

Quo vadis LODYNE® P-208E?

Biologisches Abbauverhalten eines polyfluorierten Papierveredelungsstoffes

Mareike Lechner (LGL), Marion Letzel (LfU), Holger Knapp (LGL)

Mareike Lechner, Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit,
Eggenreuther Weg 43, 91058 Erlangen

Ciba® LODYNE® P-208E ist ein anionisches polyfluoriertes Beschichtungsmittel auf Wasserbasis, mit dem Lebensmittelverpackungen aus Papier und Pappkarton wie z. B. für Mikrowellenpopcorn oder für fettiges Gebäck Öl und Fett abweisend ausgerüstet werden können.^[1]

Die chemische Beschreibung auf dem Sicherheitsdatenblatt lautet „Phosphatestersalz eines fluorierten Alkohols“.^[2]

Ciba® LODYNE® P-208E darf gemäß den Empfehlungen XXXVI und XXXVI/2 des BfR als Mittel zur Oberflächenveredelung und -beschichtung für Papiere, Kartons und Pappen für den Lebensmittelkontakt und für Backzwecke verwendet werden.^[3] Es ist dabei unter der Bezeichnung „Reaktionsprodukt aus 2,2-Bis-(α,ω -perfluoro-C4-C20-alkylthio)methyl]-1,3-propanediol, Polyphosphorsäure und Ammoniumhydroxid“ aufgeführt.^[4,5] In der LC-MS/MS Analytik sind drei Hauptverbindungen unterschiedlicher Molekülmasse (M^- : 921, 1021, 1121) detektierbar (Struktur am Beispiel LODYNE® P-208E M^- 1121 siehe Abbildung 1).

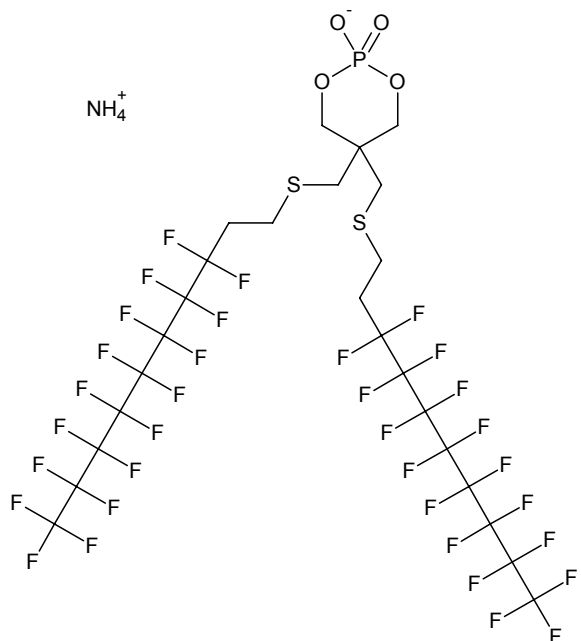


Abb. 1: LODYNE® P-208E
1121 [$M\{C_{25}F_{34}H_{16}O_4PS_2\}^-$]:

Es ist unklar, inwieweit und in welcher Form die Verbindungen bei der Papierherstellung, bei Recyclingprozessen und beim bestimmungsgemäßen Gebrauch der Papiere in die Umwelt freigesetzt werden. Studien zeigten, dass derartige Verbindungen bei Migrationsexperimenten in den Migraten gefunden werden können.^[6] Strukturell ähnliche Phosphatester wurden von D'eon in Klärschlamm und im Rahmen des Humanbiomonitorings im Serum nachgewiesen.^[7]

