

Stavmixrar för den svenska marknaden kan kontaminera egentillagad mat med klorparaffiner

Anna Strid[#], Ioannis Athanassiadis[#] och Åke Bergman^{*,#}

[#]Avdelningen för miljö kemi, Institutionen för material- och miljö kemi, Stockholms Universitet, 106 91 Stockholm

* Kontaktperson och nuvarande adress: Svenskt centrum för toxikologiska vetenskaper (Swetox), Forskargatan 20, 151 36 Södertälje (epost: ake.bergman@swetox.se)

Sammanfattning

En lång rad olika kemikalier används som additiv eller funktionskemikalier i produkter, varor och material. Kunskaperna om vad som finns var bland dessa är till allra största delen inte tillgängligt för konsumenter, myndigheter eller forskare med hänvisning till att detta är affärshemligheter. Efter att misstankar rests om användning av s.k. klorparaffiner (CP) i stavmixrar som saluförs på den svenska marknaden genomfördes en systematisk studie av 12 olika stavmixrar, avsedda för hushållsbruk. Stavmixrarna inköptes i svensk detaljhandel och analyserades med avseende på läckage av klorparaffiner till mat under normal användning. Resultaten visar att åtta av de 12 testade stavmixrarna avger klorparaffiner till maten vid normal hushållsanvändning. I fem av stavmixrarna är halterna, utifrån vår bedömning, höga. Detta betyder att användningen av 2/3 av de testade stavmixrarna kommer att leda till human exponering för klorparaffiner, ämnen som är och stabila och bioackumulerande i människor och djur. Klorparaffiner har rapporterats förekomma i svensk modersmjölk. Kortkedjiga klorparaffiner har låg akuta giftighet för däggdjur men är klassad som möjlig carcinogen.

Introduktion

Anledningen till att föreliggande undersökning genomförts är att vi vid ett pågående forskningsprojekt, vid Institutionen för material- och miljö kemi (SU), där kattmat analyseras med avseende på organiska miljöföroreningar upptäckte tydliga spår av klorparaffiner i den kattmat som analyserades. Dessa resultat ansågs inte vara rimliga och misstankar om

kontaminering av prover under analysarbetet, väcktes. Efter att en lång rad välkända kontamineringsvägar undersökts med negativt resultat kvarstod frågan om huruvida kattmaten kontaminerats genom användning av en nyinköpt stavmixer som använts för att homogenisera kattmaten. Tydliga upprepade analysresultat indikerade att vi var på rätt spår. Stavmixern öppnades genom att borra ett litet hål för att komma åt innehållet i delen alldeles ovanför mixerbladet. Innehållet från den delen av stavmixern analyserades och bekräftades innehålla klorparaffiner.

Det fanns således skäl att undersöka huruvida klorparaffiner också används i andra märken av stavmixrar då det här handlar om att människor kan komma att exponeras för en typ av stabila, bioackumulerande och toxiska ämnen, klorparaffinerna, vid användning av en hushållsapparat. Därför inköptes ytterligare stavmixrar, totalt 12 stycken av olika märken och modeller. En av dessa var av samma typ som användes vid det forskningsprojekt för vilket kattmat homogeniserades. Föreliggande studie inkluderar även andra modeller av samma märke eftersom detta märke ju redan visats innehålla klorparaffiner.

Klorparaffiner utgörs av mycket komplexa produkter med olika kloreringsgrader av alkaner med korta (C_{10-13}), medellånga (C_{14-17}) och långa kolkedjor (C_{17-30}) (alkaner benämns ibland för paraffiner). Dessa förkortas vanligen som SCCP, MCCP respektive LCCP. Ämnena har använts under lång tid som mjukgörare, flamskyddsmedel och i skärvätskor för metall. IPCS publicerade 1996 en vetenskaplig översikt av klorparaffiner [1,2]. Utifrån experimentella studier drabbar kortkedjiga klorparaffiner lever, njurar och sköldkörtel. De kortkedjiga paraffinerna har visats cancerframkallande egenskaper i råtta och mus [2]. EU sammanfattar i sitt underlag till FN [3] att SCCPs är starkt toxiskt i akvatisk miljö för en rad olika arter, vidare att giftigheten för landlevande organismer kan vara av bekymmer. Vidare är SCCP möjligen cancerframkallande (possible carcinogens) [3]. Kemikalieinspektionen rapporterar i en studie från 2012 att svensk modersmjölk innehåller klorparaffiner [4].

