

Vurdering af metode til bestemmelse af total organisk fluor (TOF) i fødevarekontaktmaterialer og bestemmelse af baggrundsniveau for TOF i pap og papir



Vurdering af metode til bestemmelse af total organisk fluor (TOF) i fødevarekontaktmaterialer og bestemmelse af baggrundsniveau for TOF i pap og papir

Kit Granby og Gitte Alsing Pedersen

Vurdering af metode til bestemmelse af total organisk fluor (TOF) i fødevarekontaktmaterialer og bestemmelse af baggrundsniveau for TOF i pap og papier

Rapport
April 2018

Af
Kit Granby og Gitte Alsing Pedersen

Udgivet af: Fødevareinstituttet, Kemitorvet 4, 2800 Kgs.Lyngby

Forord

Denne rapport er resultat af en indsats vedrørende metode til bestemmelse af total organisk fluor i fødevarekontaktmaterialer og tilhørende vejledende grænseværdi for indhold af total organisk fluor 2016-17. Projektet har fået bevilget penge fra Landbrugsstyrelsen (*Innovation nr. 33010-NIFA-16-640 Metode til bestemmelse af organisk fluor*) samt medfinansiering fra Miljø- og Fødevareministeriet særlige pulje.

Prøverne blev forberedt, ekstraheret og gjort klar til detektion af Kit Granby, DTU Fødevareinstituttet. Detektionen af fluorid, ekstraherbart organisk fluorid og total organisk fluorid er udført af to laboratorier på det danske marked for Fødevarekontaktmateriale analyser (Force Technology A/S og Eurofins A/S). Kit Granby og Gitte Alsing Pedersen har ansvaret for resultatvurdering og rapportskrivning.

Projektets DTU DOC-nummer: 16/22956

Lyngby, 19. marts 2018

Kit Granby Lektor

Gitte Alsing Pedersen, Seniorrådgiver

Indhold

Projektets vurderinger og konklusion.....	5
Vurdering af analysemetode til TOF og EOF.....	5
Vurdering af baggrundsniveau for total organisk fluor og ekstraherbart organisk fluor.....	6
Konklusion.....	7
1. Formål, baggrund og regler.....	9
1.1 Undersøgelsens formål.....	9
1.2 Baggrund.....	9
1.3 Lovgivning.....	10
1.4 Analysemetode(r) til bestemmelse af Total Organisk Fluor(TOF) og Ekstraherbart Organisk Fluor (EOF).....	12
2. Metoder og resultater.....	13
2.1 Validering af analysemetoder til bestemmelse af fluorid, EOF og TOF.....	13
2.2 Resultater af genfindingsforsøg.....	15
2.3 Bestemmelse af baggrundsniveau af TOF og EOF i papir.....	18
3. Sammendrag.....	23
Referencer.....	24
BILAG A.....	27
Den analytiske procedure til detektion af Total Organic Fluorine (TOF) ved Eurofins:.....	27
BILAG B.....	28
DTU's Validering af analysemetode til fluorid, EOF og TOF.....	28
BILAG C.....	30
Eksempel på ion-kromatogram.....	30

Projektets vurderinger og konklusion

Vurdering af analysemetode til TOF og EOF

Projektet har undersøgt analysemetoder til bestemmelse af uorganisk fluorid (F), totalt organisk fluor (TOF) og ekstraherbart organisk fluor (EOF) i fødevarekontaktmaterialer af papir, for at vurdere metodernes egnethed til kontrol af organiske fluorforbindelser (per- og polyfluorerede stoffer (PFAS) i pap og papir-emballage.

Den hidtil benyttede kommercielle metode til bestemmelse af total organisk fluor (TOF) er *Combustion Ion Chromatography of fluoride (CIC-F)*, hvor metodeprincippet er, at en prøvemængde afbrændes med ren ilt ved høj temperatur, hvorefter den frigivne fluorid detekteres ved ionkromatografi med ledningsevne-detektion. Undersøgelsen har vist, at metoden tilfredsstillende kan genfinde tilsat organisk fluor i form af perfluoroktansyre (PFOA). Forsøg med tilsætning af uorganisk fluorid til prøvematerialet har endvidere vist, at der kan forekomme interferens fra fluorid på måling af total organisk fluor (TOF) svarende til 2- 49 % genfindning af den tilsatte mængde fluorid. I de undersøgte prøver var niveauet af fluorid lavt hvorfor interferens kun vil have en ringe betydning på det samlede resultat for disse prøver. I tilfælde af et eventuelt højere indhold af fluorid i prøvematerialet, vil der kunne være en større påvirkning af interferens på resultatet af TOF, og dermed mulighed for falsk positive resultater. Det anbefales derfor at metoden udvides med en indledende vandig ekstraktion af et eventuelt indhold af fluorid i prøvematerialet.

Som et muligt alternativ til bestemmelse af materialernes indhold af organiske per- og polyfluorerede stoffer (PFAS) har projektet undersøgt og vurderet en metode til bestemmelse af ekstraherbart organisk fluor (EOF) i fødevarekontaktmaterialer af pap og papir. I EOF metoden ekstraheres eventuelt indhold af fluorid i emballagen indledningsvis med vand, hvorefter prøvens indhold af organisk fluor ekstraheres med organisk solvent (ethanol). Ved vandig ekstraktion af papir tilsat uorganisk fluorid (F), blev det meste fluorid i vandfasen genfundet og ved efterfølgende ethanol ekstraktion af organisk fluor (EOF), blev der kun påvist en lav interferens (svarende til 0-12% genfindning) fra det tilsatte fluorid. Ekstraktion af organisk fluor (EOF) er således vurderet teknisk set at kunne være egnet til at måle for total indhold af

ekstraherbart organisk fluor i fødevarekontaktmaterialer af pap og papir, efter forudgående vandig ekstraktion af eventuelt fluorid i prøven.

Ekstraktion af organisk fluor (EOF) har den fordel sammenlignet med bestemmelse af TOF, at metoden kun medtager ekstraherbare (og dermed potentielt migrerende) per- og polyfluorerede stoffer, hvorimod tungtopløselige stoffer og stoffer med lavt migrationspotentiale ikke bidrager til EOF. Eventuelle nedbrydningsprodukter og urenheder fra sådanne ikke ekstraherbare per- og polyfluorerede indholdsstoffer (f.eks. polymerer), vil kunne ekstraheres og dermed indgå i resultatet for EOF.

DTU har tidligere foretaget en risikovurdering af per-og polyfluorerede stoffer og ud fra deres egenskaber (persistens, bioakkumulerbarhed og toksicitet (PBT)) vurderet, at potentiel migration og dermed eksponering af disse stoffer bør være så lav som mulig svarende til en foreløbig vejledende grænseværdi for total organisk fluor (TOF) på $0,35 \mu\text{g F}/\text{dm}^2$ i papir og pap fødevareemballage. Med TOF metoden har det ikke været teknisk muligt at analysere på dette lave niveau. Det vides ikke, om det med EOF metoden vil være muligt at sænke detektionsgrænsen til dette niveau. Vurdering af dette vil kræve yderligere undersøgelser af metoden.

Vurdering af baggrundsniveau for total organisk fluor og ekstraherbart organisk fluor

På baggrund af analyse af total organisk fluor (TOF) i prøver af ikke-fluorbehandlet papir ($n=6$) beregnet til fødevarekontakt blev det gennemsnitlige baggrundsniveau for TOF bestemt til henholdsvis $1,0$ og $2,6 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ i de to laboratorier og de tilsvarende 99% konfidensintervaller for de målte indhold blev estimeret til $2,5$ og $6,2 \mu\text{g}/\text{dm}^2$. Da undersøgelsen kun har omfattet et mindre antal FKM prøver ($n = 6$), og kendskab til den faktiske variation i indhold af TOF i ikke fluorbehandlet papir derfor er begrænset, vurderes den højeste værdi svarende til $6 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ som estimat for et TOF baggrundsniveau.

