Analytik von PFAS in Papieren für den Lebensmittelkontakt mittels Thermodesorption-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (TD-GC-MS)

Sarah Enge, Pia Duchstein Thomas Simat*

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

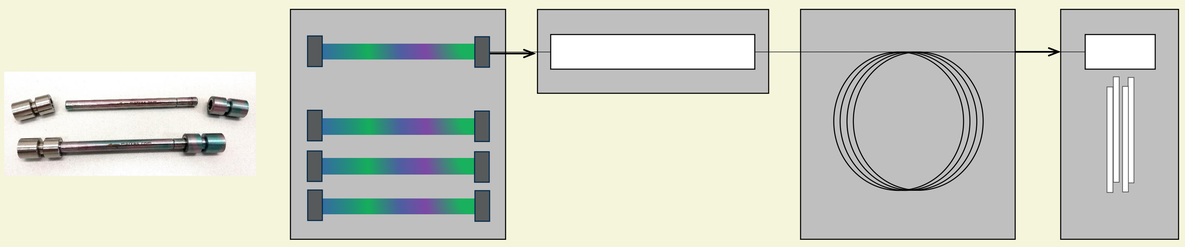
Einleitung

- **Papier und Pappe in Kontakt mit Flüssigkeiten, fetthaltigen Lebensmitteln oder im Hochtemperatureinsatz** benötigen **ein Additiv oder eine Beschichtung,** um die fett- und wasserabweisenden Eigenschaften zu erzielen. Häufig wird eine Beschichtung aus polymeren per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen bis zu einer Konzentration von 1,5 % im Endprodukt aufgebracht.
- Diese Papiere finden Einsatz als Lebensmittelkontaktmaterial (FCM) in Schnellrestaurants, bei Anwendungen im Hochtemperaturbereich wie Backpapier und Muffinförmchen, sowie bei Mikrowellenanwendungen.
- Die meisten PFAS-haltigen Beschichtungen bestehen aus Polyacrylat-Copolymeren, die mit **Fluortelomeralkoholen (FTOHs)** verestert sind. [1]

Ziele des Projektes

- Nach der Prüfung von Papierproben auf Fettdurchlässigkeit nach DIN 53116 soll eine Analyse des Restgehaltes flüchtiger FTOHs und FTOH-(meth)acrylsäureestern mittels TD-GC-MS erfolgen.
- Des Weiteren soll eine Schnellmethode für den Nachweis estergebundener FTOHs in den Papierprodukten entwickelt werden.
- Nach alkalischer Hydrolyse nach Nikiforov (2021) [2] sollen estergebundene FTOHs bestimmt werden,

TD-GC-MS Methodik [3]



1 - Injektion
auf Adsorber-Röhrchen, Analyten in Methanol

2 - Autosampler
Tubedesorption
280 °C, 10 min,
50 mL/min He

3 - Trap
Trapdesorption
300 °C, 5 min,
50 mL/min He,
Split 1:10

4 - GC
30 °C (2.5 min), 8 °C/min ,
250 °C (7.5 min)
Säule: Rtx200-MS
(30 m x 0.25 mm x 1.0 µm)

