

DTU Fødevareinstituttet



NOTAT

Forslag til grænseværdi for indhold af totalt organisk fluor i papir og pap fødevareemballage

Notat fra DTU Fødevareinstituttet:

Forslag til grænseværdi for indhold af totalt organisk fluor i papir og pap fødevareemballage

Notatet er et svar på en forespørgsel af 9. marts 2015 fra Fødevarestyrelsen, hvori styrelsen har bedt DTU Fødevareinstituttet om at fremsætte et forslag til en grænseværdi for totalt organisk bundet fluor (TOrF) i emballage af papir og pap.

Afleveret til Fødevarestyrelsen Marts 2015

Publiceret August 2015

Dr. Xenia Trier (hovedforfatter)

Dr. Camilla Taxvig og Prof. Anne Marie Vinggaard (sundhedsmæssig vurdering)

DTU Fødevareinstituttet

Forslag til grænseværdi for indhold af totalt organisk fluor i papir og pap fødevareemballage

Fødevarestyrelsen har i en forespørgsel af 9. marts 2015 bedt DTUs Forskningsgruppe for Kemiske Fødevareanalyser og Afdeling for Kost, Sygdomsforebyggelse og Toksikologi om at fremsætte et forslag til en grænseværdi for totalt organisk bundet fluor (TO_{RF}) i emballage af papir og pap. Notatet er opdateret iht. det notat der i første omgang blev sendt den 27. marts 2015, og som bygger på videnskabelig litteratur, samt diskussioner og anbefalinger fra en workshop afholdt 29.-30. januar 2015 i København, finansieret af Nordisk ministerråd. Workshoppens var arrangeret af DTU i samarbejde med FVST, og med deltagere fra de nordiske lande, samt forskere, myndigheds- og industrifolk fra bl.a. Danmark, Sverige, Tyskland, Frankrig, Holland, USA, Canada og Kina. FVST har specifikt ønsket, at der i forslaget til en grænseværdi bliver inddraget følgende:

1. Baggrunds niveauet af fluorstoffer i pap og papir, fx fra indhold i vand brugt i produktionen
2. Detektionsgrænsen (LOD) for analysemetoden
3. Toksikologien af fluorstoffer, i relation til den sundhedsmæssige begrundelse

En grænseværdi for totalt organisk fluor er foreslået målt i selve fødevareemballagen, og er angivet i Tabel 1. Tabellen opsummerer også grænseværdierne for andre eksisterende eller foreslåede reguleringer i Norge, Tyskland og EU for fluorstoffer i forbrugermaterialer (herunder fødevareemballage) samt i drikkevand. For at lette sammenligningen med andre lovgivninger er grænseværdierne i Tabel 1 angivet i sammenlignelige enheder. I udarbejdelsen af svaret er der lagt vægt på flg. overvejelser:

- En toksikologisk vurdering af fluorstoffers kendte og estimerede farlighed, ophobning (bioakkumulerbarhed) og unedbrydelighed (persistens) i mennesker og miljø
- Fødevareemballagens samlede bidrag til menneskers eksponering til fluorstoffer, via fødevarer og drikkevand under brug af emballagen, samt via miljø og arbejdsmiljøforureninger under produktionen og afskaffelsen af emballagen
- Komplexitet af analysen i emballagen vs. i fødevarer
- Vurdering af migration fra emballagen til fødevarerne og optag i mennesker
- Eksisterende analysemetoders detektionsgrænser
- Forventede baggrunds niveauer af organiske fluorstoffer i papir og pap
- Forventet pris, enkelhed og kommunikation af analyser i virksomheders egenkontroldokumentation
- Virksomheders mulighed for at levere yderligere dokumentation
- Sammenligning med andre stofgrupperes specifikke EU regulering i fx plast
- Om grænseværdien kan forventes også at kunne bruges fremover, hvis der substitueres med andre fluorstoffer

Vi foreslår en grænseværdi gældende for summen af alle organisk bundne fluorstoffer på

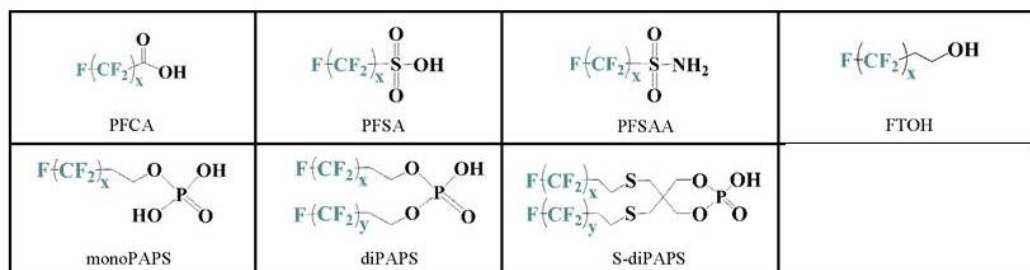
0,35 $\mu\text{g F}^-/\text{dm}^2$ papir og pap fødevareemballage, målt som totalt organisk fluor (F^-). Dette svarer til 0,5 $\mu\text{g PFOA ækv}/\text{dm}^2$ (ca. 0,35 $\mu\text{g F}^-/\text{g}$ papir eller 5 $\mu\text{g PFOA ækv.}/\text{kg}$ fødevare¹). Det foreslås at der gives mulighed for dispensation fra denne grænse, hvis erhvervet kan levere dokumentation for at de tilstedeværende fluorstoffer ikke er persistente, bioakkumulerbare og ikke udgør en sundhedsmæssig risiko, under hensyntagen til stoffernes farlighed som beskrevet i ECHA 2014,. Grænseværdien og overvejelserne bag er yderligere begrundet nedenfor, og sammenlignet med andre grænseværdier i Tabel 1 på side 3-4.

¹ Under antagelse af at 1 dm^2 papir vejer 1 g, og at 1 kg emballage er indpakket i 10 dm^2 emballage (volumen-areal forhold på 10 dm^2/kg). Det faktiske areal-volumen forhold anvendes, når det er kendt.

Baggrund

Fluorerede stoffer omfatter en stor gruppe af organiske stoffer, hvor fluor er bundet til kulstof. I dette afsnit gennemgås navngivningen af de mest omtalte stoffer, og hvordan de relaterer til hinanden.

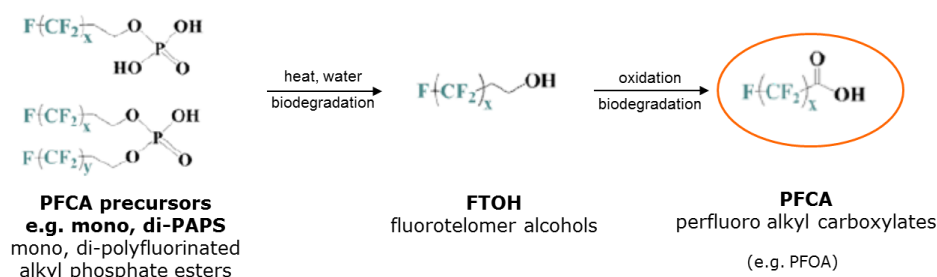
Et stof er perfluoreret hvis der på kulstofkæden kun er bundet fluor (F) og ingen brint (H). Et stof er polyfluoreret hvis kulstofkæden både har fluor (F) og brint (H) bundet til sig. Perfluoralkyl syrer (PFAA) omfatter bl.a. perfluorocarboxylsyrer (PFCA), såsom perfluoroktan syre (PFOA) der har en (alkyl) kulstofkæde bestående af syv kulstof med fluor på ($x=7$), jf, Figur 1. PFAA omfatter også perfluor-sulfonat syrer (PFSA), herunder perfluoroktan sulfonat (PFOS), der har en fluorokæde hvor $x=8$, jf. Figur 1. Alle stoffer der kan nedbrydes til PFAA kaldes for poly- og perfluoralkyl substances (PFAS).



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

Kommercielt produceres der mere end 5000 fluorstoffer, bl.a. i polymerer (fx Teflon), brandslukningsskum, pesticider, lægemidler og imprægneringsmidler til tekstiler, papir, pap, læder, sten mm (Indofinechemicals 2015). I imprægneringsmidlerne til papir og pap anvendes bl.a. polyfluorerede stoffer baseret på fluortelomer alkoholer (FTOH), som fx mono- og diPAPS og fluorakrylater (Trier et al. 2011, Wang et al. 2014). De polyfluorerede stoffer kan nedbrydes til PFAA både i miljøet og når de kommer ind i kroppen, se Figur 2, men de perfluorerede kulstofkæder er alle unedbrydelige. Af den grund, og fordi kun få rene polyfluorerede standarder er kommercielt tilgængelige, er det ofte slutprodukterne PFAA der bliver målt på i mennesker og miljø. Her bliver de som oftest angivet som en sum af fx PFOA eller PFOS ækvivalenter, eller enkeltstoffernes koncentrationer bliver summeret.