Som beskrevet ovenfor, er der fundet mulig interferens fra fluorid, hvis dette er til stede i prøven. Analyse af fluorid i de undersøgte prøver viste, at indholdet er på niveau med eller, for to af prøverne, højere end resultaterne for TOF. Det er muligt at de høje indhold i disse to

prøver skyldes usikkerhed ved analyse af fluorid, da de høje indhold kun er målt i det ene af de analyserende laboratorier.

Ved analyse af prøvernes indhold af ekstraherbart organisk fluor (EOF) med den aktuelle analysemetode og nuværende detektionsgrænse blev gennemsnitsindholdet af EOF i de undersøgte prøver (n=6) bestemt til henholdsvis 1,1 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ og 2,2 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ i de to laboratorier. I 21 af de 23 målte prøver var baggrundsniveauet under metodernes detektionsgrænse (LOD) på 1 – 5 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$. På baggrund af de mange resultater under LOD fastsættes baggrundsniveauet for EOF, ud fra 95% konfidensintervallet for de målte niveauer. Baggrundsniveauet svarende til 95 % konfidensintervallet er estimeret til henholdsvis 2,1 og 4,5 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ for de to laboratorier. Da undersøgelsen også for EOF kun har omfattet et mindre antal FKM prøver (n = 6), og kendskab til den faktiske variation i indhold af EOF i ikke fluorbehandlet papir derfor er begrænset, vurderes den højeste værdi svarende til 5 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ som estimat for et EOF baggrundsniveau.

Det er muligt, at den nuværende detektionsgrænse for EOF metoden og dermed baggrundsniveauet for EOF vil kunne sænkes, f.eks. ved at tage mere pap/papir-prøve i arbejde, ved at mindske mængden af mikrokrystallinsk cellulose (til f.eks. 0,2 g) som det organiske ekstrakt inddampes på, samt ved at benytte mikrokrystallinsk cellulose med mindst muligt fluoridindhold.

Konklusion

Undersøgelsens resultater viser, at indhold af henholdsvis TOF og EOF i de analyserede prøver af ikke- fluorbehandlet papir til fødevarekontakt ligger på samme niveau svarende til < 0,4 – 5 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ (for TOF) og < 1 – < 5 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ (for EOF). Det er muligt at EOF metodens detektionsgrænse vil kunne optimeres og sænkes, og at de faktiske niveauer for EOF dermed vil være lavere end de rapporterede værdier.

Projektet viser, at der kan forekomme interferens fra fluorid ved bestemmelse af TOF. Dette vurderes særligt at kunne have betydning ved eventuelt høje indhold af fluorid i prøvematerialet med mulighed for falsk positive resultater. Det anbefales at metoden udvides med en indledende vandig ekstraktion af fluorid for at undgå risiko for falsk positive resultater.

DTU vurderer at metoden til bestemmelse af total organisk fluor (TOF), kan være egnet til fremtidig kontrol af fluorbehandlede emballager af pap og papir. Baggrundsniveauet for TOF svarende til 99 % konfidensinterval for de målte indhold i ikke-fluorbehandlet papir emballager, er estimeret til $6 \mu\text{g}/\text{dm}^2$. Niveauet vurderes at kunne danne baggrund for fastsættelse af en vejledende grænseværdi for total organisk fluor i papir beregnet til fødevarekontakt.

DTU vurderer ligeledes at metoden til bestemmelse af EOF kan være egnet til bestemmelse af total organisk fluor i papir beregnet til fødevarekontakt. Baggrundsniveauet for denne metode svarende til 95 % konfidensinterval for de målte indhold er estimeret til $5 \mu\text{g}/\text{dm}^2$, hvilket vurderes at kunne danne baggrund for fastsættelse af en vejledende grænse for ekstraherbart organisk fluor. Med metodens nuværende detektionsgrænse adskiller det estimerede baggrundsniveau sig ikke signifikant fra det baggrundsniveau, der er bestemt med TOF metoden. Det vurderes, at EOF metodens detektionsgrænse vil kunne optimeres og at baggrundsniveauet bestemt som EOF dermed vil kunne sænkes.

Ved analyse af EOF, bestemmes kun indholdet af ekstraherbare og dermed potentielt migrerende per- og polyfluorerede stoffer i emballagen. Denne metode er således bedre egnet, sammenlignet med TOF metoden, til estimering af den samlede eksponering af organiske fluorstoffer fra de undersøgte materialer. En risikovurdering vil imidlertid forudsætte, at indholdet af specifikke per- og polyfluorerede stoffer i ekstraktet bestemmes og vurderes toksikologisk, hvilket ikke har indgået i nærværende projekt.

1. Formål, baggrund og regler

1.1 Undersøgelsens formål

Formålet med nærværende projekt er

- 1) at undersøge, videreudvikle og evaluere metoder til analyse af totalt organisk fluor (TOF) og ekstraherbart organisk fluor (EOF) i pap og papir emballage, med henblik på at vurdere metodernes egnethed til kontrol af en vejledende grænseværdi for totalt organisk fluor i pap og papir emballage
- 2) med ovennævnte metoder, at analysere ikke-fluorbehandlet papir med henblik på at fastsætte et baggrundsniveau for TOF og EOF i sådanne materialer til brug for Fødevarerstyrelsens revurdering af en vejledende national grænseværdi.

1.2 Baggrund

Miljø- og Fødevarerministeriet fastsatte i 2015 en foreløbig vejledende grænseværdi for total organisk fluor i fødevarerkontaktmaterialer af pap og papir. Foreløbige undersøgelser har vist, at de målte indhold af total organisk fluor i ikke-fluorbehandlede prøver er over den fastsatte grænse. Der er således behov for at undersøge og fastsætte et baggrundsniveau for total organisk fluor i pap og papir emballage, som kan danne baggrund for Fødevarerstyrelsens revurdering af en vejledende national grænseværdi.

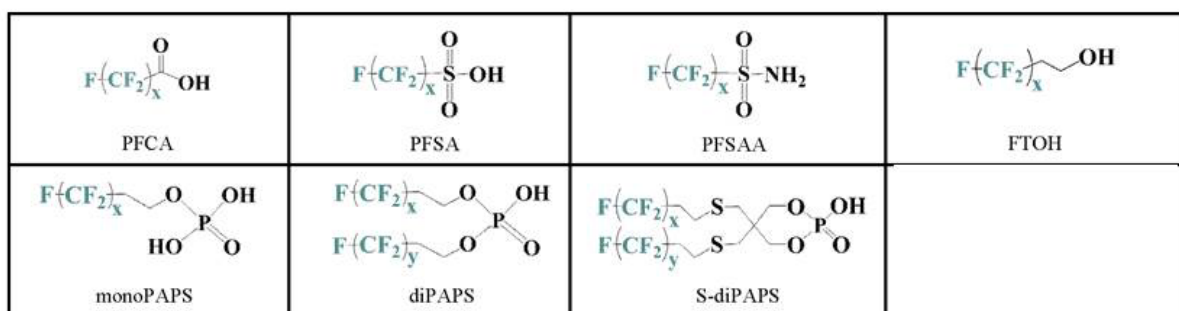
Per- og polyfluorerede stoffer omfatter en stor gruppe af forskellige stoffer, der blandt andet anvendes til at imprægnere fødevarerkontaktmaterialer af papir og pap, så det ikke suger fedt eller vand ved kontakt med fødevarer. De typiske emballager som imprægneres er beregnet til kontakt med fedtholdige fødevarer ved høj temperatur eller ved lang tids opbevaring, f.eks. muffins-forme, madpapir, fastfood emballage og til opbevaring af tørre fødevarer (f.eks. ingredienspulvere til madretter)^{1,2, 21}. Per- og polyfluorerede stoffer er persistente i miljøet og flere af stofferne og/eller deres nedbrydningsprodukter er toksiske, herunder hormonforstyrrende ^{3,4}, fosterskadende ^{5,6,7} og kræftfremkaldende ^{8,9}. Nogle af stofferne akkumuleres i kroppen over tid og halveringstiderne for f.eks. for PFOA (perfluoroktansyre), PFOS (perfluoroktansulfonsyre) og PFHxA (perfluorhexansyre) er henholdsvis ~4 år, ~5 år og ~8

år ¹⁰⁾. Eksempler på grupper af polyfluorerede stoffer kan ses i Figur 1. Uorganisk fluorid, der bl.a. anvendes i tandpasta, er ikke i samme grad giftigt som de organiske fluorforbindelser.