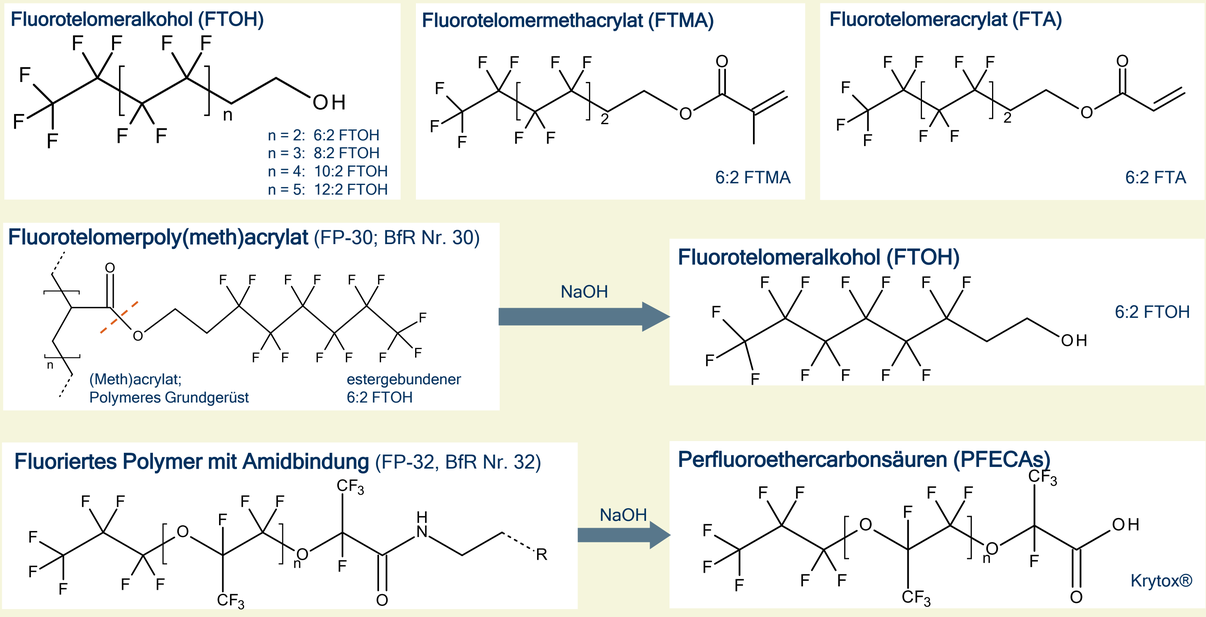
5 - MS
EI/CI
SCAN/SIM

Abb. 1. TD-GC-MS Instrument, [Abbildung (modifiziert): Materic et al. Appl. Plant Sci.2015, 3, 1500044] **[3].**

Probenmaterial

PFAS-Analyte zur Bestimmung in Papierprodukten

Im Rahmen dieser Arbeit werden kommerziell verfügbare Papierproben auf FTOHs sowie die Monomere Fluorotelomer(meth)acrylaten, die bei der Herstellung der eingesetzten Additive und Beschichtungen genutzt werden und als Rückstand in den Materialen verbleiben können, untersucht. Zudem werden zwei Beschichtungspolymere nach der BfR-Empfehlung XXXVI. [1] nach Hydrolyse auf freigesetzte PFAS analysiert.



Bestimmung von PFAS-Rückständen in Papier

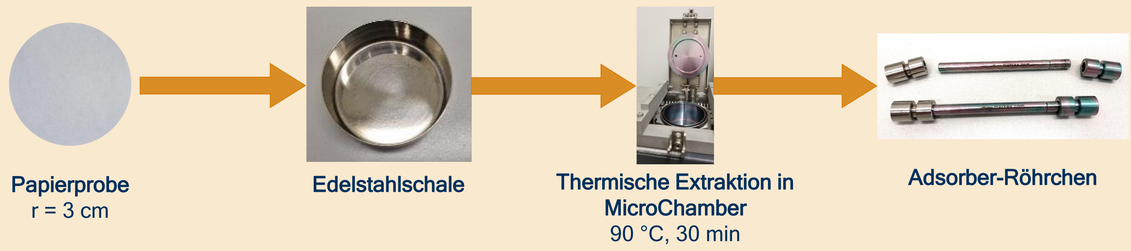


Abb. 2. Thermische Desorption in einer MicroChamber zur Überführung der PFAS-Rückstände auf Adsorber-Röhrchen.

Detektion estergebundener FTOHs in Papieren

Eine "in-situ Hydrolyse" soll als empfindliche Schnellmethode für die Freisetzung polymer gebundener FTOHs aus beschichteten Papieren entwickelt werden. Die Papierprobe (r = 0,8 cm) wird mit 70 µL methanolischer NaOH (1M) in einer Edelstahlschale benetzt. Anschließend folgt eine thermische Inkubation in der MicroChamber, analog zur Bestimmung der PFAS-Rückstände (Abb. 2), bei 90 °C für 30 min unter einem N_2-Fluss von 50 mL/min, wobei die Emission auf einem Adsorber-Röhrchen gesammelt und mittels TD-GC-MS vermessen wird.