Poly-fluorinated degrade to per-fluorinated substances



Figur 2. Nedbrydning af polyfluorerede stoffer til perfluorerede alkyl syrer (PFAA), her vist for nedbrydning af mono- og diPAPS (PFCA precursorer), først til flourtelomer alkohol (FTOH) og tilsidst til PFCA (fx PFOA). PAPS har tidligere være hyppigt anvendt i fødevareremballage, men er nu erstattet med alternativer, herunder fluorstoffer (FVST 2015).

Af et review fra 2011 fremgår det at fødevarer bidrager med 80-90% af indtaget af PFAA, og at fødevareremballage kan være en væsentlig kilde (Stahl et al. 2011, Trier 2011). Drikkevand kan dog godt være hovedkilden, hvis der er punktkilde forureninger fx jordforureninger med brandslukningskum, slam eller fra virksomheder, som har forurennet drikkevandet. Fx kan der være store forureninger omkring fluorproduktionsvirksomheder som DuPont i USA (Stahl et al. 2011), hvor den omkringboende befolkning har øgede forekomster af bl.a. testikel og nyrekræft (Steenland et al 2009).

Danske studier foretaget af FVST i samarbejde med DTU har fundet et fald i hyppigheden af (kendte) fluorstoffer ved importører af emballage, men for visse typer af fødevareremballage (fx fastfood, færdigpakkede fødevarer, kage/muffinforme, popcorn) findes der stadig fluorstoffer i ca. 40% af prøverne

(Jensen 2014). I Norge har man fundet tilsvarende høj hyppighed af fluorstoffer i samme emballagetyper (NRK TV udsendelse). Siden september 2014 har COOP udfaset fluor-belagt emballage i alle deres egne varer, og uden mer-omkostning. Imidlertid har danske undersøgelser (foretaget af COOP og Forbrugerrådet Tænk) og amerikanske undersøgelser fundet at alle de testede mikrobølgeovns popcornsposer var belagt med fluorerede stoffer, når man testede for total organisk fluor. Derfor fjernede COOP i juni 2015 derfor mikrobølgeovnsposer fra alle deres 1200 butikker i Danmark. I august 2015 kom et alternativ til mikrobølgeovnsposer uden fluorerede stoffer.

En ny udvikling i USA er, at i takt med at nogle fluorerede stoffer bliver trukket tilbage af virksomhederne (fx fluorakrylater), så vender de 'gamle' PFOS baserede stoffer tilbage på markedet. Årsagen er at de gamle stoffer hører under en lovgivning, hvor det er US FDA der skal bære bevisbyrden, mens nyere fluorstoffer er under en anden lovgivning hvor det er virksomhederne der skal bevise at stoffer er sikre. Det er derfor vigtigt at overveje hvordan en evt. grænseværdi vil påvirke brugen af fluorerede stoffer, og hvem der skal bevise om et givent stof/niveau er sikkert eller usikkert.

Grænseværdier for PFAS i emballage, drikkevand og fødevarer.

I Tabel 1 er angivet et udvalg af eksisterende og foreslåede nye grænseværdier for PFAS i emballage, drikkevand og fødevarer. For at kunne sammenligne, er der omregnet til fælles enheder. Det ses ud af tabellen at den foreslåede danske grænse i papir og pap fødevareremballage ligger på niveau med ECHAs forslag og er højere end drikkevandskvalitetskriterierne. Da dette forslag omfatter summen af alle organiske fluorstoffer i materialet, og ikke kun udvalgte stoffer, mener vi imidlertid at dette forslag yder en tilsvarende eller større forbedring end fx det norsk-tyske restriktionsforslag til ECHA (ECHA 2014). Tabellen nedenfor læses i kolonner.

Lovforslag	Norsk-tyske REACH restriktions-forslag for PFOA precursors i forbruger-produkter inkl. FCM (ECHA 2014)	Danske og tyske vand-kvalitets-kriterier/ drikke-vands-grænseværdier for PFAA (MST 2015/Stahl 2011)	Grænseværdi for PFOA i plast (EC 10/2011)	Tidligere tentativ dansk aktionsgrænse baseret på EFSA TDI værdier ⁵ fra 2008	Dansk forslag for <i>totalt organisk fluorstof</i> (TO _r F) i papir og pap emballage
Grænseværdi	2 ppb (µg/kg papir) for hver af PFOA eller PFOA precursors i materialet	0,1 µg PFAA/L DK: 12 stk PFAA DE: 9 stk PFAA	10 µg PFOA/kg fødevarer ²	90 µg PFOA/kg fødevarer 9 µg PFOS/kg fødevarer	0,35 µg F⁻/dm² i fødevareremballage af papir og pap
Tilsvarende papir	2 ppb (µg/kg papir) for hver af PFOA eller PFOA precursors i emballagen	-	1 µg PFOA/dm ² emballage ³	-	-
Tilsvarende i fødevarer	0,2 µg PFOA ækv/kg fødevarer ¹	0,1 µg PFOA/kg fødevarer	10 µg PFOA/kg fødevarer	PFCA og PFCA precursors: 90 µg PFOA ækv/kg fødevarer PFSA og PFSA precursors: 9	5 µg PFOA ækv/kg fødevarer (for 1 kg fødevarer indpakket i 10 dm ² emballage)

				µg PFOS ækv/ kg fødevare ³	
Tilsvarende i TOF enheder			0,69 µg F ⁻ / dm ² emballage ⁴	9 µg PFOA eller 0,9 µg PFOS F ⁻ /dm ² emballage ⁴	0,35 µg F ⁻ /dm ² svarer til 0,5 µg PFOA ækv/dm ² papir ⁴
Kommentarer	PFOA eller PFOA precursors i selve materialet		Kun PFOA migreret over i fødevaren eller fødevare- simulator	PFOA og PFOS precursors i migratet eller fødevaren.	Sum af alle organiske fluor- stoffer i selve materialet, dvs 100% migration antages (overestimering). 5 µg/kg fødevare svarer til EFSA's sumgrænse for immunotoksiske organotin- forbindelser. Grænsen tager ikke højde for eksponering fra andre kilder.
Målemetode	Kræver specifik bestemmelse af enkeltstoffer, fx med SPE-LC- og GC-MS	Kræver specifik måling af PFAA, fx med SPE- LC-MS	Kræver specifik måling af enkeltstoffer, fx med SPE- LC- og GC- MS	Kræver specifik måling af PFOA og PFOS precu- sorer i migratet	Uspecifik bestemmelse af alle organiske fluorstoffer, fx TOF med Combustion Ion Chromatography af fluorid (CIC-F).
LOD	-	PFAA < 0,01 µg/L	-	0,02-1 µg/L migrat (50% ethanol)	Valideret LOD (Eurofins): 0,33 µg F ⁻ /g papir (0,33 µg F ⁻ /dm ² papir)
Tager højde for fremtidige fluorstoffer	Til dels: Fluorstoffer der kan nedbrydes til PFOA	Nej	Ikke relevant	Til dels: Fluor- stoffer der kan nedbrydes til PFOA/PFOS	Ja

Tabel 1: Forslag til dansk grænseværdi for organiske fluorstoffer i papir og papemballage til fødevarer, sammenlignet med andre grænseværdiforslag i papir og pap.

¹ Ved antagelse af, at en person spiser 1 kg fødevare/dag, som er indpakket i 10 dm² papir eller pap

² Kun beregnet til gentagen brug

³ Ved antagelse af, at alt organisk fluor migrerer til fødevaren, og at 1 kg fødevare er indpakket i 10 dm² fødevareemballage. Den konkrete omregningsfaktor skal dog anvendes når den kendes.

⁴ Idet et PFOA molekyle indeholder 15 fluorid atomer (F) er omregningsfaktoren: Total organisk fluor (TOF) grænse (ug F/dm²) = 1 ug PFOA/dm² /1,45 hvor 1,45 = M_{PFOA} / (15 * M_F) = 414 g/mol / (15 * 19 g/mol)

⁵ TDI_{PFOA}: 1,5 µg PFOA/kg bw/dag; TDI_{PFOS}: 0,15 µg PFOS/kg bw/dag

PFOA: Perfluorooktansyre, hører til gruppen af PFCA: Perfluorocarboxylsyrer PFOS: Perfluoroktan sulfonat, hører til gruppen af PFSA: perfluorsulfonat syrer., PFAA: Perfluor alkyl syrer, som f.eks. PFOA og PFOS. LOD: Limit of detection, LC: Liquid chromatography, GC: Gas chromatography, MS: Mass spectrometry, SPE: Solid phase extraction, CIC-F: Combustion Ion Chromatography of fluoride

Toksikologisk vurdering af fluorerede stoffers påvirkning af menneskers sundhed

For at lave en risikovurdering er det nødvendigt med toksikologisk information om giftigheden af stofferne og viden om den humane eksponering til stofferne. Der findes imidlertid ikke noget overblik over alle PFAS, der anvendes i fødevareemballage, den eksakte humane eksponering til PFAS via emballage kendes ikke, og toksiciteten for hovedparten af de eksisterende PFAS er ikke kendt. I Appendix 2 har DTU Fødevareinstituttet dog samlet nogle nationale, europæiske og amerikanske lister over fluorstoffer anvendt i fødevareemballage. Vi har detaljeret toksikologisk viden om PFOA og PFOS, men begrænset viden om de fleste andre PFAS. Den viden vil ikke blive tilgængelig i den nærmeste fremtid.

