Migration von PFAS aus beschichteten Backartikeln

Sarah Enge, Tina Ungethüm, Nancy Wolf, Thomas Simat*

Technische Universität Dresden, Professur für Lebensmittelkunde und Bedarfsgegenstände, Bergstr. 66, D-01062 Dresden, *Kontakt: thomas.simat@tu-dresden.de

Einleitung

Per- und polyfluorierte Substanzen (PFAS) finden aufgrund ihrer Beständigkeit gegenüber hohen Temperaturen und Chemikalien sowie der strukturellen Stabilität Einsatz in vielen Anwendungsgebieten wie der Herstellung von **Antihaft-Beschichtung**.
Für die Produktion dieser Beschichtungen werden **nicht-polymere PFAS** als Tenside eingesetzt, die beim **Sintern**, der finalen Erhitzung der Beschichtung bei Temperaturen über 380 °C, überwiegend entfernt werden.
Einige PFAS sind als besonders besorgniserregende Substanzen (SVHC) eingestuft. In 2020 trat das Verbot für das beabsichtigte Inverkehrbringen von Perfluoroctansäure (PFOA) in Kraft. Als Ersatzstoffe für Perfluorcarbonsäuren (PFCAs) werden **Perfluorethersäuren (PFEAs)** eingesetzt.
Das Ziel der vorliegenden Arbeit stellt die PFAS-Bestimmung in beschichteten Backformen und Dauerbackmatten dar. Die Analyse der Proben erfolgt mittels **Thermodesoprtion-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (TD-GC-MS)**. Zudem wurden **Abbaureaktionen** der Analyten untersucht.

Zusammenfassung

- Die TD-GC-MS ermöglicht die **Analyse von FTOHs, PFCAs und PFEAs** sowie deren Abbauprodukte, die PFEs.
- Durch die thermische Belastung im TD-GC-MS-Gerät entstehen nach Decarboxylierung **Abbauprodukte** einiger Analyten: PFCAs werden zu **1H-Perfluoralkanen** und PFEAs zu **PFEs** abgebaut.
- In drei Backmatten konnten keine PFAS detektiert werden (LOD 1 – 10 ng/dm²). In einer Backmatte wurde PFOA zu 5,8 ng/dm² nachgewiesen.
- In einer Backform konnten mittels EI-MS die **PFEs des PFEA-Gemisches Krytox** ermittelt und durch NCI-MS qualitativ bestätigt werden.
- Eine **Neubildung** von PFAS nach der thermischen Extraktion konnte nicht nachgewiesen werden. **PFAS-Rückstände** in den Küchenartikeln konnten nach 30 min bei 250 °C entfernt werden.

Methode der TD-GC-MS

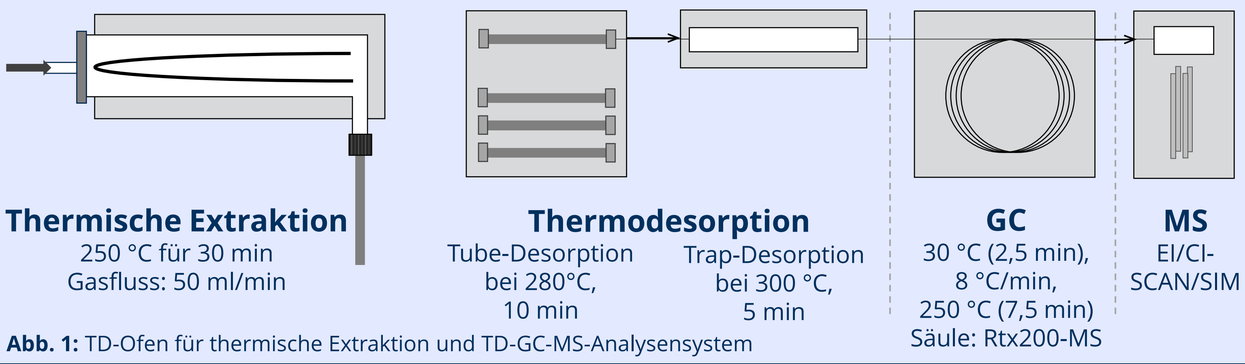
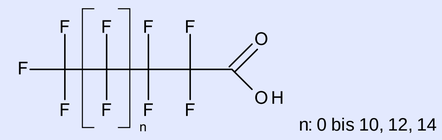