Enligt POP-förordningen 850/2004 är SCCP inte tillåten i artiklar/varor. Detta är således vad som bör gälla inom EU. Det är för oss oklart huruvida det finns någon specifik EU-reglering vad gäller klorparaffiner i varor som kommer i kontakt med livsmedel.

Utförande

Tolv kommersiellt tillgängliga stavmixrar inköptes från återförsäljare i Stockholmstrakten. De stavmixrar som inköptes avsågs användas för testning av huruvida de avger klorparaffiner till matvaror/dryck som mixas. Detaljerad informationen om de stavmixrar som testats redovisas i Bilaga 1, i vilken uppgifter om fabrikat, modell och tillverkningsland i de fall detta är känt, presenteras tillsammans med foto av var och en av stavmixrarna.

Innan testet påbörjades rengjordes stavmixrarna enligt de skrivna instruktionerna som medföljde i förpackningarna, från leverantören. För att testa om mixrarna släpper ifrån sig klorparaffiner mixades 1 g matolja med 100 ml vatten under den rekommenderade maximala användningstiden för vätskor. I de fall ingen rekommendation fanns användes stavmixrarna

under 1 min. Olja/vattenblandningen extraherades med isohexan:aceton (3:1), fettet förstördes med koncentrerad svavelsyra och proven renades ytterligare på en svavelsyra/kiselgel-kolonn. Som en kontroll inkluderade varje extraktionsomgång även en lösningsmedelsblank samt ett prov av matolja utan användning av stavmixer.

Proverna analyserades inledningsvis med gaskromatografi med elektroninfångningsdetektor (GC/ECD). Prover som visade typiska mönster för klorparaffiner och de prover som de högsta koncentrationerna av klorparaffiner analyserades även masspektrometriskt, med GC/MS (ECNI, fullscan) för att bekräfta emission och identitet CPs till olja/vattenblandningen. Vid GC/MS analysen jämfördes proverna mot de tekniska produkter av klorparaffiner som finns tillgängliga för forskningen vid institutionen: C₁₀₋₁₃ ~60 – 70% Cl, C₁₄₋₁₇ ~40-52% Cl och C₂₂₋₂₆ ~42-52% Cl (totalt 20 olika produkter). Identifieringen baseras på kromatografiska jämförelser (utseende på topparna) och jämförelser av specifika masspektrografiskt genererade fragment. Ingen kvantifiering har utförts men för att jämförelser mellan prover ska vara så korrekt som möjligt har samtliga prover analyserats vid samma slutvolym (150 µl) och injektionsvolym (1 µl). Detta betyder att de kromatogram som redovisas i Bilaga 2 är fullt jämförbara.

Resultat

GC/ECD kromatogram från samtliga stavmixrar och från ren matolja redovisas i Bilaga 2. För fyra av stavmixrarna (M3, M4, M7 och M8) skiljde sig inte kromatogrammen nämnvärt åt från den rena matoljan, men för övriga åtta ses tydliga klorparaffinmönster (Bilaga 2). Fem av dessa (M5, M9 – M12) var så starka att det var möjligt att genomföra identifiering med GC/MS. GC/MS-kromatogram av dessa fem stavmixrar redovisas i Bilaga 3. Prov M5, M10 och M12 visade liknande klorparaffinmönster och fragment som två tekniska produkter av kortkedjiga klorparaffiner (SCCP): Hüls 60 (C₁₀₋₁₃, 60% Cl) och Witacolor 55 (C₁₀₋₁₃, 49-59% Cl). I de andra två mixrarna (M9 och M11) bedöms innehålla klorparaffiner av medellånga kolkedjor (MCCP) (C₁₄₋₁₇) då de stämmer bäst retentionstidsmässigt med de tekniska produkter vi jämfört med som är av MCCP-typ. Fragmenten vi ser i proven skiljer sig däremot åt från de vi ser i de tekniska produkterna, något vi anser beror på att vi enbart har tillgång till C₁₄₋₁₇ med 42 – 52% klorinnehåll. Förmodligen innehåller klorparaffinerna i M9 och M11 en högre andel klor än det referensprov vi har tillgängligt, vilket också förklarar skillnader i fragmentering och retentionstider.