Definitioner¹¹⁾:

Uorganisk fluorid (engelsk: fluoride) refererer til F⁻, hvor F⁻ kan være bundet til en proton som HF, til positive metalioner eller til komplekse organiske eller uorganiske molekyler.

Organisk fluor (engelsk: fluorine) refererer til kovalent bundet fluor (C-F) hvor alle fluoratomer er kovalent bundet til kulstofatomer.



Figur 1. Eksempler på strukturer af poly- og perfluorerede stoffer

1.3 Lovgivning

Fødevareemballage af papir og pap skal ligesom alle andre fødevarekontaktmaterialer (FKM) overholde rammeforordningen EU nr. 1935/2004, Art. 3 ¹²⁾, der fastsætter, at materialer og genstande bestemt til kontakt med fødevarer ikke må afgive stoffer til fødevarer i mængder, der er skadelige for menneskers sundhed. Der findes ikke specifik lovgivning for fødevarekontaktmaterialer af pap og papir og EU og Kommissionen har derfor ikke fastsat grænseværdier for pap og papir eller fastsat harmoniserede retningslinjer for, hvordan papir og pap emballage skal testes i forbindelse med kontrol.

På baggrund af de senere års studier af per- og polyfluorerede stoffers toksicitet ønsker Miljø- og Fødevareministeriet at nedsætte den generelle eksponering for disse stoffer og har derfor i august 2015 fastsat en foreløbig vejledende grænseværdi for indhold af total organisk fluor

(TOF) på 0,35 µg F/dm² i papir og pap fødevareemballage. Grænseværdien svarer til 0,5 µg PFOA ækvivalenter/dm² eller 5 µg PFOA ækvivalenter/ kg fødevare¹⁾.

Den vejledende grænseværdi blev fastsat på baggrund af notat fra DTU Fødevareinstituttet 27. marts 2015 efter at Fødevarestyrelsen 9. marts 2015 bad DTU's Forskningsgruppe for Kemiske Fødevareanalyser og Afdeling for Toksikologi om at fremsætte forslag til niveauet for en grænseværdi for totalt organisk bundet fluor (TOF) i emballage af papir og pap¹³⁾. Forslaget bygger på gennemgang af videnskabelig litteratur, samt diskussioner og anbefalinger fra en workshop afholdt 29.-30. januar 2015 i København¹⁴⁾, og var sat under antagelse af, at den vejledende grænseværdi var højere end baggrundsniveauet.

Foreløbige kontrolundersøgelser af total organisk fluor i fødevarekontaktmaterialer (FKM) af pap og papir¹⁵⁾ (FVST, 2015) har vist, at der i prøver af ikke-fluorbehandlede FKM af pap og papir forekommer et indhold af total organisk fluor i niveauer over den vejledende grænseværdi, hvilket er årsagen til igangsættelsen af nærværende undersøgelse. På den baggrund er der behov for at foretage analyser af total organisk fluor i ikke-fluorbehandlet papir beregnet til fødevarekontakt med henblik på at estimere baggrundsniveauet af total organisk fluor i sådanne materialer.

Stoffer på BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung) vejledende liste

Der arbejdes globalt på udfasning af en række tidligere anvendte fluorstoffer og EU Kommissionen har for nylig vedtaget en regulering af PFOA og relaterede stoffer, dog først med virkning fra juli 2020¹⁶⁾. Flere lande har nationale reguleringer for PFAS, heriblandt BfR i Tyskland, som i 2016 har fjernet en række polyfluorerede stoffer fra deres vejledende stofliste for pap og papir. Den nuværende vejledende positivliste rummer herefter primært copolymerer polyfluorerede stoffer. BfR evaluerer løbende stofferne og undersøger bl.a. for potentiel migration og termisk stabilitet af de polymere stoffer. Evalueringen omfatter analyse af evt. restindhold af udgangsmonomer, urenheder og nedbrydningsprodukter. I de tilfælde, hvor der er fundet indhold af restmonomerer og urenheder i ekstrakter af polymeren, foretager BfR en 'worst case' beregning af potentiel migration til fødevarer. Der foretages dernæst en

¹⁾ Under antagelse af at 1 dm² papir vejer 1 g, og at 1 kg emballage er indpakket i 10 dm² emballage (volumen-areal forhold på 10 dm²/kg). Det faktiske areal-volumen forhold anvendes, når det er kendt.

risikovurdering af de undersøgte stoffer og på den baggrund vurderes, hvorvidt det pågældende stof kan optages på BfR's vejledende liste for stoffer, som kan anvendes i pap og papir til fødevarekontakt.

1.4 Analysemetode(r) til bestemmelse af Total Organisk Fluor(TOF) og Ekstraherbar Organisk Fluor (EOF)

Til kontrol af den foreløbige vejledende grænseværdi for total organisk fluor (TOF) er der anvendt en kommerciel metode. Det anvendte metodeprincip **Combustion Ion Chromatography of fluoride (CIC-F)**, består i, at en papirmængde afbrændes med ren ilt ved høj temperatur (900-1100°C), hvorved der dannes HF, som opsamles og neutraliseres. Herefter måles fluorid (F^-) koncentrationen ved ionkromatografi med ledningsevne-detektion (Bilag A).

CIC-F metoden har været anvendt til kontrol og egenkontrol af fødevarekontaktmaterialer (FKM) siden den vejledende grænseværdi blev implementeret i august 2015¹⁵). De foreløbige kontrolundersøgelser af pap og papir FKM har vist, at der også i prøver, hvor materialeproducenterne har angivet, at der ikke er anvendt poly- og perfluorede stoffer til imprægnering af materialet, er fundet indhold af total organisk fluor (TOF) i niveauer over den vejledende grænseværdi. Med henblik på at estimere baggrundsniveauet for TOF er der i indeværende projekt foretaget målinger af ikke-fluorbehandlet papir til FKM.

På grund af usikkerhed om den anvendte TOF metodes specificitet (selektivitet) ved bestemmelse af total organisk fluor, er metode specificiteten undersøgt med hensyn til mulig interferens ved tilstedeværelse af uorganisk fluor (fluorid, F^-) i prøvematerialet. Papir kan ved fremstilling indeholde forskellige mængder af fluorid (F^-). Udover et naturligt fluoridindhold i træmaterialer benyttes ammoniumhydrogenfluorid, natriumfluorid og silicofluorider som træbehandlingsmidler, og rester heraf kan potentielt være til stede i pap og papir ^(17,18). Endvidere bliver sulfurylfluorid brugt som fumigant (begasningsmiddel), som erstatning for methylbromid, til bl.a. papir, læder, gummi, plastik, tøj, tapet, møbler og andre artikler ¹⁹). Da fluorid (F^-), findes naturligt samt bruges som træbehandlingsmidler og pesticider til træ- og papir/pap, er det nødvendigt at TOF metoden selektivt kan bestemme organisk bundet fluor (med sundhedsskadelige eller potentielt sundhedsskadelige effekter) i pap og papir.

I indeværende projekt er metoden desuden videreudviklet med henblik på at bestemme ekstraherbart organisk fluor (EOF)²⁰⁾ i pap og papir og fastlægge af et baggrundsniveau af EOF i prøver af ikke fluorbehandlet pap og papir. Der er også for denne metode undersøgt, om der er interferens fra evt. tilstedeværende fluorid (F⁻). Projektets resultater skal samlet vurdere og dokumentere egnetheden og validiteten af metoderne TOF og EOF til kontrol af en vejledende grænseværdi fremover.