Hydrolyse nach Nikiforov (2021) [2]

Probe + 500 µL 1M NaOH in H_2O/MeOH (1:9) → Hydrolyse bei 60 °C für 16 h → Extraktion mit MTBE/n-Hexan (1:1) → Trocknen mit Na_2SO_4 → TD-GC-MS

Abb. 3. Hydrolyse nach Nikiforov (2021).

Bestimmung von PFAS aus Papieren im Lebensmittelkontakt

Bei der Untersuchung von Handelsproben konnten in 10 der 15 Proben Rückstände an 6:2 FTOH von 10 - 188 µg/kg nachgewiesen werden sowie in 4 Proben zusätzlich Rückstände des Monomers 6:2 FTMA (5 - 39 µg/kg). Nach der in-situ Hydrolyse konnte estergebundener 6:2 FTOH in 11 Proben detektiert werden (230 **µg**/kg bis 176,83 **mg**/kg). In 4 Proben konnten keine der PFAS nachgewiesen werden (Rückstand 6:2 FTOH: LOQ 5 µg/kg). Es ist möglich, dass bei diesen Beschichtungen Ersatzprodukte genutzt wurden, um eine Fettbeständigkeit zu erzielen.
Bisher wurde die Hydrolyse nach [2] (Abb. 3) für drei Proben durchgeführt. Dabei konnte ein bis zu fünffach höherer Gehalt vergleichen mit der in-situ Hydrolyse bestimmt werden (P4: 865 mg/kg).

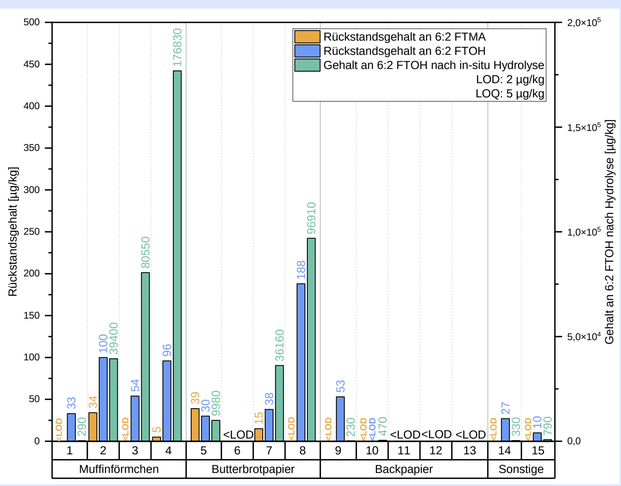


Abb. 4. Gehalte der in Proben gemessenen PFAS vor und nach in-situ Hydrolyse.

Zur Zeit wird der Einsatz von PFAS Additiven in der BfR-Empfehlung XXXVI auf maximal 1,5 % in der Papiertrockenmasse begrenzt [1].
Ab Oktober 2026 regelt VO (EU) 2024/2462 den Gehalt an 6:2 FTOH als Vorläufersubstanz der Perfluorohexansäure. Für Papier und Karton mit Lebensmittelkontakt gilt hierbei ein Grenzwert von 1000 ppb. [4]
Ab August 2026 treten zudem mit der VO (EU) 2025/40 neue Grenzwerte für PFAS in Verpackungen in Kraft. Für einzelne PFAS liegt Grenzwert bei 25 ppb, für die Summe der PFAS aus dem Abbau aus Vorläufersubstanzen bei 250 ppb. [5]

Alkalische Hydrolyse von Beschichtungspolymeren

Jeweils ein Papieradditiv auf Basis eines Fluortelomerpoly(meth)acrylates (FP-30, BfR Nr. 30 [1]) und eines Polymers mit Amidbindung (FP-32, BfR Nr. 32 [1]) wurden mit der Hydrolyse nach Nikiforov (2021) untersucht [2] (Abb. 3). Es wurden die Extrakte beider Substanzen sowie das Hydrolysat von FP-32 mittels TD-GC-MS vermessen.
Bei FP-30 konnte die Freisetzung von 6:2 FTOH nach Hydrolyse [2] bestätigt werden (Abb. 5), die Freisetzung der PFECAs aus FP-32 jedoch **nicht**. Die Freisetzung der PFECAs und der korrespondierenden Decarboxylierungsprodukte konnte bei direkter Injektion der alkalischen Hydrolyselösung auf das Adsorber-Röhrchen erreicht werden (Desorptionstemperatur TD-GC-MS 280 °C, Abb. 6).