Diskussion/Slutsatser

Vi har i den här pilotstudien visat att åtta av 12 stavmixrar, som representerar ett urval av de som är tillgängliga på den svenska marknaden, avger klorparaffiner vid normal användning av stavmixrarna. Fyra av stavmixrarna (M3, M4, M7 och M8) har inte på basis av vår undersökning visats innehålla klorparaffiner. För övriga stavmixrar kan vi konstatera att ett klorparaffinläckage äger rum. På grund av de metodproblem som finns för att genomföra

kvantifieringar av klorparaffiner har ingen kvantifiering av dessa ämnen utförts. Vi har inte heller testat om halterna verkar minska vid upprepade användning. Men då tidigare nämnda kattmat homogeniserade visade resultaten ingen uppenbar minskning av klorparaffiner trots att allt fler prover mixats. Mixning vid förhöjd temperatur av mat som ska mixas har inte heller testats. Resultaten vi presenterar i denna preliminära studie är anmärkningsvärda och allvarliga då detta betyder att klorparaffinerna på detta sätt blir en exponeringskälla för personer som äter av hemmixad mat. Framförallt är detta anmärkningsvärt då dessa stavmixrar ofta används för egentillverkning av barnmat.

Fyra av de totalt 12 testade stavmixrarna är producerade i Kina och samtliga visade sig avge klorparaffiner i testet, tre av dessa hörde till de fem som gav ifrån sig de högsta halterna. Kina är också det land som har den högsta produktionen av klorparaffiner med en produktion på över 600 000 ton 2007 [5].

Fyra olika modeller av märket OBH Nordica testades varav två visade höga halter av klorparaffiner, noterbart är att för samtliga mixrar saknades information gällande produktionsland. Av de andra två stavmixrarna som avgav synbara halter av klorparaffiner var en producerad i Polen och för den andra saknades information. Med tanke på de höga detektionsgränserna vi ser för dessa ämnen finns det en möjlighet att klorparaffiner har använts även i övriga mixrar som testats med risk för kontaminering av de råvaror som mixas. Det finns således även för dessa en risk att klorparaffiner kan förekomma i produkterna trots att vi inte såg indikationer på detta i testet. En möjlig uppföljning/nästa steg är därför att öppna samtliga mixrar och analysera eventuella rester av klorparaffiner i stavmixrarna.

Våra resultat stämmer väl överrens med en nyligen publicerad studie från Tyskland där fett från köksfläktar analyserats. Av de ämnen som undersöktes återfanns klorparaffiner i de högsta halterna (140 – 15 000 ng/g fett, $n = 15$) och en utbredd användning av klorparaffiner i köks- och inomhusmiljö föreslogs [6].

Förekomsten av klorparaffiner i apparater som kontaminerar livsmedel under tillagning är oacceptabelt och måste åtgärdas utan dröjsmål. Detta baseras på det faktum att klorparaffiner är persistenta organiska miljöföroreningar vilka karaktäriseras av fettlöslighet, bioackumulerbarhet, stabilitet, långväga geografiska transporter och toxicitet.

Referenser

1. IPCS, 1996. Environmental health criteria 181, Chlorinated paraffins.
<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc181.htm>
2. EPA Report, 2009. Short-chain chlorinated paraffins (SCCPs) and other chlorinated paraffins.
http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/actionplans/sccps_ap_2009_1230_final.pdf
3. Proposal by EU, (UNEP/POPS/POPRC.2/14), 2006. Stockholm convention on persistent organic pollutants, persistent organic pollutants review committee, second

meeting, Geneva, 6–10 November 2006.

<http://chm.pops.int/Convention/POPsReviewCommittee/Chemicals/tabid/243/Default.aspx>

4. Swedish Chemicals Agency (KemI), PM 18/12, 2012. Chlorinated paraffins in Swedish breast milk.
http://www.kemi.se/Documents/Publikationer/Trycksaker/PM/PM%2018_12.pdf
5. E. Sverko, G.T. Tomy, C.H. Marvin, 2012. Improving the quality of environmental measurements on short chain chlorinated paraffins to support global regulatory efforts, *Environ. Sci. Technol.* 46, 4697–4698.
6. P. Bendig, F. Hägele, W. Vetter, 2013. Widespread occurrence of polyhalogenated compounds in fat from kitchen hoods, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 405, 7485–7496.

Bilaga 1.

Information om de stavmixrar som testats med avseende på läckage av klorparaffiner till mixad produkt redovisas i bilagan. Märke, modell, tillverkningsland och rekommenderad användningstid vid mixning för vätskor/ mjuka råvaror visas.