Der er en omfattende viden om PFOA og PFOS fra eksperimentelle studier og befolkningsundersøgelser. Med den viden vi har i dag, er der grund til at tro, at den totale nuværende eksponering til PFOA med stor sandsynlighed påvirker menneskers sundhed for de grupper, der er allerhøjest eksponerede. Dette

sammenholdt med at PFOA og andre PFAS er persistente og bioakkumulerer i mennesker og miljø, understreger behovet for regulering på området.

I oktober 2014, indsendte Tyskland og Norge til ECHA et restriktionsforslag for brug af PFOA, PFOA salte og PFOA-relaterede produkter (ECHA 2014). En grundig og detaljeret rapport ligger til grund for dette restriktions-forslag. I rapporten er udvalgt en række kritiske studier og de interne eksponeringsniveauer (blod koncentrationer) ved hvilke der observeres toksicitet og disse er sammenlignet med den nuværende humane eksponering til PFOA. Det resulterer i en 'risikokarakteriserings-ratio' (RCR) der under optimale forhold bør ligge under 1. Resultaterne vises nedenfor for henholdsvis voksne (Tabel 2) og børn (Tabel 3).

Konklusionen fra de ovennævnte resultater er, at der er klare indikationer på, at de højst eksponerede i befolkningen ikke er beskyttede imod de skadelige effekter af PFOA. Den nuværende PFOA eksponering er vurderet til at være 2-12-gange højere i voksne og 3-64-gange højere i børn end ønsket. Denne vurdering kan være underestimeret, da vi mennesker er eksponeret til en cocktail af PFAS, der kan have lignende virkningsmekanismer og effekter, og det er der ikke taget højde for i disse beregninger.

Den genelle befolkning - voksne	Observeret uønsket effekt	PFOA (ng/mL)		PFOA (ng/mL)	Risikokarakteriserings-ratio	
Reference for DNEL estimering		Interne serum værdier		'Derived no effect level'		
		Mean	High		Mean	High
Lau, 2006	Reduceret vægt af museunger	3.5	21	209	0.02	0.10
Abbot, 2007	Reduceret overlevelse af museunger	3.5	21	277	0.01	0.08
Macon, 2011	Forsinket brystudvikling i mus	3.5	21	2	1.8	10.5
Steenland, 2009	Forøget kolesterol og LDL i mennesker	3.5	21	0.73	4.8	28.8
Fei, 2007	Reduceret fødselsvægt i børn	3.5	21	0.3	11.7	70

Tabel 2: Riskokarakteriserings-ratioer for PFOA i voksne,

DNEL: Derived No Effect Level, er det beregnede niveau hvor der ikke forventes at ske skade på organismen for den pågældende effekt

Den genelle befolkning - børn	Observeret uønsket effekt	PFOA (ng/mL)		PFOA (ng/mL)	Risikokarakteriserings-ratio	
Reference for DNEL estimering		Interne serum værdier		'Derived no effect level'		
		Mean	High		Mean	High
Lau, 2006	Reduceret vægt af museunger	6.4	108	209	0.03	0.51
Abbot, 2007	Reduceret overlevelse af museunger	6.4	108	277	0.02	0.39
Macon, 2011	Forsinket brystudvikling i mus	6.4	108	2	3.2	54

Steenland, 2009	Forøget kolesterol og LDL i mennesker	6.4	108	0.73	8.8	148
				BMDL5/UF*		
Grandjean, 2013	Reduced immune response in children	6.4	108	0.1	64	1080

Tabel 3: **Risikokarakteriserings-ratioer for PFOA i børn**

*) divideret med en usikkerhedsfaktor (UF) på 10 for at tage højde for forskelle mellem mennesker

Generelt bør der lægges stor vægt på de humane studier, da der er store forskelle på dyrs og menneskers kinetik og halveringstider af specielt denne gruppe stoffer, og det kan derfor være en udfordring at ekstrapolere fra dyrestudier til det humane scenarie.

På baggrund af disse data er der en meget god begrundelse for at reducere indtaget af PFOA og PFOA-relaterede stoffer markant.

Det nuværende indtag af PFOA via fisk og drikkevand er af EFSA (2008) vurderet at ligge i størrelsesordenen 2-6 ng/kg kropsvægt/dag. Til sammenligning er den nuværende Tolerable Daglige Indtagelse (TDI) fastsat af EFSA til at være 1500 ng/kg kropsvægt/dag (EFSA, 2008). Denne TDI er fastsat på baggrund af levertoksicitet i mus og rotter og der er ikke taget tilstrækkelig højde for at stoffet er persistent og bioakkumulerer i mennesker. Vi mener derfor der er brug for en revurdering af denne TDI.

Set i lyset af at den nuværende PFOA eksponering er vurderet at påvirke sundheden for de højest eksponerede befolkningsgrupper, er der behov for at sænke såvel eksponeringen som TDI'en. I dette forslag foreslås der en grænseværdi for total fluor i emballagen (0,5 µg PFOA ækv/dm² papir og pap fødevareremballage) svarende til et indhold i fødevarerne på 5 µg/kg fødevarer. Den nuværende TDI tillader et niveau i fødevarerne der omregnet ligger på 90 µg/kg fødevarer og der er derfor tale om en relativ forsigtig reduktion på 18 gange.

Den foreslåede grænseværdi kan forventes at give en højere grad af beskyttelse end beregnet da:

- den forudsætter 100% migration til fødevarerne, 100% optag og 100% omdannelse til PFAA
- den omfatter alle organiske fluorstoffer i emballagen inkl. nogle med potentiel mindre toksicitet end PFOA

Til gengæld kan grænseværdien formentlig medføre et lavere beskyttelsesniveau end beregnet da:

- de toksikologiske data fra befolkningsundersøgelser indikerer, at der kan være behov for en større reduktion af TDI'en
- det kan ikke udelukkes at der ikke kan være PFAS i emballagen med en højere grad af toksicitet end PFOA, fx PFOS og PFOS precursors (Stahl et al. 2011)
- der vil være andre kilder til eksponering til fluorerede stoffer end emballage, fx drikkevand, forbrugerprodukter og støv (Stahl et al. 2011, Norden 2013)

Et kompromis af ovenstående overvejelser gør, at DTU Fødevarerinstitutionen peger på en grænseværdi på **0,35 µg F/dm² papir og pap** = 0,5 µg PFOA ækv/dm² papir og pap og med mulighed for erhvervet til at levere dokumentation for at der kan dispenseres for denne grænse. Dispensationen foreslås at kunne gives på baggrund af dokumentation for at de anvendte stoffer ikke er hverken persistente (unedbrydelige), eller bioakkumulerbare og mindre toksiske, vurderet ud fra eksisterende viden om fluorstoffers toksicitet, som beskrevet i ECHA 2014.

For yderligere beskrivelse af fluorstoffers toksicitet henvises til ECHAs evalueringer fra 2014 (ECHA 2014).

Lovgivning

Alle fødevareemballager er i EU underlagt Rammeforordningen EC 1935/2004, Art. 3 (EC 2004), der siger at fødevareemballager ikke må afgive stoffer til fødevarer i mængder, der er skadelige for menneskers sundhed. Der er ikke specifik EU lovgivning for papir og pap, og dermed har EFSA ikke foretaget risikovurderinger af stoffer, der anvendes i papir og pap fødevareemballage. Af samme grund har EU Kommissionen ikke udarbejdet grænseværdier eller harmoniserede retningslinjer for hvordan papir og pap emballagen skal testes i forbindelse med kontrol.

Der findes national lovgivning for fluorstoffer i bl.a. Tyskland, Frankrig, Holland og Italien, samt USA, men lovgivningen bygger typisk på toksikologiske vurderinger af ældre dato, der ikke konsekvent tager højde for ny viden om stoffernes toksicitet, persistens og bioakkumulerbarhed. Blandt andet tillader den Hollandske lovgivning fra 2014 (Holland 2014) brugen af PFOS stoffer, som findes på Annex B af UNEPs Stockholms konvention over persistente organiske forureninger, der ikke må anvendes hvor der findes alternativer (UNEP 2009). Bilag 1 indeholder en oversigt over fluorstoffer der står på en række nationale lister over papir og pap fødevareemballage i Europa og USA.

Lovgivningen på plast og coatings omfatter non-intentionally added substances (NIAS), hvor en grænse for hvert (uidentificeret) NIAS stof er 10 µg/kg fødevarer (EC 10/2011, VKM 2009). Denne grænse på 10 µg/kg fødevarer anvendes også for trykfarver og pigmenter i papir og pap, i den nye schweiziske lovgivning (FOHP 2011 og 2012). Denne grænseværdi er på niveau med EFSA's såkaldte 'Threshold of Toxicological Concern' (TTC) for stoffer mistænkte for at være kræftfremkaldende, mutagene eller reproduktionsskadelige (CMR), som er på 0,15 µg/person/dag svarende til 9 µg/kg fødevarer (under antagelse af at en person vejer 60 kg og spiser 1 kg fødevarer/dag).