Af andre metoder til bestemmelse af total organisk fluor(TOF), alternativt til de ovenfor nævnte metoder, kan følgende to metoder nævnes:

Screening ved X-ray analyse (Wavelength dispersive X-ray Fluorine, (WDXRF))

Metoden kan bestemme tilstedeværelse af organisk bundet fluor på overfladen af en prøve og kan dermed bruges til at identificere per- og polyfluorede stoffer i pap og papir. Metoden er imidlertid kun kvalitativ, og derfor ikke egnet til kontrol af en grænseværdi.

Particle-Induced Gamma Ray Emission (PIGE) spectroscopy

Metoden er en non-destruktiv og kvantitativ metode til total fluormålinger i papir og tekstiler²¹⁾. Metoden har været brugt til analyse af omkring 400 prøver af pap og papir FKM i USA, med positive fund i 46 % af papir-FKM og 20 % af pap-FKM²²⁾. Metoden kan detektere på overflader af faste materialer, men detektionsgrænsen for fluor er relativ høj svarende til ~ 31 µg F/dm².

2. Metoder og resultater

2.1 Validering af analysemetoder til bestemmelse af fluorid, EOF og TOF

For at validere de to ovennævnte metoder (TOF og EOF) har DTU Fødevareinstituttet foretaget analyse af genfindings-prøver, blindprøver og prøver af ikke-fluorbehandlede fødevarekontaktmaterialer af papir med de pågældende metoder. Metoderne er kort beskrevet nedenfor (detaljer fremgår af Bilag B). Prøveforbehandlingen er foretaget af DTU Fødevareinstituttet, mens selve detektionen af uorganisk fluorid (F⁻), ekstraherbart organisk

fluor (EOF) og total organisk fluor (TOF) er udført af to laboratorier på det danske marked, der begge analyserer FKM-prøver for total organisk fluor(TOF) ved CIC-F metoden.

2.1.1 Bestemmelse af ekstraherbart uorganisk fluorid (F⁻) i vandigt ekstrakt

For at undersøge genfinding af uorganisk fluorid i fødevarekontaktmateriale blev 1-2 dm² papir tilsat 100 µg F⁻/dm², hvorefter papiret blev lufttørret og derefter ekstraheret med 25 ml vand. Det vandige ekstrakt blev analyseret for fluorid ved ionkromatografi med ledningsevne-detektion.

2.1.2 Bestemmelse af ekstraherbart organisk fluor (EOF)

De 1-2 dm² prøvemateriale, som blev ekstraheret med vand for fluorid-bestemmelse, blev tørret. Herefter ekstraheredes prøven med ethanol på ultralydsbad, tilsattes mikrokrySTALLINSK cellulose (eller i første analyseserie benzoesyre) og indblæstes med nitrogen til tørhed. En blindprøve bestående af de anvendte reagenser behandledes på samme måde. Genfindingsprøven var tilsat ~ 100 µg perfluoroktansyre (PFOA) eller 100 µg fluorid/dm². Alle prøver (inklusiv blindprøve og genfindingsprøver) analyseredes for EOF ved afbrænding af det indtørrede prøveekstrakt på mikrokrySTALLINSK cellulose henholdsvis benzoesyre og blev detekteret for total organisk fluor ved CIC-F.

2.1.3 Bestemmelse af total organisk fluor (TOF)

Fra hver af de undersøgte fødevarekontaktmateriale blev der udskåret 2-3 dm² prøvemateriale til analyse for TOF. Genfindingsprøver blev tilsat 100 µg perfluoroktansyre (PFOA) eller 100 µg fluorid/dm², og herefter lufttørret. Prøverne analyseredes direkte med CIC-F metoden, d.v.s. at papirprøven afbrændtes og fluorid (F⁻) detekteredes ved ionkromatografi med ledningsevne-detektion, som beskrevet ovenfor.

2.2 Resultater af genfindingsforsøg

2.2.1 Genfinding af fluorid (F⁻) i vandige prøveekstrakter

Det ses af Tabel 1, at genfinding af fluorid indhold ligger pænt i de fleste prøver. Gennemsnittet for alle 14 prøver er $96 \pm 14\%$, med et lavere niveau i to af prøverne, målt i laboratorium 2, på 65% og 68%. Ved beregning af genfinding er korrigeret for et eventuelt baggrundsindhold af F i prøverne.

Tabel 1. Resultater af genfinding af tilsat fluorid (F⁻) i vandige ekstrakter af fødevareremateriale (baggrundsniveauer af fluorid i samme prøver ses i tabel 4).

Prøve nr.	Materiale	Tilsat fluor μg/dm ²	Lab. 1	Lab. 2
			genfinding	genfinding
K17-0156	Madpakkepapir	~100 μg F ⁻	96%	100%
K17-0080	Silikonebestrøget Natural Greaseproof	~100 μg F ⁻	110%	105%
K17-0080	Silikonebestrøget Natural Greaseproof	~100 μg F ⁻	108%	108%
K17-0081	Silikonebestrøget Natural Greaseproof	~100 μg F ⁻	89%	68%
K17-0084	Silikonebestrøget Vegetabilisk Pergament	~100 μg F ⁻	92%	65%
K17-0084	Silikonebestrøget Vegetabilisk Pergament	~100 μg F ⁻	104%	100%
K17-0084	Silikonebestrøget Vegetabilisk Pergament	~100 μg F ⁻	103%	100%
K17-0156	Madpakkepapir	~100 μg PFOA	0%	3%
K17-0082	Farvet Natural Greaseproof	~100 μg PFOA	7%	0%
	Middel af alle tilsat F⁻ (n=7)	100 μg F⁻	100%	92%

2.2.2 Genfinding af ekstraherbart organisk fluor (EOF) og betydning af eventuelt tilstedeværende fluorid

Genfinding af PFOA målt som ekstraherbart organisk fluorid (EOF) fremgår af Tabel 2. Indholdene der er tørret på benzoesyre mærket ^{b)}, er tilsat direkte til ekstrakt, mens indhold der er tørret på mikrokrySTALLINSK cellulose, mærket ^{c)}, er fremkommet ved at tilsætte en PFOA opløsning til papiret (som små dråber, der prellede af på papiret) og lufttørre papiret inden ekstraktion først med vand og efter tørring ekstraktion med ethanol. Genfinding på

benzoesyre er $95 \pm 20\%$ (71 - 113%, n=5). Genfinding for PFOA indhold, der først er påført som dråber på papiret, derefter tørret, ekstraheret med vand, tørret igen, til sidst ekstraheret med ethanol som er påført cellulose og tørret, er noget lavere med henholdsvis et gennemsnit og et interval på $58 \pm 14\%$ (41 - 70%, n=4). Det tyder på, at der er sket tab af stofferne, formentlig på grund af afdampning under tørringen. Et indhold af perfluorstoffer, som allerede er tilsat til fødevarekontaktmaterialet under fremstillingsprocessen, forventes ikke at afdampe i samme grad ved den anvendte tørring ved stuetemperatur; og det vurderes derfor, at metoden er egnet til at måle et reelt indhold af EOF i FKM. Genfinding ved brug af cellulose bør optimeres inden metoden tages i brug. Grunden til at der i første omgang blev anvendt 0,5 g benzoesyre, som det stof det inddampede FKM ekstrakt kunne adsorberes til var, at det er brændbart, og har et lavt indhold af fluorid. Ulemperne var, at benzoesyrepulveret blev til en fast masse, der skulle pulveriseres efter afdampning af ethanol. Laboratorium 2 angav, at de kun ønskede at anvende en mindre mængde benzoesyre til analyse på grund af dets høje brændbarhed, hvilket forhøjede detektionsgrænsen. Af disse årsager anvendtes efterfølgende i stedet mikrokrystallinsk cellulose, som er både miljøvenligt og brændbart, men som kan indeholde lidt uorganisk fluorid. Det sidstnævnte kan forventeligt minimeres ved at teste og udvælge kvaliteter af mikrokrystallinsk cellulose med lavest muligt fluoridindhold.