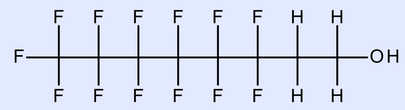
Abb. 1: TD-Ofen für thermische Extraktion und TD-GC-MS-Analysensystem

PFAS-Target-Analyte

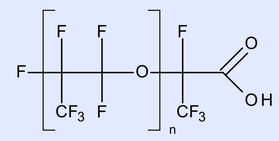
13 PFCAs



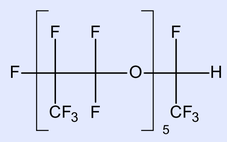
2 Fluortelomeralkohole (FTOHs) *Bsp.: 6:2-FTOH*



8 PFEAs *Bsp.: Krytox (CAS 51798-33-5)*



2 Perfluorether (PFEs) *Bsp.: TFEE5 (CAS 37486-69-4)*



Thermolyse

Durch das PFOA-Verbot wurden PFEAs als Ersatzstoffe für die Herstellung von Fluorpolymeren entwickelt. PFEAs zerfallen nach thermischer Belastung zu Hydriden und sind damit thermisch labiler als PFCAs [1]. Auch bei PFCAs konnte der hitzeinduzierte Abbau beobachtet werden. Dabei entstehen 1H-Perfluoralkane als Hauptprodukte. Perfluor-1-alkene können als Nebenprodukt der Thermolyse auftreten. [2]

PFEAs

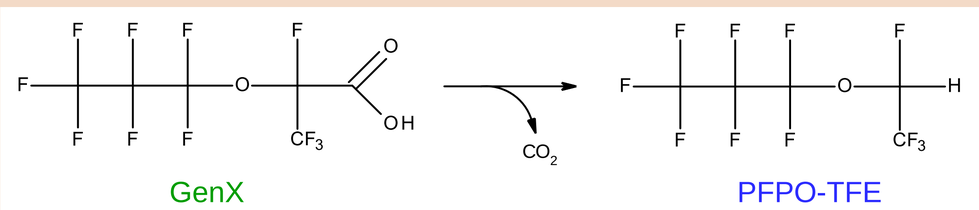


Abb. 2: Abbau von PFEAs am Beispiel von GenX zu PFPO-TFE [3]

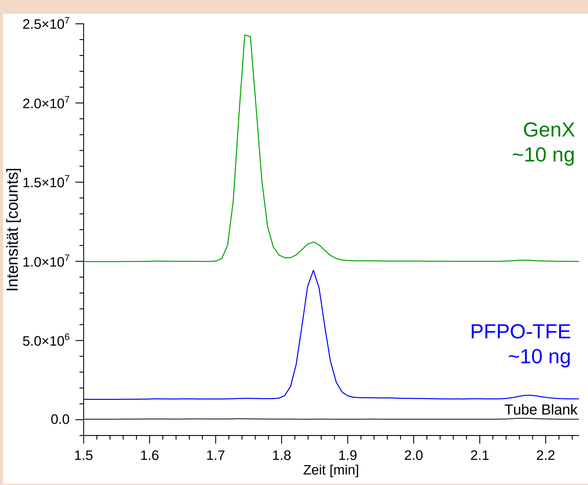


Abb. 3: GC-MS-Chromatogramm: PFEA-Abbau am Beispiel von GenX; EI-SIM 69

Die PFEA GenX wurde von DuPont als Prozesshilfsmittel für die Fluorpolymerherstellung entwickelt und soll durch thermische Belastung decarboxylieren. [3]
Bei der TD-GC-MS-Messung ist im Chromatogramm (Abb. 5) neben GenX selbst auch sein PFE, PFPO-TFE, zu sehen. Durch Messung der Referenzsubstanz und Abgleich der Massenspektren konnte die Identität von PFPO-TFE und damit der thermische Abbau bestätigt werden.