Norge har siden 1. juni 2014 haft en grænse for et fluorstof (PFOA) i forbrugerprodukter, der omfatter bl.a. tekstiler men ikke emballage, på 1 µg PFOA/m², dvs. på 0,01 µg PFOA/dm² (2014, Norway).

Et nyt restriktionsforslag under DG Environment/REACH, fremsat af Norge og Tyskland (ECHA 2014), omfatter en grænseværdi for PFOA og PFOA precursor's i såvel forbrugerprodukter som i fødevareemballage på 2 ppb (2 µg/kg materiale) PFOA og PFOA precursors i materialet. Forslaget har været i første høring indtil 17. juni 2015, og forventes i anden høringsrunde i 2015.

Flere lande, har i de seneste år sat grænseværdier for PFOA og PFOS i drikkevand, baseret på ny forskning (Stahl et al. 2011). US EPA (United States Environmental Protection Agency) har fastsat grænseværdier på flere stoffer (PFOS 0.2 µg/L, PFOA 0.4 µg/L, PFBA 1.0 µg/L, PFHxS 0.6 µg/L, PFBS 0.6 µg/L, PFHxA 1.0 µg/L, PFPeA 1.0 µg/L) (Mak et al. 2009), men det er pt under overvejelse, om de skal sænkes yderligere for at tage højde for stoffernes immuno-toksicitet og kronisk eksponering (Grandjean and Budtz-Jørgensen 2013). I Europa har bl.a. Tyskland fastsat sundhedsbaserede grænseværdier for flere stoffer: 7 µg/L for PFBA, 3 µg/L for PFPeA, 1 µg/L for PFHxA, 0.3 µg/L for PFHpA, 3 µg/L for PFBS, 1 µg/L for PFPeS, 0.3 µg/L for PFHxS, og 0.3 µg/L for PFHpS. Et langtids minimum mål i drikkevand er blevet fastsat til ≤0.1 µg/L for summen af PFAS (Wilhelm et al. 2010). I Danmark er der i april 2015 blevet sat danske vandkvalitetskriterier, på 0,1 µg/L for summen af 12 PFAA (PFBS, PFHxS, PFOS, PFOSA, 6:2 fluorotelomer sulfonat (6:2 FTS), PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA), og på 0,4 µg/kg tørstof for jord, for de samme stoffer.

Total organisk fluor (TOrF) analysemetoden og detektionsgrænser

Total organisk fluor (TOrF) kan måles på flere forskellige måder, som beskrevet i et mini-review af Trojanowicz et al. (2011). Den mest almindelige metode er Combustion Ion Chromatography of fluoride (CIC-F), som også er kommercielt tilgængelig i Danmark (Eurofins Product Testing Denmark) og i Tyskland (TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Germany), hvor den også anvendes til analyse af TOrF i vand.

Metodeprincippet består i, at en papirmængde afbrændes med ren ilt ved høj temperatur (900-1000 °C), hvorved der dannes HF som opsamles og neutraliseres i NaOH. Herefter måles fluorid (F⁻) koncentrationen ved ionkromatografi med konduktometrisk detektion (Trojanowicz et al. 2011). Da det uorganiske fluorid ikke danner HF gas, er det kun det totale organiske fluor (TOrF) som bestemmes.

CIC-F metoden er blevet videreudviklet af et kommercielt laboratorium (Eurofins) til at kunne analysere papir fødevareremballager, der med en maksimal papir prøvemængde på 5 g resulterer i de nedenfor angivne metode performance parametre. Metoden baserer sig på EN 10304 og er pt. akkrediteret på niveauet 1 µg F⁻/g papir, valideret på 1 µg F⁻/g papir (akkreditering forventes snarligt). Der arbejdes på at sænke LOD yderligere en faktor 3-5.

TOrF kvantificeringsgrænse (LOQ) ved CIC-F metode: 1 mg F⁻/kg, dvs. 1 µg F⁻/g papir

TOrF detektionsgrænse (LOD) ved CIC-F metode:

0,33 µg F⁻/g papir

0,33 µg F⁻/dm² papir idet papir typisk har en densitet på 100 g/m², dvs. 1 g/dm² (Roberts 1996)

3,3 µg F⁻/10 dm² papir

3,3 µg F⁻/kg fødevarer idet 1 kg fødevarer typisk er pakket i 10 dm² papir (6-100 dm²), (VKM 2009)

4,8 µg PFOA ækv./kg fødevarer. idet 1 mol PFOA (C₇F₁₅COOH) = 15* mol fluor, og $m_{PFOA} = n_{PFOA} * M_{PFOA}$
 $= (n_F/15) * M_{PFOA} = (m_F/15 * M_F) * M_{PFOA} = m_F * (414 \text{ g mol}^{-1} / 15 * 19 \text{ g mol}^{-1})$
 $= m_F * 1,45 = 3,33 \text{ ug} * 1,45 = 4,83 \text{ ug}$

I tilfælde af, at der bliver fundet fluorstoffer over grænseværdien, vil man kunne gøre det muligt for en virksomhed at fremlægge dokumentation for, at fluorstofferne i emballagen er uproblematisk. Vurderingen bør følge EFSA's retningslinier for risikovurdering af kemikalier i fødevareremballage og inkludere relevante toksikologiske undersøgelser. Ved analysen vil det være nødvendigt at anvende en specifik metode til at bestemme de specifikke organiske fluorstoffer, f.eks. ved brug af LC og GC-MS optimeret til at have tilstrækkeligt lave LOD.

Baggrundsniveauer af organisk fluor, f.eks. fra procesvand

Der foreligger ingen videnskabelige undersøgelser af hvor meget organisk fluor der kan blive bundet i rent papir som følge af forurenede procesvand i papirfremstillingen. Baggrundsniveauet af fluorstoffer i dansk overflade- og grundvand ligger på estimeret < 0,03 µg/L (Norden 2013), men niveauerne i de lande hvor papiret fremstilles, fx Kina, kan ligge højere (0,13 µg/L for gennemsnitssummen af PFAA i Shanghai, Kina, Stahl et al. 2011). Især kan der forekomme lokalt højere niveauer nær spildevandsudledninger fra fx fabrikker der anvender fluorstoffer.

Det er sandsynligt, at hvis procesvandet er forurenede, så vil især langkædede organiske fluorstoffer (med fluor-kæder fra fem CF₂ og opefter) kunne binde sig til papiret, som det er vist for deres binding til aktivt kul og slam i forbindelse med rensning af spildevand (Eschauzier et al. 2012). En anden kilde til et 'baggrundsniveau' af organiske fluorstoffer kan være fra genbrugspapir, fra dispergeringsmidler i trykfarver og pigmenter, fra detergenter (rengøringsmidler) eller evt. i andre kemikalier anvendt i processen. Igen foreligger der ingen videnskabelige undersøgelser af, hvor meget hver enkelt kilde bidrager, men anvendelserne er beskrevet af UNEP (2009) og Kissa (2001).

DTU Fødevarerinstitutionens kortlægningsundersøgelser fra 2011-2012, samt fra 2013-2014 (FVST 2015) viser dog at der er en gruppe af prøver hvis niveau ligger lavt fra <LOD til ca. 0,2 ug PFOA ækv/kg fødevarer. Selvom disse undersøgelser ikke medtager alle fluorstoffer, så måles der for de vandopløselige fluorstoffer som primært kan forventes at være til stede, hvis procesvandet er forurenede. For at få en idé om hvilket niveau der kan forventes hvis fluorstoffer er anvendt til at imprægnerer papiret med, kan man se på tidligere undersøgelser af danske, svenske og canadiske prøver udtaget i 2009 (Trier 2011). Her blev der fundet høje niveauer af en gruppe fluorstoffer kaldet diPAPs, som på det tidspunkt var de mest anvendte fluorstoffer til at gøre papir og pap emballage fedtafvisende. Andre stoffer blev også brugt, men i mindre grad.

De høje niveauer på ca. 600-9.000 µg/g papir stemmer overens med fabrikanternes angivelser af fluorstof mængder på op til 4% af papir tørvægten, som blandes ind i hele papirmassen (pulpen). For de mellemløje niveauer på ca. 1-100 µg/g papir, er en hypotese at de kunne stamme fra overfladecoating af papiret. Endelig var der en række prøver hvis niveauer lå fra < LOQ til ca. 0,5 µg diPAPs (ca. 0,25 ug PFOA ækv)/g papir (Trier 2011).

Det er derfor svært at give et præcist skøn af baggrundsniveauet for fluorstoffer i papir og pap, men det ligger sandsynligvis i området fra <LOD til 0,25 µg PFOA ækv/g papir, svarende til ca. < LOD til 1 µg PFOA ækv/kg fødevare. Derfor forventes det ikke at baggrundsforurening fra fx procesvand – eller genbrugspapir – vil give overskridelser af en grænseværdi på 5 µg PFOA ækv/kg fødevare. Hvis genbrugspapiret er meget forurenet bør producenten alligevel overveje og sandsynliggøre at materialet er egnet til kontakt med mad, også i forhold til andre typiske forureninger i genbrugspapir som fx bisphenoler.