Tabel 2. Resultater af genfinding af tilsat PFOA og F til fødevarekontaktmaterialer målt som ekstraherbart organisk fluorid (EOF)

Prøve nr.	Materiale	Tilsat fluor $\mu\text{g}/\text{dm}^2$	Lab. 1	Lab. 2
			genfinding	genfinding
K17-0156	Madpakkepapir	$\sim 100 \mu\text{g PFOA}$ ^{c)} ^{d)}	69%	70%
K17-0082	Farvet Natural Greaseproof	$\sim 100 \mu\text{g PFOA}$ ^{c)} ^{d)}	53%	41%
K17-0080	Silikonebestrøget Natural Greaseproof	$\sim 100 \mu\text{g PFOA}$ ^{b)}	113%	71%
K17-0080	Silikonebestrøget Natural Greaseproof	$\sim 100 \mu\text{g PFOA}$ ^{b)}	110%	105%
K17-0084	Silikonebestrøget Vegetabilisk Pergament	$\sim 100 \mu\text{g PFOA}$ ^{b)}	75%	
K17-0156	Madpakkepapir	$\sim 100 \mu\text{g F}^-$ ^{c)}	<2%	<5%
K17-0081	Silikonebestrøget Natural Greaseproof	$\sim 100 \mu\text{g F}^-$ ^{c) d)}	12%	<5%
K17-0084	Silikonebestrøget Vegetabilisk Pergament	$\sim 100 \mu\text{g F}^-$ ^{c) d)}	5%	<5%

K17-0084	Silikonebestrøget Vegetabilisk Pergament	~100 µg F ⁻ ^{e)}	25%	-
----------	---	--------------------------------------	-----	---

^{b)} ekstrakt indtørret på benzoesyre; ^{c)} ekstrakt indtørret på cellulosepulver; ^{d)} Kvartdigel splintret ved afbrænding i Lab.1, derfor ikke sikkert at alt fluorid er frigivet, ^{e)} Ikke først ekstraheret med vand.

Betydning af evt. tilstedeværende fluorid (F⁻) i prøverne ved bestemmelse af EOF er undersøgt ved tilsætningsforsøg med NaF (se Tabel 2). Undersøgelsen viser, at genfindning af indhold af fluorid (F⁻) tilsat til FKM, der indledende er ekstraheret med vand og siden med ethanol og dernæst målt som ekstraherbart organisk fluorid (EOF), generelt er lav (<5% af tilsat indhold) dvs. under detektionsgrænsen i laboratorium 2 og <2%; 5% og 12% i Laboratorium 1. Det er muligt at indholdet på 12% i prøve nr. K17-0081 kan stamme fra ikke fjernet fluorid fra den indledende vandige ekstraktion, idet det vandige ekstrakt af samme prøve genfandt 89% fluorid (så potentielt kunne 11% være tilbage i det våde papir).

En af prøverne i Tabel 2, prøve nr. K17-0084 mærket ^{e)}, tilsat fluorid blev ikke indledende ekstraheret med vand før EOF analyse. I denne prøve blev 25% af tilsat fluorid genfundet i EOF analysen, d.v.s. på niveau med det, der genfindes ved TOF analyse, som ikke forudgående er ekstraheret med vand.

2.2.3 Genfindning af tilsat PFOA og fluorid (F) ved analyse af Total Organisk Fluor (TOF)

Resultater af genfindning af PFOA ved analyse af Totalt organisk Fluor (TOF) fremgår af Tabel 3. Bortset fra en enkelt prøve (K17-0156) hvor laboratorium 1 fandt genfindning på 170%, lå de andre genfindinger af PFOA på $81 \pm 11\%$ (70 - 98%, n=6). Det kan ikke udelukkes at der er tilsat forkert mængde til prøven med den høje genfindning. Det er også muligt, at hele FKM-prøven (med en meget uens PFOA tilsætningen pga materialets vandskyende karakter) ikke er analyseret, hvilket vil give usikkerhed på resultatet. En inhomogenitet i den enkelte prøves indhold af tilsat PFOA vil også kunne bidrage til variation i analyseresultatet mellem de to laboratorier.

Ved analyse af Total organisk fluor (TOF) i FKM tilsat uorganisk fluorid (F⁻), blev der ikke foretaget en indledende ekstraktion med vand. Resultaterne viser at 8 - 49% af det tilsatte fluorid blev genfundet ved analyse af TOF. Forsøget viser dermed, at detektion af Total Organisk Fluor (TOF) ikke er specifik med hensyn til bestemmelse af organisk bundet fluor, men at der kan forekomme interferens fra fluorid, idet metoden også delvist detekterer tilstedeværende uorganisk fluorid i prøven. Ved tilsætningsforsøgene er der anvendt prøver med meget lave baggrundsindhold af TOF, og et evt. baggrundsniveau af F⁻ fra samme prøve målt uden tilsætning er fratrukket i beregning af genfindingen.

Tabel 3. Resultater af genfinding af tilsat PFOA og F⁻ målt som Totalt organisk fluorid (TOF) af fødevarekontaktmaterialer.

Prøve nr.	Materiale	Tilsat fluor µg/dm ²	Lab. 1	Lab. 2
			genfinding	genfinding
K17-0156	Madpakkepapir	~ 100 µg PFOA	170%	98%
K17-0080	Silikonebestrøget Natural Greaseproof	~ 100 µg PFOA	77%	73%
K17-0080	Silikonebestrøget Natural Greaseproof	~ 100 µg PFOA		70%
K17-0084	Silikonebestrøget Vegetabilisk Pergament	~ 100 µg PFOA	72%	96%
K17-0156	Madpakkepapir	~100 µg F ⁻	35%	24%
K17-0081	Silikonebestrøget Natural Greaseproof	~100 µg F ⁻	41%	22%
K17-0082	Farvet Natural Greaseproof	~100 µg F ⁻	49%	26%
K17-0084	Silikonebestrøget Vegetabilisk Pergament	~100 µg F ⁻	36%	8%

2.3 Bestemmelse af baggrundsniveau af TOF og EOF i papir

2.3.1 Indhold af TOF og EOF i prøverne

Indholdet af TOF og EOF er bestemt i prøver af ikke per-/polyfluorbehandlet papir med ovennævnte metoder. Der er undersøgt i alt seks forskellige prøvematerialer beregnet til

kontakt med fødevarer samt derudover to prøver af kopi papir. Prøverne er udtaget så de repræsenterer variation i råvarerne, og omfatter således tre forskellige papir råmasser inklusiv henholdsvis bleget og ikke-bleget papirmasse, samt forskellige behandlinger af papiret, der inkluderer silikone og voks dispersioner. Desuden indgår der i prøveserien en prøve af syrebehandlet papir. Prøverne fremgår af tabel 4.

Af Tabel 4 ses, at de målte værdier for henholdsvis TOF og EOF ligger på samme niveau i de undersøgte prøver. Det svarer godt overens med, at der ikke forventes at være anvendt polymerbundet organisk fluor eller andet ikke-ekstraherbart organisk fluor, som vil kunne bestemmes med TOF metoden men ikke med EOF metoden, i de pågældende ikke-fluor behandlede prøver.

Tabel 4. Baggrunds niveauer af fluorid (F), Ekstraherbart Organisk Fluor (EOF) og Total Organisk Fluor (TOF) i papirmaterialer uden polyfluorerede forbindelser (PFAS).

