LOQ	<LOQ	<LOQ			<5
19038385	Kageæske	<LOQ	<LOQ	<LOQ			<5
19043687	Kageæske	0,014 (PFOA)	0,014	<LOQ	0,020 ± 0,007	<LOQ	22
19043688	Kageæske	<LOQ	<LOQ	<LOQ			14
19039608	Muffin-form	<LOQ	<LOQ	<LOQ			62
19042664	Muffin-form	<LOQ	<LOQ	<LOQ			875
19042668	Muffin-form	1,06 (6:2-FTOH)	1,20	<LOQ	<LOQ	<LOQ	749
19043686	Muffin-form	<LOQ	<LOQ	<LOQ			103
19042675	Muffin-form	<LOQ	<LOQ	<LOQ			1148
19042885	Muffin-form	<LOQ	<LOQ	<LOQ			-
19043674	Muffin-form	<LOQ	<LOQ	<LOQ			-



Prøvenr	Prøve- type	Ekstraktion			Migration <sup>b</sup>		Totalt orga- nisk fluor (TOF)
		Enkeltstoffer	Gruppe 1	Gruppe 2	Gruppe 1	Gruppe 2	Mikrogram fluor/gram materiale
		Mikro- gram/kg fø- devare	Mikrogram PFOA ækviva- lenter/kg fø- devare	Mikrogram PFOS ækviva- lenter/kg fø- devare	Mikrogram PFOA ækviva- lenter/kg fø- devare	Mikrogram PFOS ækviva- lenter/kg fø- devare	
19043685	Muffin- form	<LOQ	<LOQ	<LOQ			-
19055350	Muffin- form	<LOQ	<LOQ	<LOQ			<5
19041929	Pizzaæske	0,017 (PFOS)	<LOQ	0,017	<LOQ	0,009 ± 0,001	15
19044090	Pizzaæske	0,030 (PFOS)	<LOQ	0,030	<LOQ	0,014 ± 0,002	16
19055275	Popcorn- pose	<LOQ	<LOQ	<LOQ			<5
19044082	Pølse- bakke	<LOQ	<LOQ	<LOQ			<5
19039606	Smørre- brødspa- pir	<LOQ	<LOQ	<LOQ			78
19039911	Vokspapir	<LOQ	<LOQ	<LOQ			7
19034750	Vokspapir	<LOQ	<LOQ	<LOQ			6

a) <LOQ: Under kvantifikationsgrænsen

b) Middel af tredobbelt bestemmelse ±95% konfidensinterval .



I de fire prøver af muffins blev der i tre af dem fundet indhold af perfluorpetancarboxylsyre (PFPeA) (Tabel 5) (Metoden er ikke valideret for muffins, men er testet i interkalibreringer af æg og mel). Muffinformene fra de fire prøver blev også ekstraheret, og her var der ikke fund af de specifikke PFAS stoffer. Indholdene skyldes derfor i dette tilfælde ikke migration fra muffinformene, men indhold fra ingredienserne (fx fra æg eller mel).

**Tabel 5** Prøveoplysninger, indhold af PFPeA (Perfluorpetancarboxylsyre) i muffins

Prøvenr	Prøvetype	Koncentration af PFPeA (perfluorpetancarboxylsyre) mikrogram/kg muffin
19042885	Muffins, chokolade	0,08
19055350	Muffins, jule	i.p.
19043674	Muffins, chokolade	0,28
19043685	Muffins, chokolade	0,13

i.p. intet påvist

---

## konklusion og vurdering

---

I alt 24 prøver (heraf fire forme med muffins) af pap og papir fødevarerkontaktmaterialer blev analyseret for specifikke fluorerede organiske stoffer samt totalt organisk fluor (TOF). Fire muffins blev analyseret for specifikke fluorerede organiske stoffer.

Det blev fundet indhold af specifikke fluorerede stoffer i ekstrakt fra fire prøver fra fødevarerkontaktmateriale, og ved efterfølgende test af migration til fødevarer simulator, blev der fundet specifikke fluorerede stoffer i tre af de fire prøver. De målte indhold var ikke over aktionsgrænserne.

Analyseresultater for total organisk fluor (TOF) viste indhold over Fødevestyrelsens indikatorværdi på 20 mikrogram fluor/gram materiale for seks af 21 fødevarerkontaktmaterialer (<5-1148 mikrogram fluor/gram materiale). Det var ikke muligt at kæde indholdene af TOF sammen med de målte specifikke stoffer.

Der blev fundet indhold af det fluorerede organiske stof PFPeA i tre ud af de fire prøver af muffins (0,08-0,28 mikrogram/kg muffin). Indholdene heri stammede ikke fra muffinformene.

Projektleder fra Fødevestyrelsen: Charlotte Legind ([chale@fvst.dk](mailto:chale@fvst.dk)) og Mette Holm ([meth@fvst.dk](mailto:meth@fvst.dk))

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

Dato: December 2020



### Bilag 1. Detektionsgrænser (LOD) og kvantifikationsgrænser (LOQ) udtrykt som enkeltstoffer

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
PFTrDA	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