Forslag til grænseværdi for fluorstoffer ved TORF

Ud fra et sammenhold af sundhedsbaserede toksikologiske vurderinger på baggrund af eksisterende data, samt pragmatiske overvejelser ifht. analysepris, kommunikation af resultater, analysemetoder og eksisterende lovgivning foreslår vi en grænseværdi på:

**0,35 µg F⁻ / dm² papir emballage = 0,5 µg PFOA ækv/ dm² papir emballage
svarende til ca. 5 µg PFOA ækv./kg fødevare**

Overvejelser vedr. grænseværdien	0,35 µg F ⁻ /dm ² papir (svarende til ca. 5 µg PFOA ækv/kg fødevare)
Enkel og billig at måle (ca, 2000 kr/analyse)	X
Kommercielt tilgængelig analysemetode	X
Over eksisterende målemetoders LOD	X
Har DTU Fødevareinstituttet pt metoden etableret?	Nej
Enkelt at kommunikere om et resultat er over eller under grænseværdien.	X
Regulerer indhold og brug af fluorstoffer i emballagen, og dermed også eksponering til mennesker og miljø under fremstilling, afskaffelse og genanvendelse af papirmassen.	X
Forholder sig direkte til migration	Nej
Er grænseværdien sammenlignelig med ECHAs restriktions-forslag på 2 ppb (µg/kg i materialet)	X
Er grænseværdien sammenlignelig med Norges restriktion på 0,01 µg PFOA/dm ² i forbrugerprodukter	X
Svarer til 'ikke-detekterbar' grænseværdi på 6 µg/kg for summen af de immunotoksiske og overfladeaktive immunotoksiske organotin forbindelser på µg Sn/kg fødevare.	X
Inkluderer analyse af kommende (emerging) fluorstoffer	X
Vil en fluorcoatet emballage kunne overholde kriteriet?	Nej
Kan emballage med baggrundsforurening fra fx procesvand eller svagt forurenet genbrugspapir overholde kriteriet?	Efter al sandsynlighed
Tager grænseværdien højde for cocktail effekter af PFAS fra emballagen?	X
Tager grænseværdien højde for PFAS eksponering fra andre kilder?	Nej
Ansvaret for specifik måling af migration til fødevare og toksicitetsstudier pålægges erhvervet, hvilket er i overensstemmelse med intentionen i fødevareloven	X
Tages der højde for stoffernes persistens?	(X)
Mulighed for at erhvervet leverer yderligere dokumentation og dispensation	X

Tabel 4: Overblik over grænseværdien i fødevareemballage af papir og pap

Referencer

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 10/2011EC (10/2011) Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food

ECHA (2014) ANNEX XV PROPOSAL FOR A RESTRICTION – Perfluorooctanoic acid (PFOA), PFOA salts and PFOA-related substances Submitted to the European Chemicals Agency (ECHA) on October 17th 2014 by Germany and Norway. <http://echa.europa.eu/documents/10162/e9cddee6-3164-473d-b590-8fcf9caa50e7> Accessed: 230115.

EFSA (2008). Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food chain: Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts. The EFSA Journal (2008) 653, 1-131

Eschauzier C, de Voogt P, Brauch H-J, Lange FT (2012) Polyfluorinated Chemicals in European Surface Waters, Ground- and Drinking Waters in The Handbook of Environmental Chemistry ISBN 978-3-642-21871-2 e-ISBN 978-3-642-21872-9, DOI 10.1007/978-3-642-21872-9, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2012

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.

FOPH. 2011. Ordinance of the FDHA on Materials and Articles (817.023.21) of 23 November 2005. Unofficial translation of Section 8b Packaging inks. Federal office of public health. Available from: <http://www.blv.admin.ch/themen/04678/04887/04891/index.html?lang=en>

FOPH. 2012. Annex 6 of the Ordinance of the FDHA on Materials and Articles (817.023.21) of 23 November 2005. List of permitted substances for the manufacture of packaging inks, subject to the requirements set out therein. Federal office of public health. Available from: <http://www.blv.admin.ch/themen/04678/04887/04891/index.html?lang=en>

FVST 2015: Link til side med kortlægnings- og kontrolkampagner http://www.foedevarestyrelsen.dk/fvst_ansvar_opgaver/Sider/Afsmitning%20fra%20materialer%20og%20genstande%20-%20kontrolresultater.aspx?Indgang=Kontrol&Indgangsemne=Kontrolresultater&

Grandjean and Budtz-Jørgensen (2013) Immunotoxicity of perfluorinated alkylates: calculation of benchmark doses based on serum concentrations in children. Env. Health, 12, 1, pp 1

Holland 2014: Regulation of the Minister for Public Health, Welfare and Sport of 14 March 2014, laying down the Commodities Act Regulation on packagings and consumer articles coming into contact with foodstuffs (Commodities Act (Packagings and Consumer Articles) Regulation [Warenwetregeling verpakkingen en gebruiksartikelen])

Indofinechemicals 2015: <http://indofinechemical.com/products/fluoro-organic-chemicals.aspx>, Accessed on March 27th 2015

Jensen JJ (2014) Structural studies of fluorinated surfactants in technical blends and food packaging materials. M.Sc. thesis, Dept. of Chemistry and the National Food Institute, DTU, Denmark, August 2014.

Kissa, E., Fluorinated surfactants and repellents. 2001. Surfactant Science Series, Marcel Dekker, New York, NY Vol 97, (Fluorinated Surfactants and Repellents (2nd Edition)), 1–615.

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.

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.

Mak YL, Taniyasu S, Yeung LW, Lu G, Jin L, Yang Y, Lam PK, Kannan K, Yamashita N: perfluorinated compounds in tap water from China and several other countries. *Environ Sci Technol* 2009, 43:4824-4829

MST (2015): Administrative overvejelser og fastlæggelse af grænseværdier for perfluorerede alkylsyreforbindelser (PFAS-forbindelser), inkl. PFOA, PFOS og PFOSA i drikkevand, samt jord og grundvand til vurdering af forurenede grunde. Miljøstyrelsen, 27. April 2015.
<http://mst.dk/media/131329/pfas-administrative-graensevaerdier-27-april-2015-final.pdf>

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>

Norway 2014: Product regulation FOR 2004-06-01 nr. 922, § 2-32. Regulations relating to restrictions on the use of health and environmentally hazardous chemicals and other products (Consumer Products Regulations): <http://www.lovdata.no/cgi-wift/lldles?doc=/sf/sf/sf-20040601-0922.html#2-32>

Roberts JC (1996) The chemistry of paper. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, England, ISBN 0-85404-518-X

Stahl et al. (2011) Toxicology of perfluorinated compounds, *Environmental Sciences Europe*, 23:38
<http://www.enveurope.com/content/23/1/3>

Steenland K, Tinker S, Frisbee S, Ducatman A, Vaccarino V (2009) Association of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate with serum lipids among adults living near a chemical plant. *Am J Epidemiol* 170:1268–1278

Trier X (2011) 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,.

Trier X, Granby K, Christensen JH (2011a): Polyfluorinated surfactants (PFS) in paper and board coatings for food packaging. *Environmental science and pollution research international*, 18:1108-1120.

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.

UNEP 2009: Annex B of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants , report: UNEP/POPS/POPRC.8/INF/17, and internet information: <http://chm.pops.int/DNNADMIN/HiddenModulesforMandeepsPublications/POPsChemicalsMandeepshiddenmodule/tabid/754/Default.aspx>

VKM (2009) Evaluation of the EU exposure model for migration from food contact materials (FCM), Opinion of the Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids, Materials in Contact with Food and Cosmetics of the Norwegian Scientific Committee for Food Safety 18 December 2009. 06/406-5 final

Wang Z, Cousins IT, Scheringer M, Buck RC, Hungerbühler K (2014a) Review: Global emission inventories for C4–C14 perfluoroalkyl carboxylic acid (PFCA) homologues from 1951 to 2030, Part I: production and emissions from quantifiable sources

Wang Z, Cousins IT, Scheringer M, Buck RC, Hungerbühler K (2014b) Global emission inventories for C4–C14 perfluoroalkyl carboxylic acid (PFCA) homologues from 1951 to 2030, part II: The remaining pieces of the puzzle, *Environment International*, 2014, 69, 166–176

Wilhelm M, Bergmann S, Dieter HH (2010) Occurrence of perfluorinated compounds (PFCs) in drinking water of North Rhine-Westphalia, Germany and new approach to assess drinking water contamination by shorter-chained C4-C7 PFCs. *Int J Hyg Environ Health* 2010, 13:224-232

Bilag 1

Bilag 1.1 Overview of fluorinated compounds allowed in paper and board in contact with food by the German Bundesamt für Risikobewertung (BfR) 2012

Note! Newer updates since 2012 have not been included in this table.