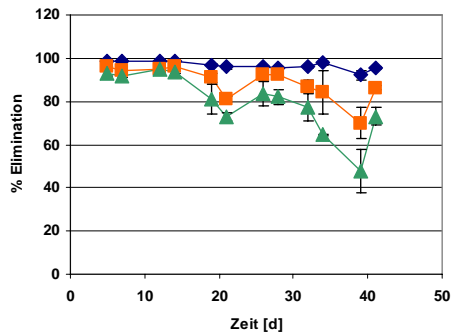
Laut Herstellerangabe ist Ciba® LODYNE® P-208E nach OECD Test 301D zu 40 - 50 % biologisch abbaubar.^[2, 8] Um den biologischen Abbau der Verbindung bei der Abwasserbehandlung zu untersuchen, wurde dieser vom LGL in Zusammenarbeit mit dem LfU in Versuchskläranlagen simuliert. Dabei wurde das Mittel den Anlagen

kontinuierlich mit einem synthetischen Abwasser über 43 Tage zugeführt und aus dem Kläranlagenablauf regelmäßig Proben entnommen, in denen der LODYNE® P-208E-Gehalt quantifiziert wurde. Zusätzlich wurde der anfallende Überschussschlamm auf Rückstände von LODYNE® P-208E analysiert. Da es in der Literatur Hinweise gibt, dass perfluorierte Carbon – und Sulfonsäuren in der Kläranlage aus Precursor-Verbindungen freigesetzt werden, wurden die verschiedenen Matrices auch auf diese Verbindungen hin untersucht. ^[9, 10]

Die Ergebnisse des Abbauversuchs lassen sich wie folgt zusammenfassen: Das Verhalten in den Versuchskläranlagen war abhängig von der Molekülgröße. Mit zunehmender Länge der Fluoralkylkette der LODYNE® P-208E-Kongenerie sank die messbare Elimination im Ablauf wohingegen der Gehalt im Klärschlamm stieg. Damit sank wiederum die Rate des möglicherweise vorliegenden Abbaus. Eventuelle Adsorptionseffekte am System konnten bedingt durch den komplexen Versuchsaufbau nicht systematisch untersucht werden.

Die folgenden Diagramme (Abbildungen 2 und 3) zeigen die Ergebnisse der Untersuchungen der Ablaufwasserproben, der Überschussschlammproben sowie die Ergebnisse für die zwei Prüfanlagen insgesamt. Die einzelnen Werte in den Diagrammen der Abbildung 2 sind Mittelwerte aus drei unabhängigen Aufarbeitungen. Die in Abbildung 3 dargestellten Werte sind gemittelt für die Tage 20, 27 und 34 aus jeweils drei Mittelwerten dreier unabhängiger Aufarbeitungen.