Prøve nr.	Papir uden tilsatte polyfluorerede stoffer	Fluorid (F), µg/dm ²		EOF, µg/dm ²		TOF, µg/dm ²	
		Lab. 1	Lab. 2	Lab. 1	Lab. 2	Lab. 1	Lab. 2
	Blind	< 0,5	< 2,5	< 1,0	< 1,5		
K17-0080 1	Silikonbestrøget Natural Greaseproof	< 0,5	< 2,5	< 1,0	< 1,5	0,7	2,4
K17-0080 2	(BC116)	< 0,5	< 2,5	< 1,0	< 2,5	0,7	2,0
K17-0080 middel	41 g/m ²	< 0,5	< 2,5	< 1,0	< 2,0	0,7	2,2
K17-0081 1	Silikonbestrøget Natural Greaseproof	< 0,5	< 2,5	2,2	< 2,0	0,6	< 1,6
K17-0081 2	(BC117)	< 0,5	< 2,5	< 1,0	< 2,0	1,9	< 2,0
K17-0081 middel	39 g/m ²	< 0,5	< 2,5	1,6	< 2,0	1,3	< 1,8
K17-0082 1 maj	Farvet Natural Greaseproof	< 0,5	7,5	< 1,0	< 5,0	0,5	< 1,5
K17-0082 2 maj	(BC141)	< 0,5	10,5	< 1,0	< 1,5	0,7	< 1,3
K17-0082 1 sep.			7,0				
K17-0082 middel	50 g/m ²		8,9	< 1,0	< 3,3	0,6	< 1,4
K17-0083 1	Natural Greaseproof bageformspapper	< 0,5	17,3	1,1	< 1,5	0,5	< 1,4
K17-0083 2	(BC106)	< 0,5	16,3		< 2,0	0,6	3,6
K17-0083 middel	48 g/m ²	< 0,5	16,8	1,1	< 1,8	0,5	2,5
K17-0084 1	Silikonbestrøget Vegetabilisk Pergament	2,5	< 2,5	< 1,0	< 2,0	2,6	5,0
K17-0084 2		2,8	< 2,5	< 1,0	< 2,0		2,0
K17-0084 middel	45 g/m ²	2,6	< 2,5	< 1,0	< 2,0	2,6	3,5
K17-0156 1 sep.	Madpakkepapir	0,7	< 0,3		< 2,2	< 0,4	0,8
K17-0156 2 sep.		< 0,5	2,8	< 1,0	< 2,2		
K17-0156 middel	38 g/m ²	0,6	1,5	< 1,0	< 2,2	0,4	0,8
	Kopipapir standard kvalitet						3,0
	Kopipapir høj kvalitet						2,8

Det ses også, at prøvernes niveau af EOF er det samme som i blindprøven og at langt de fleste resultater EOF (21 ud af 23 prøver) er mindre end metodens detektionsgrænse. Tabellen viser endvidere at detektionsgrænsen varierer for forskellige prøver, hvilket bl.a. skyldes, at den

analyserede prøvemængde har varieret for de enkelte prøver. Detektionsgrænsen for EOF forventes at kunne mindskes, dels ved at ekstrahere en større prøvemængde (flere dm² materiale) og/eller inddampe ekstraktet på en mindre mængde mikrokrystallinsk cellulose, samt dels ved at anvende en mikrokrystallinsk cellulose med mindst muligt indhold af uorganisk fluorid, som kan interferere ved bestemmelsen af EOF.

2.3.2 Estimering af baggrundsniveau for TOF

På baggrund af de opnåede resultater er der foretaget en beregning af baggrundsniveauerne for TOF svarende til henholdsvis 95 % og 99 % konfidensintervaller for hvert af laboratoriernes resultater. De beregnede niveauer fremgår af Tabel 5.

Tabel 5. Gennemsnit, spredning og konfidensintervaller til brug for fastsættelse af baggrundsniveauer for TOF og EOF

TOF			EOF		
	Lab 1	Lab 2		Lab 1	Lab 2
Gennemsnit	1,0	2,6	Gennemsnit	1,1	2,2
Spredning	0,5	1,2	Spredning	0,5	1,1
95 % konfidensinterval	2,0	5,0	95 % konfidensinterval	2,1	4,5
99 % konfidensinterval	2,5	6,2			

For resultater hvor indholdet er mindre end detektionsgrænsen (LOD), er LOD anvendt som niveau for den pågældende prøve. Beregning af 95% konfidensintervallet for målte værdier af TOF svarer til henholdsvis 2 µg/dm² og 5 µg/dm² for de to laboratorier. Det tilsvarende 99% konfidensinterval er beregnet til henholdsvis 2,5 og 6,2 µg/dm² for de to laboratorier. Da undersøgelsen kun har omfattet et mindre antal FKM prøver (n = 6), og kendskab til den faktiske variation i indhold af TOF derfor er begrænset vurderes den højeste værdi svarende til 6,2 µg/dm² (afrundet til 6 µg/dm²) som estimat for et TOF baggrundsniveau. Til sammenligning angiver tidligere oplysninger om indhold af total organisk fluor fra egenkontrol hos producenter af ikke-fluor behandlet papir niveauer på henholdsvis 0,7- 2,2 µg/dm² og 5,9 µg/dm².

2.3.3 Estimering af baggrunds niveau for EOF

Bortset fra i to af prøverne ligger de målte indhold af EOF under den anvendte metodes detektionsgrænse i begge laboratorier (se tabel 4). For de to prøver med et indhold > detektionsgrænsen ligger niveauet på henholdsvis 1,6 µg/dm² (pr nr. K17-0081) og 1,1 µg/dm² (pr nr. K17-0083). For resultater hvor indholdet er mindre end detektionsgrænsen (LOD), er LOD anvendt som 'worst case' niveau for de pågældende prøver. Baggrunds niveau for EOF svarende til 95% konfidensintervallet af de målte værdier er estimeret til henholdsvis 2,1 µg/dm² og 4,5 µg/dm² for de to laboratorier, som angivet i Tabel 5. På baggrund af de få prøver med et indhold over detektionsgrænsen vurderes 95 % konfidensintervallet, som bedst egnet til fastsættelse af et baggrunds niveau for EOF. Da undersøgelsen kun har omfattet et mindre antal FKM prøver (n = 6), og kendskab til den faktiske variation i indhold af EOF derfor er begrænset, vurderes den højeste værdi svarende til 4,5 µg/dm² (afrundet til 5 µg/dm²) som estimat for et EOF baggrunds niveau.

Som nævnt ovenfor forventes detektionsgrænsen for EOF at kunne reduceres ved optimering af en række faktorer, hvorved baggrunds niveauet for EOF potentielt vil kunne sænkes.

2.3.4 Bestemmelse af uorganisk fluorid i andre fødevareemballager af papir

Indholdet af fluorid (F⁻) er desuden bestemt i otte prøver af papiremballage beregnet til kontakt med fødevarer. De otte prøver er udvalgt blandt de prøvematerialer, der indgik i projekt om kontrol af fluorerede stoffer i 2015⁽¹⁵⁾. De oprindelige kontrol-resultater samt de opnåede resultater for indhold af uorganisk fluor i nærværende projekt fremgår af Tabel 6.

De målte indhold af uorganisk fluor (F⁻) i vandige ekstrakter af de otte papiremballager fra kontrolprojektet i 2015 ligger alle i intervallet < 0,33 – 2,7 µg/dm². Her ses at niveauet af fluorid er lavt sammenlignet med målte indhold af total organisk fluor (TOF) i de samme prøver bortset fra i en enkelt prøve, DTU nr. K15-0598, hvor der er fundet samme niveau. Det tyder

således ikke på, at indhold af fluorid bidrager til de høje TOF indhold i disse prøver, med mindre fluorid forekommer fast bundet i papiret, således at det ikke kan ekstraheres med vand. Andre undersøgelser af TOF i biologiske materialer antyder at fluorid kan være komplekst bundet til materialer og derfor svært ekstraherbart ⁽²⁰⁾.

Tabel 6. Indhold af ekstraherbart uorganisk fluor ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$) i fødevarer-emballager af papir ved ekstraktion med vand.