PFCA precursors CFC precursor (PFPE and urethane)

XXXVI. Paper and board for food contact As of 01.01.2012:	
IV. Surface refining and coating agents. Note ²⁷ (For paper and board, which are manufactured before 30 June 2011, also two other substances with their respective restrictions are covered by this Recommendation). http://bfr.zadi.de/kse/faces/resources/pdf/360-english.pdf	
Substance no.	Description:
Note ²⁷	Copolymer of perfluoroalkylethyl acrylate, vinylacetate and N,N-dimethylamino-ethyl methacrylate, max. 0.6 %.
Note ²⁷	Copolymer of perfluoroalkyl(C4-C18)-ethylacrylate, 2-(diethylamino)ethyl methacrylate and 2,3-epoxypropylmethacrylate with a fluorine content of 54 %, max. 0.48 %, based on the dry fibres weight.
20	Mixture of bis-(diethanol ammonium)-mono-1H-1H,2H-2H-perfluoroalkylortho-phosphate and diethanol ammonium-bis-(1H-1H,2H-2H-perfluoroalkyl)orthophosphate, max. 5 mg/dm ² . Paper and paperboard treated with this coating agent must not come into contact with foodstuffs that contain alcohol
23	Phosphoric acid ester of ethoxylated perfluoropolyetherdiol, max. 1.5 %, based on the dry fibres weight.
25	Copolymer of acrylic acid-2-methyl-2-(dimethylamino)ethylester and ω,ω-perfluoro-(C8-C14)alkyl-acrylate, N-oxide, acetate, max. 5 mg/dm ²
26	Copolymer of acrylic acid-2-methyl-2-(dimethylamino)ethylester and ω,ω-perfluoro-(C8-C14)alkyl-acrylate, N-oxide, max. 3.8 mg/dm ²
27	Perfluoropolyetherdicarbonic acid, ammonium salt, max. 0.5 %, based on the dry fibres weight. The correspondingly treated papers may not come into contact with aqueous and alcoholic foodstuff.
28	Copolymer with 2-diethylaminoethylmethacrylate, 2,2'-thylendioxydiethyldimethacrylate, 2-hydroxyethylmethacrylate and 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl methacrylate, acetate and/or malate, max. 1.2 %, based on the dry fibres weight.
29	2-Propen-1-ol, reaction products with 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6- tridecafluoro-6-iodohexane, de-hydroiodinated, reaction products with epichlorohydrin and triethylene-tetramine with a fluorine content of 54 %, max. 0.5 %, based on the dry fibres weight
31	Copolymer of 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, polyethylene glycol monoacrylate and polyethylene glycol diacrylate with a fluorine content of 35.4 %, max. 0.4 %, based on the dry fibres weight.
32	Copolymer with methacrylic acid, 2-hydroxyethylmethacrylate, polyethylene glycol monoacrylate and 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl acrylate, sodium salt with a fluorine content of 45.1 %, max. 0.8 %, based on the dry fibres weight.
33	Copolymer with methacrylic acid, 2-diethylaminoethylmethacrylate, acrylic acid and 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl methacrylate, acetate with a fluorine content of 45.1 %, max. 0.6 %, based on the dry fibres weight.
34	Copolymer of methacrylic acid, 2-dimethylaminoethyl methacrylate and 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl methacrylate, acetate with a fluorine content of 44.8 %, max. 0.6 %, based on the dry fibres weight
35	Poly(hexafluoropropylene oxide), polymer with 3-N-methylaminopropylamine, N,N-dimethyl dipropylene triamine and poly(hexamethylene diisocyanate), with a fluorine content of 59.1 %, max. 4 mg/dm ²
36	Reaction product of hexamethylene-1,6-diisocyanate (homopolymer), converted with

	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluoro-1-octanol with a fluorine content of 48 %, max. 0.16 %, based on the dry fibres weight
38	Copolymer of 2-dimethylaminoethyl methacrylate and 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl methacrylate, N-oxide, acetate, with a fluorine content of 45 %, max. 4 mg/dm ²

Bilag 1.2 Overview of fluorinated substances listed in the Council of Europe 'Policy statement concerning paper and board materials and articles intended to come into contact with foodstuffs', Version 4 – 12.02.2009.

PFCA precursors are marked in green, PFSA precursors are marked in red

A. LIST 1 OF ADDITIVES (List of additives assessed)					
PM/REF No	CAS No	Name	SCF-L	Restrictions and/or Specifications	ADI/TDI mg/kg bw
43680	000075-45-6	Chlorodifluoromethane	2	SML = 6 mg/kg	0,1
48460	000075-37-6	1,1-Difluoroethane	3		
-	030381-98-7	Bis[2-[N-ethyl(perfluorooctane)sulphonamido]ethyl] phosphate, ammonium salt	-	To be fixed	
-	-	2-(Diethylamino)ethyl methacrylate – 2,3-epoxypropyl methacrylate – perfluoroalkyl(C4-C18)ethyl acrylate	-	To be fixed	
-	-	2-(Dimethylamino)ethyl methacrylate – perfluoroalkylethyl acrylate – vinyl acetate, copolymer	-	To be fixed	
-	067969-69-1	N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl)-perfluorooctanesulphonamide phosphate, diammonium salt	-	To be fixed	
-	479029-28-2	Methacrylic acid, 2-(dimethylamino)ethyl ester, polymers with gamma-omega-per- fluoro-C8-14-alkyl acrylate, acetates, N-oxides	-	To be fixed	

B. TEMPORARY APPENDIX TO LIST 1 OF ADDITIVES (List of additives approved by Partial Agreement member states or by FDA, applying evaluation criteria at the time of their approval)				
PM/REF No	CAS No	NAME	SCF-L	Restrictions and/or Specifications
-	-	Phosphoric acid, mono- and bis(gamma, omega-perfluoroalkyl) esters, compounds with diethanolamine	-	To be fixed

C. LIST 2 OF ADDITIVES (List of additives not yet assessed)				
PM/REF No	CAS No	NAME	SCF-L	Restrictions and/or Specifications
47360	000075-71-8	Dichlorodifluoromethane	7	To be fixed
-	092265-81-1	2,3-Epoxypropyl methacrylate - 2-ethoxyethyl acrylate - N-methyl-perfluorooctanesulphonamido-ethyl acrylate – trimethyl ethanol ammonium chloride methacrylate, copolymer	-	To be fixed
-	000354-33-6	Pentafluoroethane	-	To be fixed
-	068310-75-8	(Perfluorooctylsulphonylamino propyl)-trimethyl ammonium iodide	-	To be fixed
-	000811-97-2	1,1,1,2-Tetrafluoroethane	-	To be fixed
93920	000075-69-4	Trichlorofluoromethane	7	To be fixed
-	000420-46-2	1,1,1-Trifluoroethane	-	To be fixed
94480	026523-64-8	Trifluorotrichloroethane	7	To be fixed
25120	000116-14-3	Tetrafluoroethylene	3	SML = 0.05 mg/kg

Appendix B (Monomers approved by Partial Agreement member states or by FDA, applying evaluation criteria at the time of their approval)	
--	--

PM/REF No	CAS No	NAME	SCF-L	Restrictions and/or Specifications	ADI/TDI mg/kg bw
-	025268-77-3	Acrylic acid, N-methyl-perfluorooctanesulphonamido-ethyl ester	-	To be fixed	

- PM/REF No : The EU packaging material reference number of the substance
CAS No : The Chemical Abstracts Service Registry Number of the substance
NAME : The chemical name of the substance or the substance group
SCF-L : The number of the list in which the substance is classified by the Scientific Committee for food / EFSA
Restrictions and/or : Restrictions and/or specifications related to the substance specifications

Bilag 1.3 Authorised fluorinated substances in Commission regulation on plastic materials and articles intended to come into contact with food, Regulation (EU) no 10/2011 (30.12.2011) including the amendment of Commission Implementing Regulation (EU) No 321/2011 of 1 April 2011 and Commission Regulation (EU) No 1282/2011 of 28 November 2011 (compiled August 24th 2012).