Elimination von LODYNE® P-208E im Ablauf



Adsorption von LODYNE® P-208E am Klärschlamm

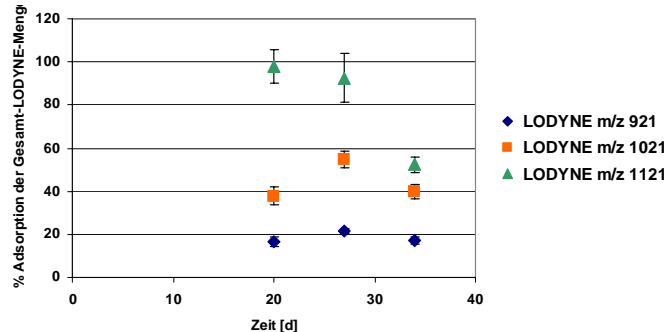


Abb. 2: Messergebnisse zu Elimination und Adsorption der drei Hauptkongenerie

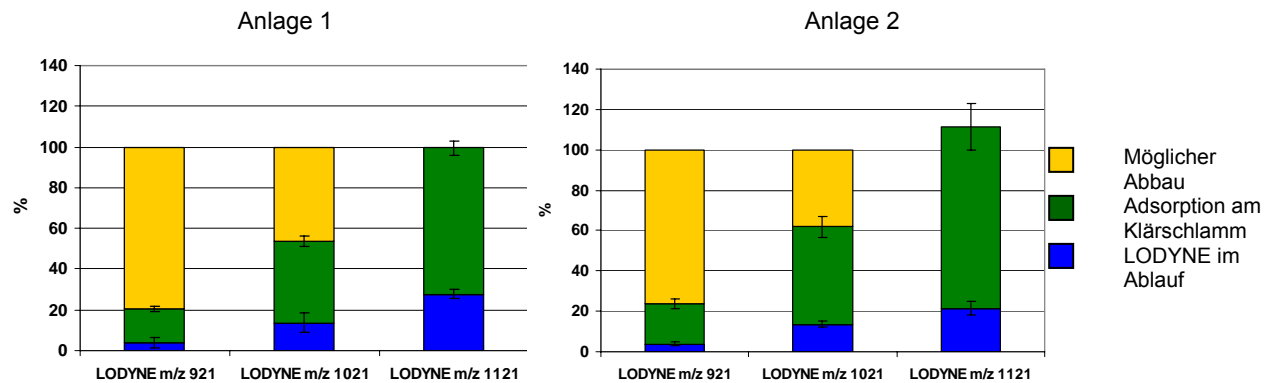


Abb. 3: Ergebnisse der Prüfanlagen 1 und 2. Die in den Säulen dargestellten Werte für die drei LODYNE® P-208E-Kongenere sind jeweils Mittelwerte aus den an den Versuchstagen 20, 27, 34. ermittelten Werten.

In beiden Modellkläranlagen ergibt sich für die kürzerkettigen LODYNE® P-208E-Kongenere m/z 1021 und m/z 921 eine Fehlmengende bei der Bilanzierung von zugeführter LODYNE gegen am Klärschlamm adsorbierter Menge und mit dem Abwasser ausgeschiedener Menge. Diese Fehlmengende wäre durch einen Abbau der Verbindung oder aber durch die Adsorption der Verbindung innerhalb der Anlage erklärbar. Wenn es in den Modellkläranlagen zu einem Abbau von LODYNE® P-208E gekommen sein sollte und die fehlende Menge nicht durch Adsorption an die Anlage bedingt ist, stellt sich die Frage zu welchen Verbindungen LODYNE® P-208E abgebaut wurde. Laut eines Vortrags der Firma DuPont entstehen bei Verbindungen, die LODYNE® P-208E strukturell ähnlich sind, d. h. bei Tensiden auf Basis schwefelhaltiger polyfluorierter Telomerverbindungen mit Ketten aus sechs fluorierten Kohlenstoffatomen, als Hauptabbauprodukte die jeweiligen Fluortelomersulfonate.^[11]

Daraus kann abgeleitet werden, dass auch bei LODYNE® P-208E die entsprechenden Verbindungen entstehen können.

Die folgende Abbildung 4 zeigt einen Vergleich der Struktur der Verbindung 8:2-Fluortelomersulfonat mit der Struktur von LODYNE® P-208E (M⁻ 1121).