Die Thermolyse unter der Bildung von Perfluorethern (PFEs) konnte auch bei weiteren PFEAs beobachtet werden. Die Bildung des Decarboxylierungsproduktes ist von der Höhe der thermischen Belastung abhängig.

PFCAs

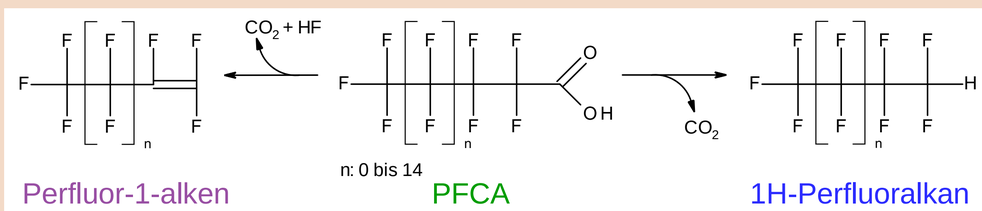


Abb. 4: thermisch induzierter Abbau von PFCAs zu 1H-Perfluoralkanen und zu Perfluor-1-alkenen [2]

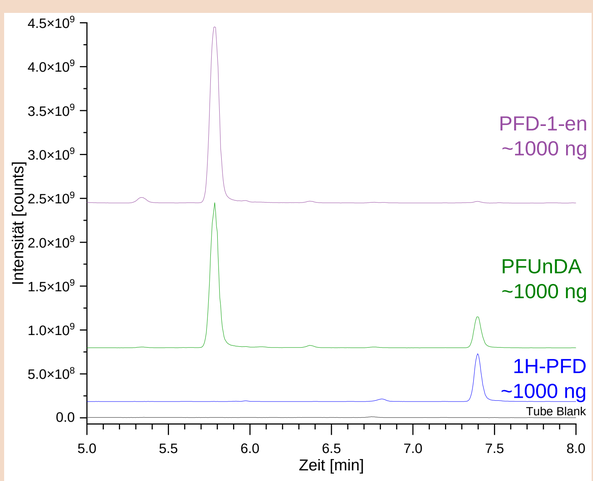


Abb. 5: GC-MS-Chromatogramm: PFCA-Abbau am Beispiel von PFUnDA, EI-SCAN 40-600

Auch im Chromatogramm der Perfluorundecansäure ist neben dem PFUnDA selbst ein zweiter Peak zu sehen, der nach Messung der Referenzsubstanz dem 1H-Perfluordecan zugeordnet werden konnte (Abb. 3). Ob auch das Perfluor-1-decen entsteht kann nicht gesagt werden, da dieses mit dem ersten Peak der PFUnDA coeluiert. Auch die Massenspektren dieser Peaks sind identisch (EI, PCI, NCI).
Die TD-GC-MS-Messungen von PFOA sowie der entsprechenden Abbauprodukte bestätigen die Annahmen.

Die Unterscheidung zwischen Carbonsäuren und Perfluor-1-alken muss weiter untersucht werden.

Analyse der Backmatten

Die Emissionen von vier mit Polytetrafluorethylen (PTFE) beschichteten kommerziellen Dauerbackmatten wurden nach thermischer Extraktion im TD-Ofen untersucht. In drei Backmatten konnten keine PFAS nachgewiesen werden (LOD 1 – 10 ng/dm²).
In Backmatte 4 konnten PFOA und PFNA mittels GC-EI-MS nachgewiesen und durch CI-SIM-Messungen bestätigt werden. PFOA konnte mit 5,8 ng/dm² quantifiziert werden, während PFNA unterhalb der Bestimmungsgrenze (1 ng/dm²) lag.