FCM No.	Ref. No.	CAS No.	Substance name	Additive or polymer production aid	Monomer	SML mg/kg*	Restrictions and specifications
131	48460	0000075-37-6	1,1-difluoroethane	yes	no		
132	26140	0000075-38-7	vinylidene fluoride	no	yes	5	
134	43680	0000075-45-6	chlorodifluoromethane	yes	no	6	Content of chlorofluoromethane less than 1 mg/kg of the substance
148	14650	0000079-38-9	chlorotrifluoroethylene	no	yes	ND	
281	25120	0000116-14-3	tetrafluoroethylene	no	yes	0,05	
282	18430	0000116-15-4	hexafluoropropylene	no	yes	ND	
337	15820	0000345-92-6	4,4'-difluorobenzophenone	no	yes	0,05	
391	22932	0001187-93-5	perfluoromethyl perfluorovinyl ether	no	yes	0,05	Only to be used in anti-stick coatings
423	22937	0001623-05-8	perfluoropropylperfluorovinyl ether	no	yes	0,05	
468	71960	0003825-26-1	perfluorooctanoic acid, ammonium salt	yes	no		Only to be used in repeated use articles, sintered at high temperatures
854	71943	0329238-24-6	perfluoro acetic acid, α -substituted with the copolymer of perfluoro-1,2-propylene glycol and perfluoro-1,1-ethylene glycol, terminated with chlorohexafluoropropoxy groups	yes	no		Only to be used in concentrations up to 0,5 % w/w in the polymerisation of fluoro-polymers that are processed at temperatures at or above 340 °C and are intended for use in repeated use articles
860	71980	0051798-33-5	perfluoro[2-(poly(n-propoxy))propanoic acid]	yes	no		Only to be used in the polymerisation of fluoropolymers that are processed at temperatures at or above 265 °C and are intended for use in repeated use articles
861	71990	0013252-13-6	perfluoro[2-(n-propoxy)propanoic acid]	yes	no		Only to be used in the polymerisation of fluoropolymers that are processed at temperatures at or above 265 °C and are intended for use in repeated use articles.
896	71958	0958445-44-8	3H-perfluoro-3-[(3-methoxypropoxy)propanoic acid], ammonium salt	yes	no		Only to be used in the polymerisation of fluoropolymers when processed at temperatures higher than: - 280 °C for at least 10 minutes, - 190 °C up to 30 % w/w for use in blends with polyoxymethylene polymers and intended for repeated use articles.
926	71955	0908020-52-0	perfluoro[(2-ethyloxyethoxy)acetic acid], ammonium salt	yes	no		Only to be used in the polymerisation of fluoropolymers that are

							processed at temperatures higher than 300 °C for at least 10 minutes.
973	22931	0019430-93-4	(perfluorobutyl)ethylene	no	yes		Only to be used as a co-monomer up to 0,1 % w/w in the polymerisation of fluoropolymers, sintered at high temperatures.

* SML: Specific migration limit for the substance in mg per kg food

FCM: Food contact material

ND: Non detectable

Italic: The compound contains less than 3 fluor atoms, and does not qualify as a polyfluorinated compound. They have been included for the *chlorodifluoromethane* monomer, which is used to make a polyfluorinated polymer, and for *1,1-difluoroethane* which is a CFC gas.

Bilag 1.4 US FDA (Updated 2015)

Overview of fluorinated substances listed in the US FDA list of chemicals intended for food contact⁷. Greaseproofing agents listed in 21 CFR 176.170.

<http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/cfrsearch.cfm?fr=176.170>

January 22nd by P. Honigfort, US FDA; Xenia Trier Jan 27th 2015

PFCA precursors are marked in green (3), PFSA precursors are marked in red (2),

Substance as listed in 21 CFR 176.170	Perfluorocarboxylic acid or perfluoroalkyl sulfonate based
Ammonium bis(N-ethyl-2-perfluoroalkylsulfonamido ethyl) phosphates, containing not more than 15% ammonium mono (N-ethyl-2-perfluoroalkylsulfonamido ethyl) phosphates, where the alkyl group is more than 95% C8 and the salts have a fluorine content of 50.2% to 52.8% as determined on a solids basis	perfluoroalkyl sulfonate
Diethanolamine salts of mono- and bis (1H,1H,2H,2H perfluoroalkyl) phosphates where the alkyl group is even-numbered in the range C8-C18 and the salts have a fluorine content of 52.4% to 54.4% as determined on a solids basis	perfluorocarboxylic acid
Pentanoic acid, 4,4-bis [(gamma-omega-perfluoro-C8-20-alkyl)thio] derivatives, compounds with diethanolamine (CAS Reg. No. 71608-61-2)	perfluorocarboxylic acid
Perfluoroalkyl acrylate copolymer (CAS Reg. No. 92265-81-1) containing 35 to 40 weight percent fluorine, produced by the copolymerization of ethanaminium,N,N,N-trimethyl-2-[(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)-oxy]-, chloride; 2-propenoic acid, 2-methyl-, oxiranylmethyl ester; 2-propenoic acid, 2-ethoxyethyl ester; and 2-propenoic acid, 2-(heptadecafluoro-octyl)sulfonyl methyl amino]ethyl ester*	perfluoroalkyl sulfonate
Perfluoroalkyl substituted phosphate ester acids, ammonium salts formed by the reaction of 2,2-bis[([gamma], [omega]-perfluoro C4-20 alkylthio) methyl]-1,3-propanediol, polyphosphoric acid and ammonium hydroxide	perfluorocarboxylic acid

Bilag 1.5 Overview of fluorinated substances listed in the US FDA list of chemicals intended for food contact⁷

<http://www.mindfully.org/Food/2005/Food-Contact-Substances-FDA15feb05.htm>

Taken from Trier 2011 (thesis); updated June 2012 by Trier, DTU Food

Updated January 22nd by P. Honigfort, US FDA

PFCA precursors are marked in green (5), PFSA precursors are marked in red, PFPEs are marked in blue (10)

Other long fluorocarbon chains are marked in red (4)

No.	CAS No	Name	Used in	Note	Restriction	Max %
17	-	A perfluorocarbon-cured elastomer (PCE) produced by terpolymerizing tetrafluoroethylene (CAS Registry No. 116-14-3), perfluoro (2,5-dimethyl- 3,6-dioxanone vinyl ether) (CAS Registry No. 2599-84-0) and perfluoro (6,6-dihydro- 6-iodo- 3-oxa- 1-hexene) (CAS Registry No. 106108-22-9) and subsequent curing of the terpolymer (CAS Registry No. 106108-23-0) by crosslinking with triallylcyanurate (CAS Registry No. 101-37-1) and vulcanizing with 2,5-dimethyl- 2,5-di (t-butylperoxy) hexane (CAS Registry No. 78-63-7), as a 68% dispersion on finely divided silica	In the fabrication of vulcanized molded parts for food processing equipment, such as o-rings, gaskets, diaphragms and other materials, that function primarily in sealing applications	Greene, Tweed and Company, Inc. Entry date: Mar 30, 2000	EA/ FONSI	
59 ¹	220459-70-1	Glycine, N,N-bis[2-hydroxy-3-(2-propenyloxy)propyl]-, monosodium salt, reaction products with ammonium hydroxide and pentafluoroiodoethane-tetrafluoroethylene telomer	The FCS will be used as an oil and grease-resistant treatment for paper and paperboard intended for food-contact use.	Ciba Specialty Chemicals Corporation (now BASF corp.) Entry date: August 16, 2000	EA/ FONSI	
101	-	Perfluorocarbon cured elastomers produced by polymerizing perfluoro(methyl vinyl ether) (CAS Reg. No. 1187-93-5) with tetrafluoroethylene (CAS Reg. No. 116-14-3) and perfluoro(8-cyano -5-methyl -3,6-dioxa -1-octene) (CAS Reg. No. 69804-19-9), followed by curing with trimethylallyl isocyanurate (CAS Reg. No. 6291-95-8) and/or triallyl isocyanurate (CAS Reg. No. 1025-15-6), and with 2,5 -dimethyl -2,5-di (t-butylperoxy) hexane (CAS Reg. No. 78-63-7) and as further described in this notification.	For use in the fabrication of articles intended for repeated use in contact with food.	DuPont Dow Elastomers L.L.C. Entry date: December 19, 2000	EA/ FONSI	
126		1,9-Decadiene,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-dodecafluoro-, polymer with	As a gasket or seal for food processing	Solvay Solexis S.p.A.	CAT. EXCL. 21	

		tetrafluoroethene and trifluoro(trifluoromethoxy)ethene (CAS Reg. No. 190062-24-9), manufactured and characterized as further described in the notification.	equipment.	Entry date: July 21, 2001	CFR 25.32 (j)	
127		1-Propene, 1,1,2,3,3,3-hexafluoro-, polymer with 1,1-difluoroethene and tetrafluoroethene (CAS Reg. No. 25190-89-0) modified with triallyl isocyanurate and 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-dodecafluoro-1,9-diene, manufactured and characterized as further described in the notification.	As a gasket or seal for food processing equipment.	Solvay Solexis S.p.A. Entry date: July 21, 2001	CAT. EXCL. 21 CFR 25.32 (j)	
128		A copolymer of tetrafluoroethylene (TFE) and perfluoromethylvinyl ether (PFMVE) (CAS Reg. No. 26425-79-6) modified with 1,3,5-triallyl isocyanurate (TAIC) and 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-dodecafluoro-1,9-diene, manufactured and characterized as further described in the notification.	As a gasket or seal for food processing equipment.	Solvay Solexis S.p.A. Entry date: July 21, 2001	CAT. EXCL. 21 CFR 25.32 (j)	
129		Ethene, tetrafluoro-, polymer with 1,1-difluoroethene and trifluoro(trifluoromethoxy)ethene (CAS Reg. No. 56357-87-0) modified with 1,3,5-triallyl isocyanurate (TAIC) and 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-dodecafluoro-1,9-diene, manufactured and characterized as further described in the notification.	As a gasket or seal for food processing equipment.	Solvay Solexis S.p.A. Entry date: July 21, 2001	CAT. EXCL. 21 CFR 25.32 (j)	
187		Fluorinated polyurethane anionic resin (CAS Reg. No. 328389-91-9) prepared by reacting perfluoropolyether diol (CAS Reg. No. 88645-29-8), isophorone diisocyanate (CAS Reg. No. 4098-71-9), 2,2-dimethylolpropionic acid (CAS Reg. No. 4767-03-7), and triethylamine (CAS Reg. No. 121-44-8).	As a water and oil repellent in the manufacture of paper and paperboard.	Solvay Solexis S.p.A. Entry date: March 23, 2002	CAT. EXCL. 21 CFR 25.32 (i)	
195		Diphosphoric acid, polymers with ethoxylated reduced Me esters of reduced polymerized oxidized tetrafluoroethylene (CAS Reg. No. 200013-65-6). This substance is also known as: phosphate esters of ethoxylated perfluoroether, prepared by reaction of ethoxylated perfluoroether diol (CAS Reg. No. 162492-15-1) with phosphorous pentoxide (CAS Reg. No. 1314-56-3) or pyrophosphoric acid (CAS Reg. No. 2466-09-3).	As a water and oil repellent in the manufacture of paper and paperboard.	Solvay Solexis S.p.A. Entry date: May 14, 2002	CAT. EXCL. 21 CFR 25.32 (i)	