M1

Märke: Matsui

Modell: M24HBW09E

Tillverkningsland: Kina

Max tid: 1 min



M2

Märke: Voltage

Modell: HM-918

Tillverkningsland: Ej angivet

Max tid: 15 sek



M3

Märke: Bosch

Modell: MSM6B100

Tillverkningsland: Slovenien

Max tid: Ej angivet



M4

Märke: OBH Nordica, Chili

Modell: 6707

Tillverkningsland: Ej angivet

Max tid: 10 sek intervaller, 1 min



M5

Märke: OBH Nordica,
Kitchen, Quickmix

Modell: 6705

Tillverkningsland: Ej angivet

Max tid: 10 sek intervaller, 1 min



M6

Märke: Braun Multiquick 3

Modell: 4162

Tillverkningsland: Polen

Max tid: Ej angivet



M7

Märke: Philips, ProMix

Modell: HR 1607/ 08

Tillverkningsland: Ej angivet

Max tid: 1 min



M8

Märke: OBH Nordica, Indigo

Modell: 6712

Tillverkningsland: Ej angivet

Max tid: 1 min alt. 10 sek

intervaller 2 min



M9

Märke: Electrolux, Ultramix
Pro

Modell: ESTM 6400

Tillverkningsland: Kina

Max tid: 1 min



M10

Märke: Coline

Modell: LW-3318

Tillverkningsland: Kina

Max tid: 2 min



M11

Märke: Russel Hobbs

Modell: 18274-56

Tillverkningsland: Kina

Max tid: 2 min



M12

Märke: OBH Nordica Kitchen,
Quickprep 500

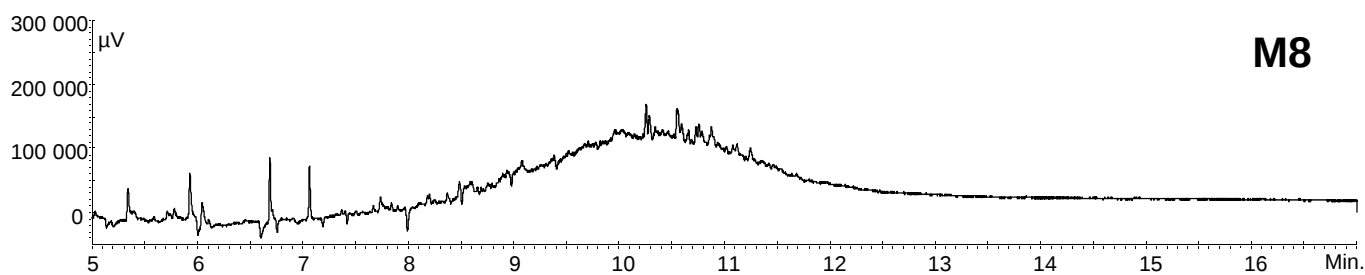
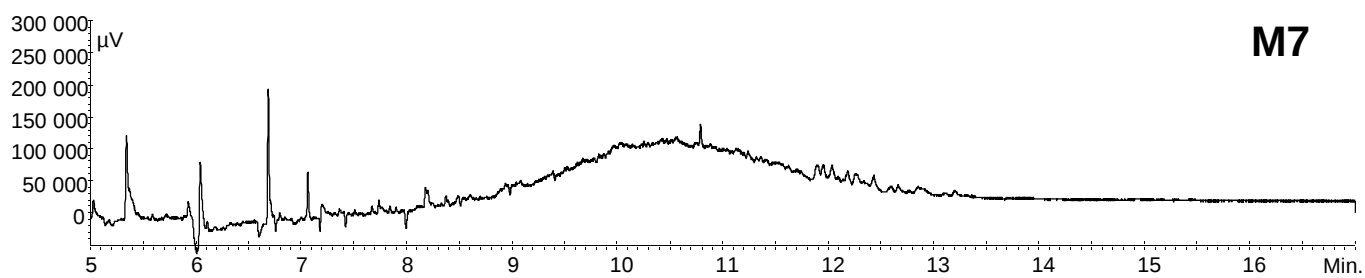
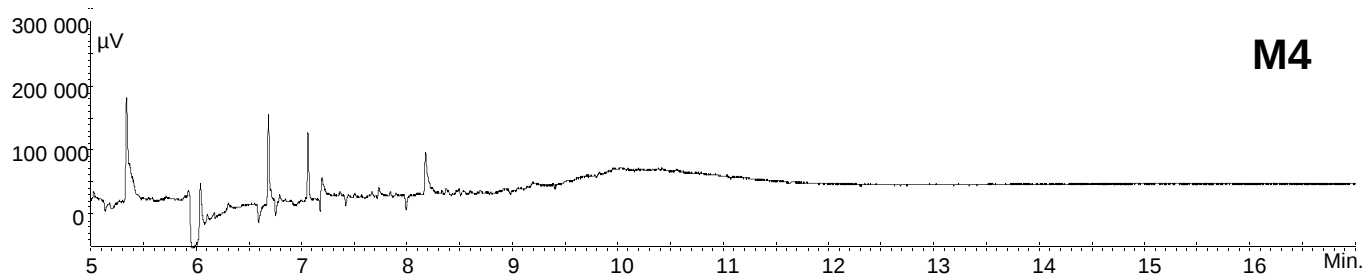
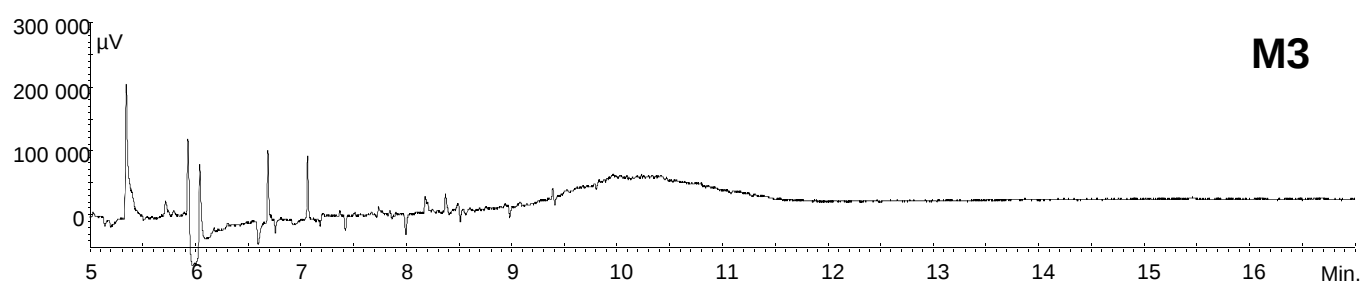
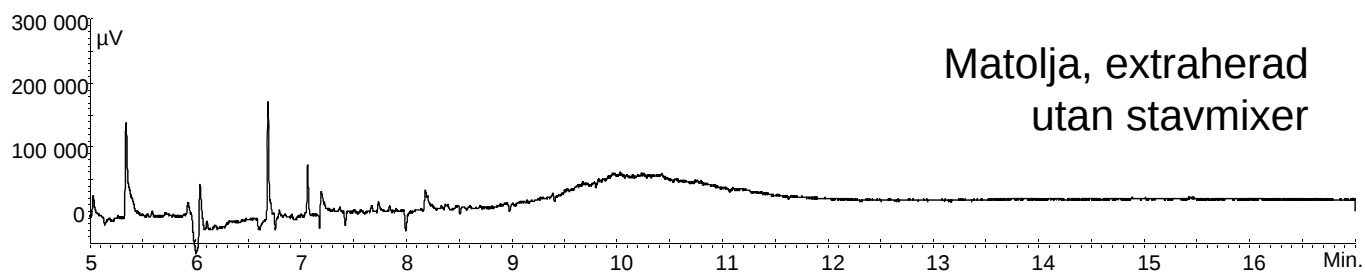
Modell: 7701