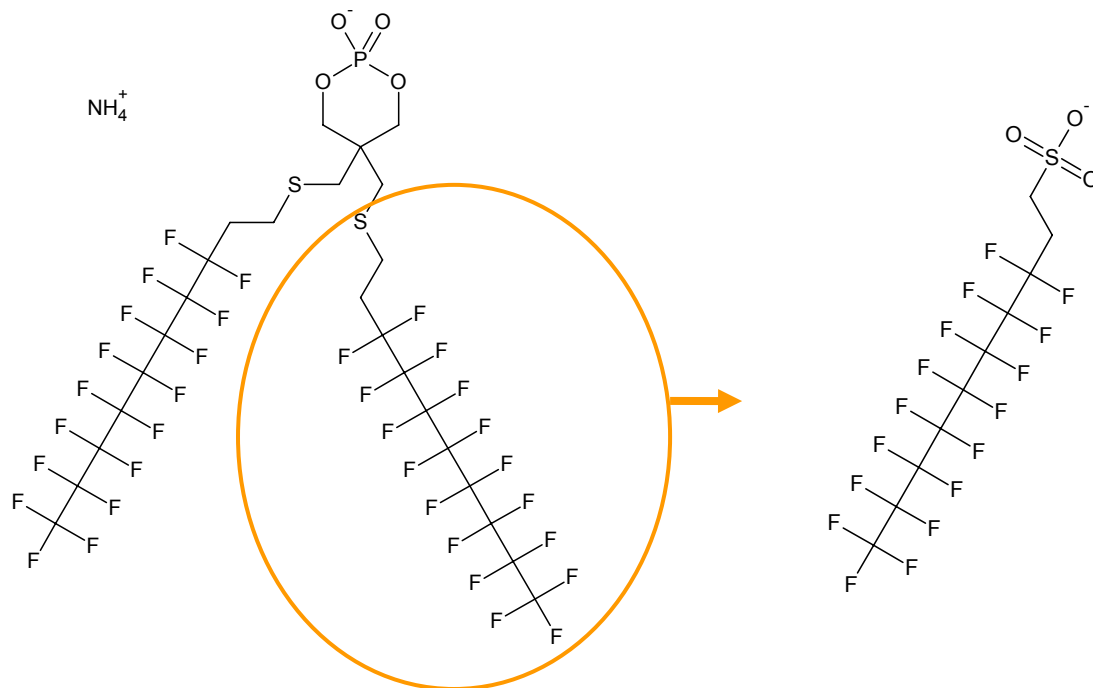


Abb. 4: Strukturvergleich LODYNE® P-208E (M⁺ 1121) mit 8:2-FTS

Die Fluortelomersulfonate 6:2-FTS und 8:2-FTS konnten im Überschussschlamm der Versuchskläranlagen, denen LODYNE® P-208E im Zulauf zugeführt wurde, nachgewiesen werden. Allerdings wurden auch im Überschussschlamm der Kontrollanlage ohne Zulauf von LODYNE® P-208E diese beiden Substanzen detektiert, so dass keine gesicherte Aussage zur Herkunft bzw. zur Entstehung dieser zwei Substanzen getroffen werden konnte.

Die Wasserproben aus dem Kläranlagenablauf konnten, bedingt durch Verschleppungen, die bei der Aufarbeitung mittels SPE beobachtet wurden, nicht auf den Gehalt an FTS untersucht werden.

Deshalb standen bei einem weiteren Versuch zum biologischen Abbau, der in Anlehnung an den OECD-Test 301D (Closed Bottle-Test) sowie einer Studie von Lee et. al.^[8,12] durchgeführt wurde, die Fluortelomersulfonate 6:2-FTS und 8:2-FTS speziell im Fokus der Untersuchung.

Bei diesem Abbauersuch wurde zum einen das Originalprodukt zum anderen aber auch eine über Größenausschlusschromatographie „gereinigte“ Variante des Produkts LODYNE® P-208E bakterienhaltigen kontinuierlich belüfteten Mineralmedien in verschlossenen Glasflaschen zugesetzt. In der „gereinigten“ Variante wurden die bereits im Produkt LODYNE® P-208E messbaren Verbindungen 6:2-FTS und 8:2-FTS von den Kongeneren m/z 921, m/z 1021 und m/z 1121 abgetrennt. Um eventuell entstehende flüchtige Abbauprodukte aufzufangen, wurde die Abluft über XAD-2-Material aus den Flaschen geführt. Die biologische Aktivität des Systems wurde über wöchentliche Gesamtkeimzahlbestimmungen überprüft. Die Adsorptionsrate von LODYNE® P-208E innerhalb des Versuchsaufbaus wurde durch die Untersuchung

steriler Kontrollproben berücksichtigt. Der Abbau wurde durch Quantifizierung der LODYNE® P-208E-Kongenere m/z 921, m/z 1021 und m/z 1121 zu Beginn und am Ende der Versuchsdauer ermittelt. Zudem wurde der Gehalt an 6:2-FTS und 8:2-FTS bestimmt und auf weitere Abbauprodukte untersucht. Extrakte der XAD-2-Kartuschen wurden über GC-MS mittels Elektronenstoßionisation (EI) und positiver chemischer Ionisation (PCI) untersucht.