206 ¹	247047-61-6	Copolymer of 2-perfluoroalkylethyl acrylate, 2-N,N-diethylaminoethyl methacrylate, and glycidyl methacrylate.	The FCS will be used as an oil and grease-resistant treatment for paper and paperboard intended for food-contact use.	DuPont Chemical Solutions Enterprise Entry date: June 12, 2002	EA/ FONSI	
245		A perfluorocarbon cured elastomer (PCE) produced by terpolymerizing tetrafluoroethylene, (CAS Reg. No. 116-14-3), perfluoromethyl vinyl ether (CAS Reg. No. 1187-93-5), and perfluoro-6,6-dihydro-6-iodo-3-oxa-1-hexane (CAS Reg. No. 106108-22-9), and subsequent curing of the terpolymer (CAS Reg. No. 193018-53-0) with triallylisocyanurate (CAS Reg. No. 1025-15-6) and 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane (CAS Reg. No. 78-63-7).	In the fabrication of molded parts for food processing equipment, such as o-rings, gaskets, diaphragms and other materials, that function primarily in sealing applications.	Greene, Tweed and Company, Inc. Entry date: August 13, 2002	CAT. EXCL. 21 CFR 25.32 (j)	
246		Fluorocarbon cured elastomer produced by copolymerizing tetrafluoroethylene (CAS Reg. No. 116-14-3) and propylene (CAS Reg. No. 115-07-01) and subsequent curing of the copolymer (CAS Reg. No. 27029-05-6) with triallylisocyanurate (CAS Reg. No. 1025-15-6) and 2,2'bis-(t-butylperoxy)diisopropylbenzene (CAS Reg. No. 25155-25-3).	In the fabrication of molded parts for food processing equipment, such as o-rings, gaskets, diaphragms and other materials, that function primarily in sealing applications.	Greene, Tweed and Company, Inc. Entry date: August 13, 2002	CAT. EXCL. 21 CFR 25.32 (j)	
247		A perfluorocarbon cured elastomer (PCE) produced by terpolymerizing tetrafluoroethylene, (CAS Reg. No. 116-14-3), perfluoro-2,5-dimethyl-3,6-dioxanonane vinyl ether (CAS Reg. No. 2599-84-0), and perfluoro-6,6-dihydro-6-iodo-3-oxa-1-hexene (CAS Reg. No. 106108-22-9), and subsequent curing of the terpolymer (CAS Reg. No. 106108-23-0) with triallylisocyanurate (CAS Reg. No. 1025-15-6) and 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane (CAS Reg. No. 78-63-7).	In the fabrication of molded parts for food processing equipment, such as o-rings, gaskets, diaphragms and other materials, that function primarily in sealing applications.	Greene, Tweed and Company, Inc. Entry date: August 13, 2002	CAT. EXCL. 21 CFR 25.32 (j)	
255 ¹		3-cyclohexane-1-carboxylic acid, 6-((di-2-propenylamino)carbonyl)-, (1R,6R), reaction products with pentafluoroiodoethane-tetrafluoroethylene telomer, ammonium salts.	The FCS will be used as an oil repellent sizing agent in the production of paper and	Ciba Specialty Chemicals Corporation Entry date:	CAT. EXCL. 21 CFR 25.32 (i)	

			paperboard.	September 5, 2002		
260		Tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene-vinylidene fluoride copolymers (CAS Reg. No. 25190-89-0).	As a processing additive for polyolefins for use in contact with food.	Dyneon LLC Entry date: October 3, 2002	CAT. EXCL. 21 CFR 25.32 (i)	
278		Copolymer of tetrafluoroethylene, perfluoromethylvinylether and 1-iodo-2-bromo-tetrafluoroethane intended to be cross-linked with triallylisocyanurate.	As an o-ring or gasket in food-processing machinery.	Unimatec Co., Ltd. Entry date: November 27, 2002	CAT. EXCL. 21 CFR 25.32 (j)	
311 ¹		Copolymers of 2-perfluoroalkylethyl acrylate, 2-N,N-diethylaminoethyl methacrylate, and glycidyl methacrylate.	For use as an oil or grease resistant treatment for paper and paperboard intended for single service use in microwave heat-susceptor packaging; the food-contact substance is intended to contact all food types.	DuPont Chemical Solutions Enterprise Entry date: April 15, 2003	EA /FONS I	
314		2-Propen-1-ol, reaction products with pentafluoroiodoethane-tetrafluoroethylene telomer, dehydroiodinated, reaction products with epichlorohydrin and triethylenetetramine (CAS Reg. No. 464178-90-3).	As an oil/grease resistant sizing agent employed prior to the sheet-forming operation in the manufacture of paper and paperboard for single use applications.	Hercules, Inc. Entry date: April 15, 2003	CAT. EXCL. 21 CFR 25.32 (i)	
338 ¹	247047-61-6	Copolymers of 2-perfluoroalkylethyl acrylate, 2-N,N-diethylaminoethyl methacrylate, and glycidyl methacrylate.	For use as an oil or grease resistant treatment for paper and paperboard intended for food-contact use.	DuPont Chemical Solutions Enterprise Entry date: August 19, 2003	EA /FONS I	
398		Perfluoropolyether dicarboxylic acid (CAS Reg. No. 69991-62-4), ammonium salt.	As an oil and water repellent in the manufacture of food-contact paper and paperboard.	Solvay Solexis S.p.A. Entry date: April 13, 2004	CAT. EXCL. 21 CFR 25.32 (i)	

402		A copolymer of tetrafluoroethylene and perfluoromethylvinyl ether (CAS Reg. No. 26425-79-6) \ modified with 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-dodecafluoro-1,9-diene and 1,3,5-triallyl cyanurate or 1,3,5-triallyl isocyanurate.	As a gasket or seal for food processing equipment.	Precision Polymer Engineering, Ltd. Entry date: July 2, 2004	CAT. EXCL. 21 CFR 25.32 (j)	
416		Diphosphoric acid, polymers with ethoxylated reduced methyl esters of reduced polymerized oxidized tetrafluoroethylene (CAS Reg. No. 200013-65-6). Fomblin HC/P2-1000. This substance is also known as phosphate esters of ethoxylated perfluoroether, prepared by reaction of ethoxylated perfluoroether diol (CAS Reg. No. 162492-15-1) with phosphorous pentoxide (CAS Reg. No. 1314-56-3) or pyrophosphoric acid (CAS Reg. No. 2466-09-3).	As a water and oil repellent in the manufacture of paper and paperboard.	Solvay Solexis S.p.A. Entry date: July 27, 2004	CAT. EXCL. 21 CFR 25.32 (i)	
FCN 628 ¹	479029-28-2	Copolymer of 2-perfluoroalkylethyl acrylate, 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate, and oxidized 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (CAS REG No. 479029-28-2)	Greaseproofing agent for paper and board	Clariant Entry date: October 10, 2006	CAT. EXCL. 21 CFR 25.32 (i)	
FCN 646 ¹	870465-08-0	Copolymers of 2-perfluoroalkylethyl acrylate, 2-N,N-diethylaminoethyl methacrylate, glycidyl methacrylate, acrylic acid, and methacrylic acid	Greaseproofing agent for paper and board	DuPont Chemical Solutions Enterprise Entry date: September 30, 2006	CAT. EXCL. 21 CFR 25.32 (i) and EA/FO NSI	
? ¹	392286-82-7	3-cyclohexene-1-carboxylic acid, 6-[(di-2-propenylamino) carbonyl]-, sodium salt, reaction products with pentafluoroiodoethane-tetrafluoroethylene telomer, ammonium salts	Greaseproofing agent for paper and board	BASF		

¹ Withdrawn by the company from the US FDA FCN list, due to health concerns, (2012-07-06), http://www.foodmate.com/news/201207/news_2788.html