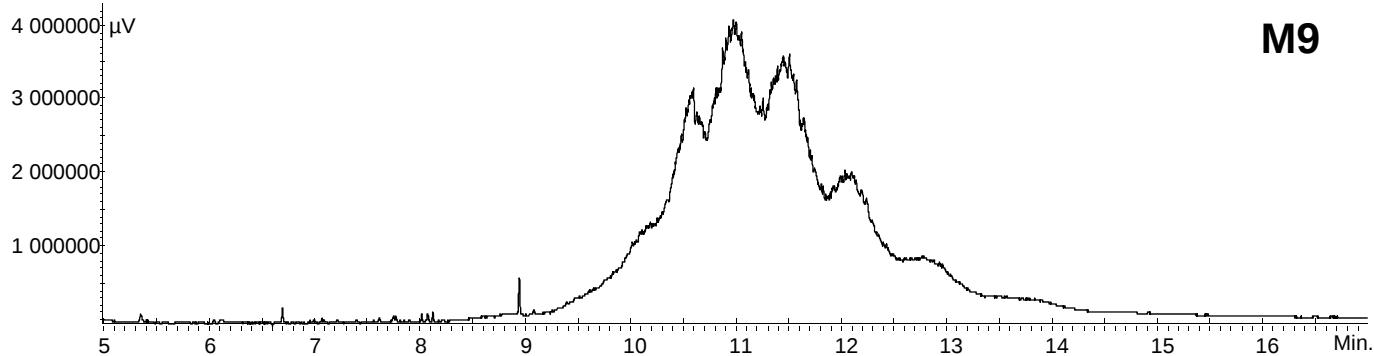
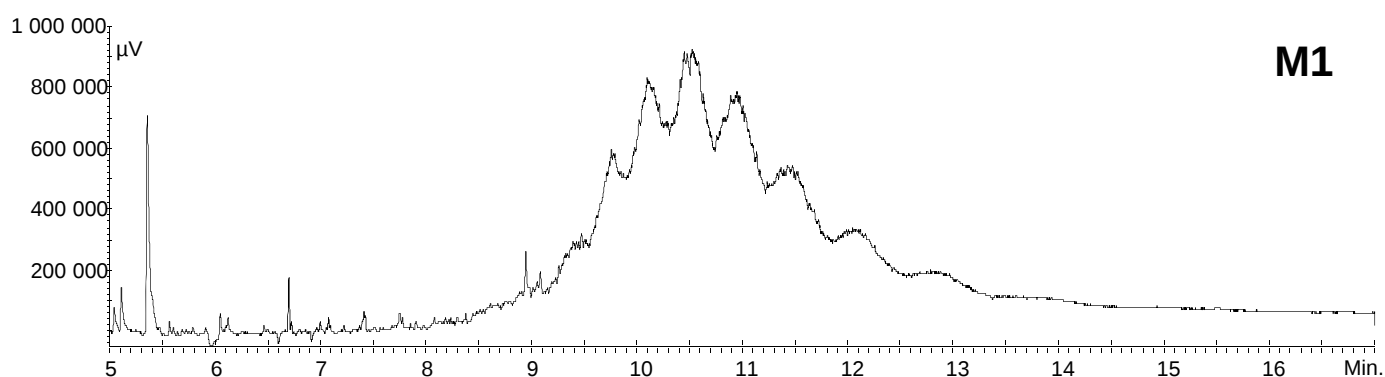
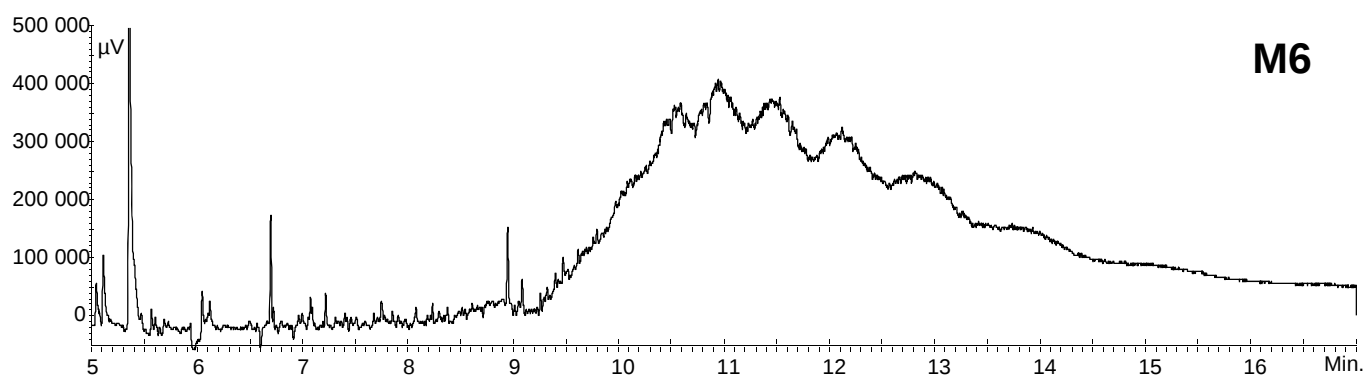
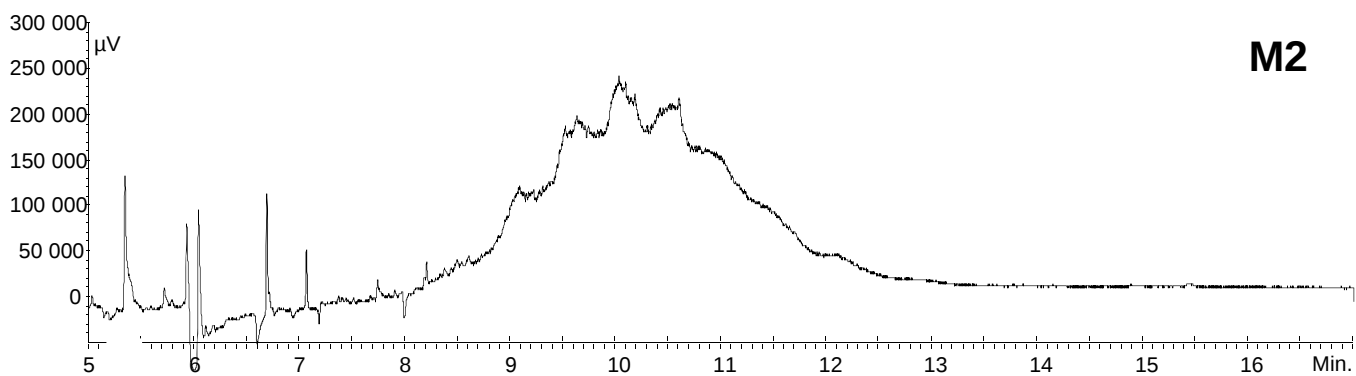
Tillverkningsland: Ej angivet