TABEL 2 FVST Prøvenr.	DTU Prøvenr K15-	Handelsnavn	Gruppe 1 stoffer (μg F/ dm^2)	Total organisk fluor (μg F/ dm^2)	Total ekstraherbart uorganisk fluorid ($\mu\text{g F}^-$ / dm^2)
15090764	0309	Smørpapir	<LOD	6,7	<0,33
15089928	0345	Mette Munk prinsesestang	<LOD	5,1	1,63
15089931	0364	Papemballage (fischtäbchen)	<LOD	15,1	
15093589	0365	Papemballage (pizza)	<LOD	2,0	<0,33
15093620	0366	Papemballage (pizza)	<LOD	21,4	
15091067	0593	Burgerpapir	<LOD	353	<0,33
15099176	0594	Margarinepapir	<LOD	1,9	
15097208	0595	Microbølgeovns popkorn	<LOD	455	2,7
15103728	0596	Muffinforme	<LOD	i.a.	
15104779	0597	Plastic kop	<LOD	i.a.	
15103324	0598	Bagepapir	<LOD	0,48	1,5
15102784	0599	Pizzaæske, ECObox	<LOD	8,7	
15102757	0600	Pizzaæske	<LOD	i.a.	
15103582	0642	cake circles fra Wilton	<LOD	21,3	
15105183	0643	Snackbag	<LOD	360	
15091247	0388	Brun brødpose	<LOD	1,0	
15091248	0389	Hvide brødposer	<LOD	0,8	
15098502	0390	Popcornbæger	<LOD	27,5	
15098503	0391	Pizzabox	<LOD	24,0	
15094278	0392	Hvide muffinform	<LOD	222	0,9
15094287	0393	Farvet muffinform	<LOD	0,9	
15102708	0685	Muffinforme, Disney	0,024	390	1,1

3. Sammendrag

På baggrund af de gennemførte undersøgelser af metoderne vurderes følgende:

Metoden til bestemmelse af Total Organisk Fluor (TOF), er egnet til at bestemme indholdet af total organisk fluor (TOF) i fødevarekontaktmaterialer af papir, såfremt der indledende foretages en vandig ekstraktion af prøvematerialet for eventuelt indhold af fluorid (F⁻). Ved analyse af Total organisk fluor (TOF) i FKM tilsat uorganisk fluorid (F⁻), hvor der ikke blev foretaget en indledende ekstraktion med vand, viste resultaterne at 8% - 49% af det tilsatte fluorid blev genfundet ved analyse af TOF. I de undersøgte prøver var indholdet af F lavt, men i tilfælde af et højere indhold af F vil dette kunne forårsage interferens på TOF bestemmelserne.

Metoden til bestemmelse af Ekstraherbart Organisk Fluor (EOF), hvor der først foretages en ekstraktion af uorganisk fluorid (F⁻), og dernæst en ekstraktion af Ekstraherbart Organisk Fluor (EOF) er egnet til at bestemme mængden af ekstraherbare organiske fluorforbindelser i fødevarekontaktmaterialer af papir. Undersøgelsen viser, at der kun er en lav genfinding af tilsat fluorid (F⁻), når materialet indledende ekstraheres med vand før ekstraktion med ethanol og analyse for EOF. Det vurderes muligt, at EOF metodens detektionsgrænse kan optimeres, hvorved baggrundsniveauet for EOF potentielt vil kunne reduceres.

Ved anvendelse af de nuværende metoder er baggrundsniveauet estimeret til henholdsvis 6 µg/dm² ved analyse af total organisk fluor (TOF) og 5 µg/dm² ved analyse af total ekstraherbart organisk fluor (EOF).

Referencer

- 1) Trier X. (2011a) Polyfluorinated surfactants (PFS) in food packaging of paper and board. PhD thesis, Department of Basic Sciences and Environment, Faculty of Life Sciences Copenhagen University, Denmark.
- 2) Trier X., Granby K., Christensen JH. (2011b): Polyfluorinated surfactants (PFS) in paper and board coatings for food packaging. *Environmental science and pollution research international*, 18:1108-1120.
- 3) White, S.S., Fenton, S.E., Hines, E.P., 2011. Endocrine disrupting properties of perfluorooctanoic acid. *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* 127, 16–26.
- 4) Norden (2013) Per- and polyfluorinated substances in the Nordic Countries. Use, occurrence and toxicology. *TemaNord* 2013:542, ISBN: 978-92-893-2562-2, <http://dx.doi.org/10.6027/TN2013-542>
- 5) Fei C, McLaughlin JK, Tarone RE, Olsen J. 2007. Perfluorinated chemicals and foetal growth: a study within the Danish National Birth Cohort. *Environ Health Perspect.* Nov;115(11):1677-82.
- 6) Lau, C., Thibodeaux, J.R., Hanson, R.G., Narotsky, M.G., Rogers, J.M., Lindstrom, A.B., Strynar, M.J. (2006). Effects of perfluorooctanoic acid exposure during pregnancy in the mouse. *Toxicological Sciences.* 92(2), 510-518.
- 7) Macon, M.B., Villanueva, L.R., Tatum-Gibbs, K., Zehr, R.D., Strynar, M.J., Stanko, J.P., White, S.S., Helfant, L., Fenton, S.E. (2011). Prenatal perfluorooctanoic acid exposure in CD-1 mice: Low-dose developmental effects and internal dosimetry. *Toxicological Sciences.* 122(1), 134-145.
- 8) Bonfeld-Jorgensen, E.C. et al., 2011. Perfluorinated compounds are related to breast cancer risk in Greenlandic Inuit: a case control study. *Environ. Health: Global Access Sci. Source* 10, 88.
- 9) Bonfeld-Jorgensen, E.C. et al., 2014. Breast cancer risk after exposure to perfluorinated compounds in Danish women: a case-control study nested in the Danish National Birth Cohort. *Cancer Causes Control: CCC.*

10) Olsen GW, Burris JM, Ehresman DJ, Froehlich JW, Seacat AM, Butenhoff JL, Zobel LR. Half-life of serum elimination of perfluorooctanesulfonate, perfluorohexanesulfonate, and perfluorooctanoate in retired fluorochemical production workers. *Environ. Health Perspect.* 2007; 115(9):1298–1305.

11) Venkateswarlu P1994. Determination of fluorine in biological materials: A review, *Adv.Den. Res.*8(1) 80-86.

12) EC (2004) European Commission (EC), Regulation No 1935/2004 of the European Parliament and of the Council of 27 October 2004 on materials and articles intended to come into contact with food and repealing Directives 80/590/EEC and 89/109/EEC. *Off J Eur Union* L338: 4–17. EC 10/2011 (10/2011) Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food.

13) Danmarks Tekniske Universitet, Fødevareinstituttet 27 marts 2015. Forskningsgruppen for Kemiske Fødevareanalyser, Xenia Trier; Afdeling for Toksikologi og Risikovurdering, Camilla Taxvig, Anne Marie Vinggaard. Forslag til grænseværdi for indhold af totalt organisk fluor i papir og pap fødevareemballage.

14) Trier X., Taxvig C, Rosenmai A. K. and Alsing Pedersen G. (2017). PFAS in paper and board food contact materials. Options for risk management of poly- and perfluorinated substances, A Nordic workshop, Copenhagen, Denmark, 2015 (in press)

15) FVST 2015: Link til side med kortlægnings- og kontrolkampagner [https://www.foedevarestyrelsen.dk/SiteCollectionDocuments/Kemi%20og%20foedeva rekvalitet/Kontrolresultater/2015/Fluorerede%20stoffer%20i%20papir%20og%20pap %20emballage.pdf](https://www.foedevarestyrelsen.dk/SiteCollectionDocuments/Kemi%20og%20foedeva%20rekvalitet/Kontrolresultater/2015/Fluorerede%20stoffer%20i%20papir%20og%20pap%20emballage.pdf)

16) European Union 2017. COMMISSION REGULATION (EU) 2017/1000 of 13 June 2017 amending Annex XVII to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards perfluorooctanoic acid (PFOA), its salts and PFOA-related substances

17) *The Chemistry of wood preservation* 1991 Raymond Thomson, 1. edition Elsevier Store: ISBN 9781855738171, 315 pages, UK

18) Wood Preservation 2002 B A Richardson. Taylor & Francis, Nov 1 ISBN-0419174907, 226 pages

19) Sulfuryl fluoride:US-EPA page

<http://www.epa.gov/spdpublic/mbr/casestudies/volume2/sulfury2.html>

20) Trojanowicz M, Musijowski J, Koc M, Donten MA (2011). Determination of total Organic Fluorine (TOF) in environmental samples using flow-injection and chromatographic methods, *Anal. Methods*, 3, 1039.