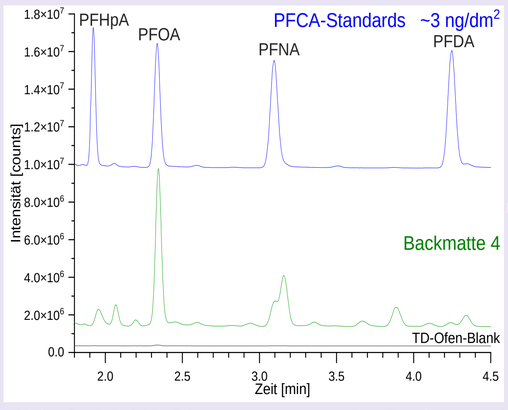
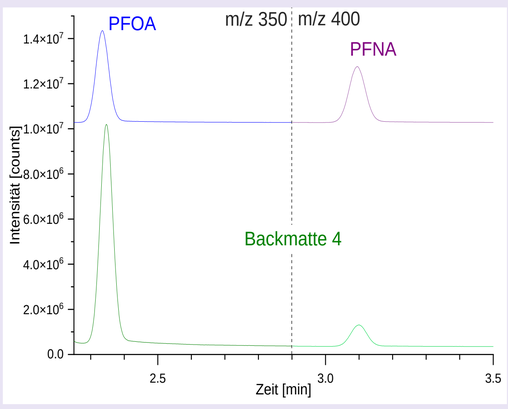


Abb. 6: GC-MS-Chromatogramme der Backmatte 4 und eines PFCA-Standardmixes, EI-SIM 131



PFOA
5,8 ng/dm²

PFNA
< LOQ

Abb. 7: GC-MS-Chromatogramme der Backmatte 4 und eines PFCA-Standardmixes, CI-SIM 350 und 400

Analyse einer Backform

Aus einer Backform, beschichtet mit einem Gemisch aus PTFE und Polyethersulfon, konnten nach thermischer Extraktion die PFEs des PFEA-Gemisches Krytox nachgewiesen werden. Laut der Stellungnahme der EFSA entstehen die PFEs von Krytox bei Temperaturen ab 150 °C und werden als nicht genotoxisch eingestuft [4].

Im Krytox-Standardmix konnte die homologe Reihe der PFEAs als auch der PFEs identifiziert werden. In der Probenmessung konnten nur die PFEs von Krytox detektiert werden (Abb. 8).

In einer weiteren Erhitzung der Backform für 30 min bei 250 °C konnten keine weiteren PFAS detektiert werden.

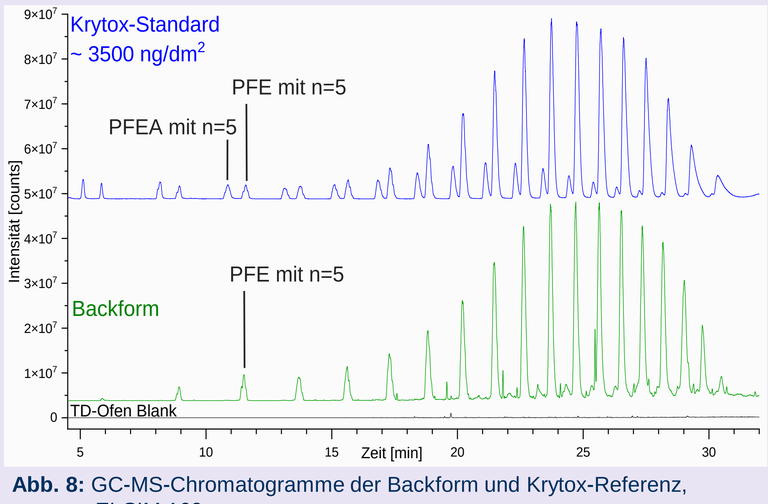


Abb. 8: GC-MS-Chromatogramme der Backform und Krytox-Referenz, EI-SIM 169

Literatur
[1] Blotevogel, J. et al., Chemical Engineering Journal, 2023.
[2] Krusic, P. et al., Journal of Fluorine Chemistry 126, 2005, 1510-1516.
[3] DuPont, GenX Brochure, 2010.
[4] EFSA, Scientific Opinion on 24th list of substances for food contact materials, The EFSA Journal, 2009, 1157-1163, 1-27.

51. Deutsche Lebensmittelchemietage
21.08. – 23.08.2023, Bonn