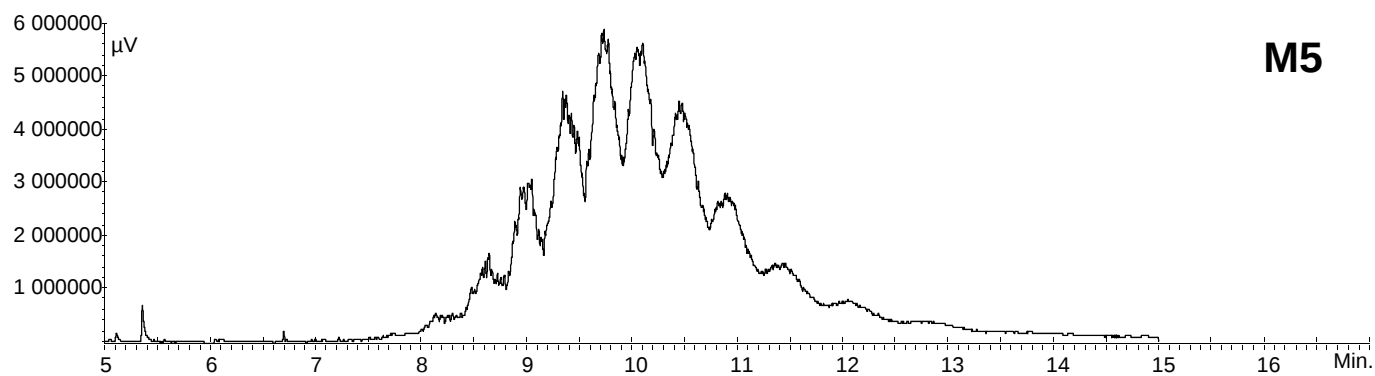
Max tid: 1 min

Bilaga 2.

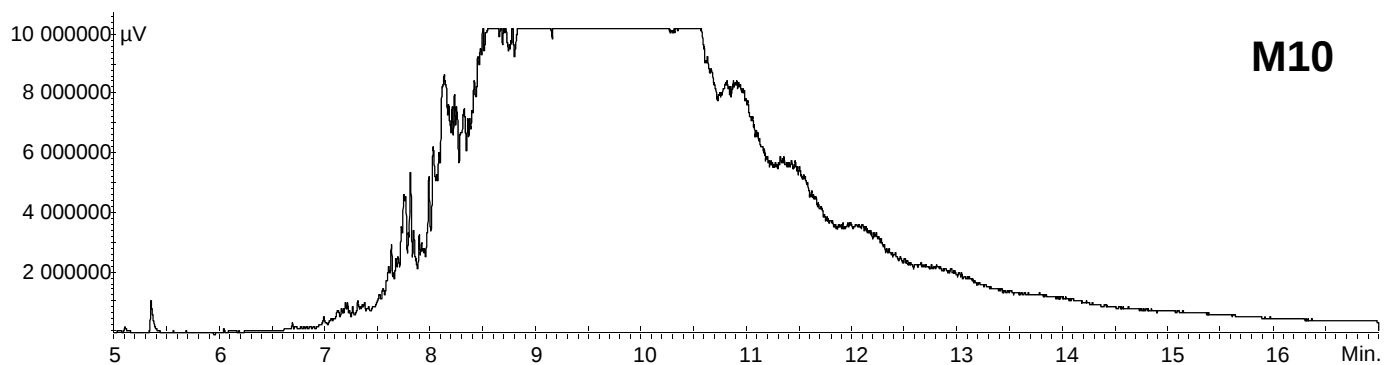
Analysresultat; GC/ECD kromatogram från samtliga stavmixrar som testats (M1 – M12) och även från matolja som upparbetats utan stavmixer. Proverna är sorterade efter ökande klorparaffinkontaminering av mixad produkt, klorparaffin läckage vid användning.