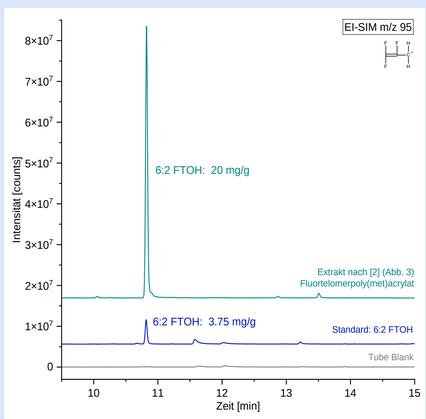


Abb. 5. 6:2 FTOH Freisetzung nach Hydrolyse von FP-30.

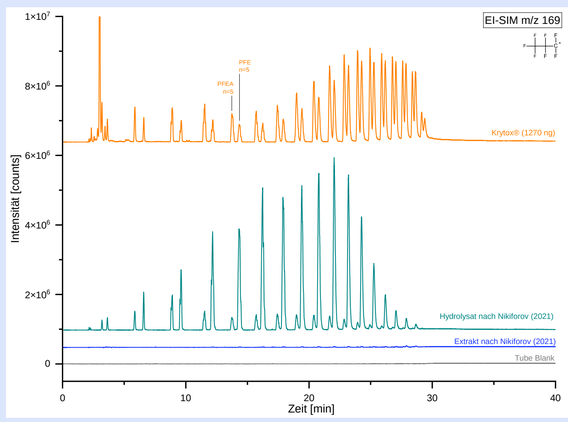


Abb. 6. Freisetzung von PFECAs aus FP-32, dagegen keine Hydrolyse nach [2].

Zusammenfassung

- Mittels thermischer Extraktion und nachfolgender TD-GC-MS wurden in **10 von 15 Handelsproben Rückstände an 6:2 FTOH** mit einem Gehalt von **10 - 188 µg/kg** Papier bestimmt sowie in **4 von 15 Proben** das Methacrylat-Monomer **6:2 FTMA mit 5 - 39 µg/kg**.
- Mit der Hydrolyse nach Nikiforov (2021) [2] konnte **6:2 FTOH** aus den Esterbindungen von Fluortelomerpoly(meth)acrylaten freigesetzt werden.
- Die Hydrolyse nach [2] erwies sich jedoch als ungeeignet, **Perfluorethercarbonsäuren (PFECAs)** aus Säureamidbindungen eines Papieradditivs nach BfR Nr. 32 freizusetzen.
- Durch **‚in-situ' Hydrolyse** in einer Microchamber konnte eine empfindliche Schnellmethode zum Nachweis estergebundener FTOHs etabliert werden.
- Durch die **Hydrolyse nach [2]** wurden jedoch bis zu 5-fach höhere Gehalte gebundener FTOHs als in der Schnellmethode bestimmt (→ nur qualitativer Nachweis).

Literatur
[1] Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) (2023). XXXVI/1. Papiere, Kartons und Pappen für den Lebensmittelkontakt.
[2] Nikiforov, V. A. (2021) Hydrolysis of FTOH precursors, a simple method to account for some of the unknown PFAS. Chemosphere, 276, S. 130044.
[3] Wolf, N. et al. Food Addit Contam - Part A 2024 41, 1099-1117
[4] Verordnung (EU) 2024/2462 zur Änderung von Anhang XVII der VO (EG) Nr. 1907/2006 (…) hinsichtlich Undecafluorhexansäure (PFHxA), ihrer Salze und PFHxA-verwandter Stoffe.
[5] Verordnung (EU) 2025/40 über Verpackungen und Verpackungsabfälle.

53. Deutsche Lebensmittelchemietage
22. - 24. September 2025