21) Evelyn E. Ritter, Margaret E. Dickinson, John P. Harron, David M. Lunderberg, Paul A. DeYoung, Alix E. Robel, Jennifer A. Field, Graham F. Peaslee, PIGE as a screening tool for Per- and polyfluorinated substances in papers and textiles. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 407 (2017) 47–54.

22) Laurel A. Schaidler, Simona A. Balan, Arlene Blum, David Q. Andrews, Mark J. Strynar, Margaret E. Dickinson, David M. Lunderberg, Johnsie R. Lang, and Graham F. Peaslee. 2017. Fluorinated Compounds in U.S. Fast Food Packaging. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 4 (3), 105–111.

23) Begley TH., Hsu W., Noonan G., Diachenko G., 2008. Migration of fluorochemical paper additives from food-contact paper into foods and food simulants, *Food Additives and Contaminants* 25, 384–390.

24) Scientific Opinion on Exploring options for providing advice about possible human health risks based on the concept of Threshold of Toxicological Concern (TTC) EFSA Scientific Committee, *EFSA Journal* 2012;10(7):2750.

BILAG A

Den analytiske procedure til detektion af Total Organic Fluorine (TOF) ved Eurofins:

Materials and methods

1 sample preparation

The inorganic substances calcium-, potassium- and sodium-fluoride were weighed as powdery pure substances directly on quartz boats without further sample preparation. For the TOF-determinations of cellulose and paper the materials were shredded using an ultra-centrifugal mill. The shredded and homogenized materials were then pressed to pellets of 200–250 mg using a handhold press.

2 Experimental procedure of TOF-determinations

Around 1 g of the investigated materials was weighted on quartz boats. Then the combustions were carried out at 1050°C (unless otherwise noted) in a quartz tube using the multi EA 4000, Analytik Jena). Gas flows for O₂ and Ar/O₂ were both set to 0.4 l/min. The suction was adjusted to 1.0 l/min. As absorbing solution 10 ml of a 1.5% hydrogen peroxide solution was used for collecting the combustion gases. The fluoride concentration was determined in the absorption solution by ion chromatography (Metrohm 882 Compact IC plus) with a LOQ of 0.1 mg/l.

BILAG B

DTU's Validering af analysemetode til fluorid, EOF og TOF

Bestemmelse af ekstraherbart uorganisk fluorid (F⁻) i vand

1 dm² prøve af pap eller papir fødevarekontaktmateriale (FCM), udskæres f.eks. som 4 x (5 cm x 5 cm) arealer og tilsættes 25 mL milliporevand i 50 ml plast-centrifugerør. Prøven ekstraheres på ultralydsbad i 20 min. Efter centrifugering filtreres prøven gennem en C18-SPE-kolonne over i to 15 mL centrifugerør (med 10 mL i hver). Det vandige ekstrakt analyseres for fluorid ved ionkromatografi med ledningsevnedetektion.

Genfindelse af fluorid (F⁻):

Fluorid-opløsning til tilsætning: NaF (MW 41,98817g/mol) :

Opløsning 1 mg F⁻ /ml i methanol : $41.98817/18.998 = 22.1$ mg i 10 ml methanol.

Genfindelses-prøven tilsættes uorganisk fluorid (F⁻) i konc. på 100 µg F⁻/dm². dvs 100 µl til 25 ml vand:

~ 4,0 µg F⁻ /mL

Bestemmelse af ekstraherbart organisk fluor (EOF)

De 1 dm² prøvemateriale som er ekstraheret med vand for fluoridbestmmelse ovenfortørres. Prøvematerialet tilsættes op til 25 mL ethanol i 50 ml plast-centrifugerør og ekstraheres på ultralydsbad i 20 min. Efter centrifugering filtreres ekstrakt og deles i 2 prøver i 15 mL centrifugerør.

Der tilsættes til hver prøveekstrakt 0,5 g mikrokrySTALLINSK cellulose. Prøven indblæses forsigtigt med nitrogen til tørhed.

En blindprøve bestående af de anvendte reagenser behandles på samme måde.

Det anvendte C18-SPE (mærke)filteret ovenfor ekstraheres med lidt 5 ml ethanol for at ekstrahere evt. organisk fluor fra vandfasen (som er filtreret fra)

Genfindelse af ekstraherbart organisk fluor (EOF)

Genfindelses-prøven tilsættes organisk fluor i konc. på 100 µg PFOA/dm², fordelt ud over papiret, som tørres.

Anvendt som organisk fluor-opløsning PFOA, 1 mg/mL (1000µg/mL)(nr. 0345 dato 2009) i methanol.

Tilsat 100µl PFOA 1000 µg/ml pr. 25 mL . Tilsætning 50 µg PFOA ~ (34.4 µg F⁻)
(15*18.9984/414.07)

Alle prøver (inklusiv blindprøver og genfindelsesprøver) analyseres for EOF ved afbrænding af det indtørrede prøveekstrakt på mikrokrySTALLinsk cellulose og bestemmelse af fluorid (F⁻) koncentrationen i NaOH ved ionkromatografi med ledningsevne detektion med CIC-F metoden som beskrevet ovenfor.

Bestemmelse af total organisk fluor (TOF)

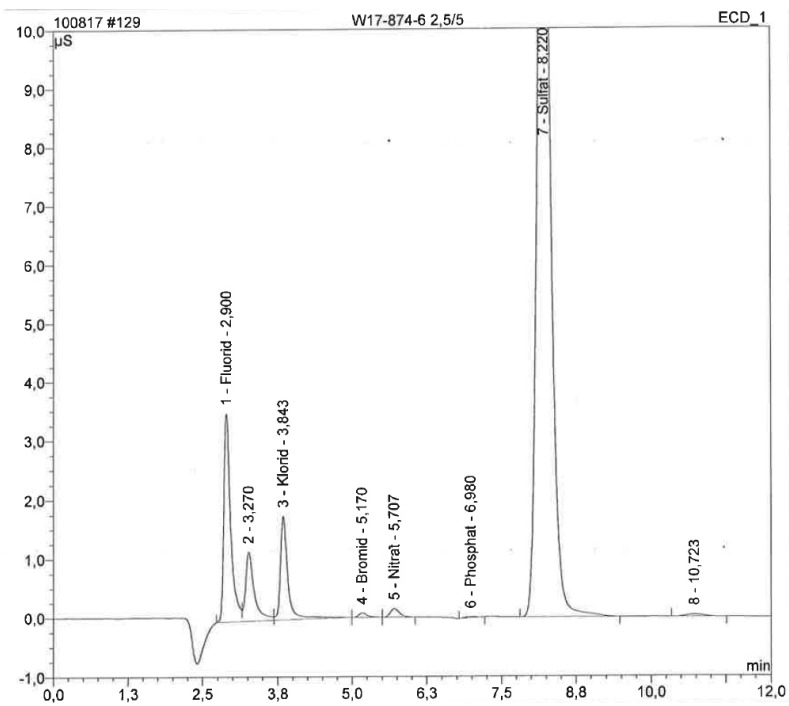
Prøvemateriale svarende til 2 dm² pap eller papir udskæres og anbringes i centrifugerør. Genfindelseprøven tilsættes organisk fluor i konc. på 100 µg PFOA/dm², fordelt ud over papiret, som tørres. Prøverne analyseres med *CIC-F* metoden som beskrevet ovenfor:

Prøverne afbrændes med ren ilt ved høj temperatur (900-1100°C), hvorved der dannes HF, som opsamles og neutraliseres i NaOH, hvorefter fluorid (F⁻) koncentrationen måles ved ionkromatografi med ledningsevne detektion

BILAG C

Eksempel på ion-kromatogram

Ion-kromatogram af prøve k17-0084k Vegetable Parchment paper syrebehandlet papir 0,45g/dm² tilsat 100 µg fluorid (laboratorium 1, FORCE Technologies). Toppen ved 2,9 min. er fluorid og ved 3,27 min. acetat.



Fødevareinstituttet
Danmarks Tekniske Universitet
Kemitorvet
Bygning 202
2800 Kgs. Lyngby

Tel. 35 88 70 00
Fax 35 88 70 01

www.food.dtu.dk

ISBN: 978-87-93565-20-3