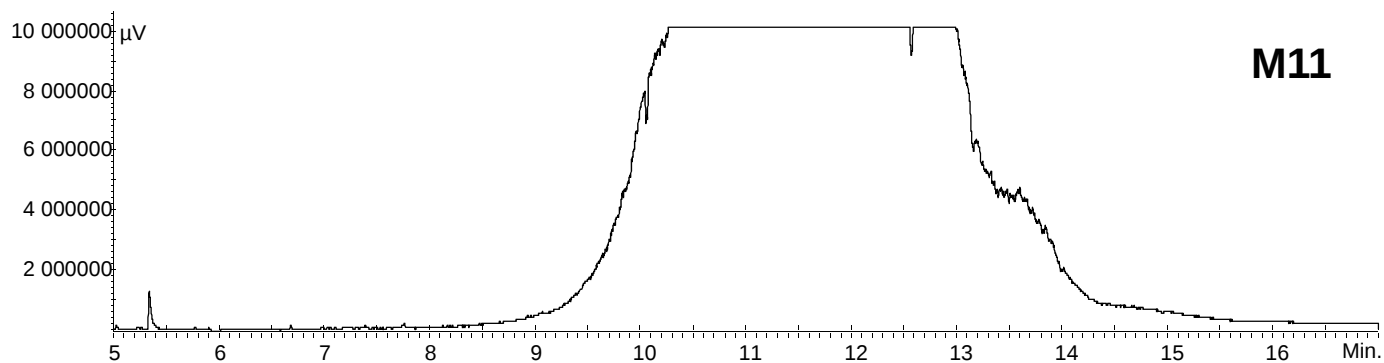




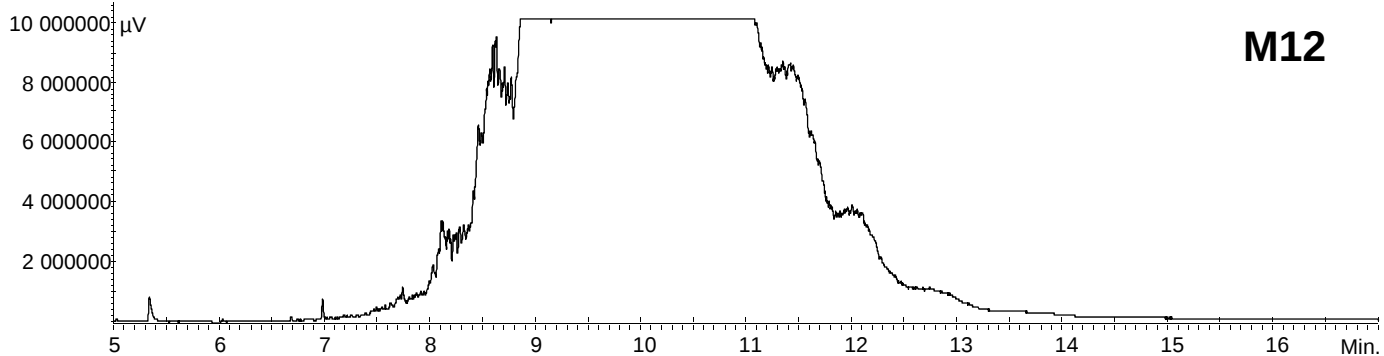
M5



M10



M11



M12

Bilaga 3

GC/MS kromatogram av mixer-prover från M5, M9 samt M10 – M12.