Bei einer Versuchsdauer von 35 Tagen konnte mit den gewählten Versuchsbedingungen unter Berücksichtigung der Ergebnisse der sterilen Kontrollproben weder beim Originalprodukt noch bei der „gereinigten“ Variante ein deutlicher biologischer Abbau der LODYNE® P-208E-Kongenere m/z 921, m/z 1021 und m/z 1121 festgestellt werden.

6:2-FTS und 8:2-FTS konnten sowohl als Produkte des biologischen Abbaus von LODYNE® P-208E im Originalzustand als auch von der „gereinigten“ Variante bestätigt werden, da diese zwei Komponenten nur in den Abbauproben mit intakter Bakterienflora nachgewiesen wurden, jedoch nicht in den sterilen Kontrollproben (siehe Abbildungen 5 und 6).

Die gebildeten Mengen an FTS entsprechen jedoch nicht dem Anteil der prozentualen Abnahme an LODYNE® P-208E. Die gemessenen Gehalte von 6:2- und 8:2- FTS zum Ende des Abbaubersuchs lagen in der Größenordnung µg/l wohingegen LODYNE® P-208E in einer Konzentration von 6 mg/l („gereinigte“ Variante von LODYNE® P-208E) sowie 120 mg/l (Originalprodukt) dem Testsystem zugesetzt worden war.

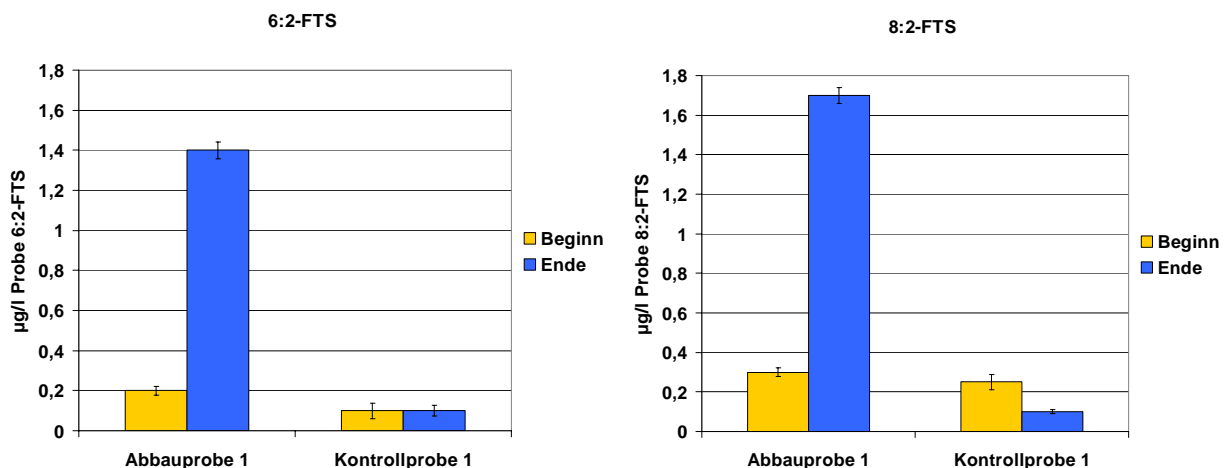


Abb. 5: Graphische Darstellungen der Messergebnisse für FTS-Konzentrationen in Abbauprobe 1 und zugehöriger Kontrollprobe („gereinigte“ Variante von LODYNE® P-208E)

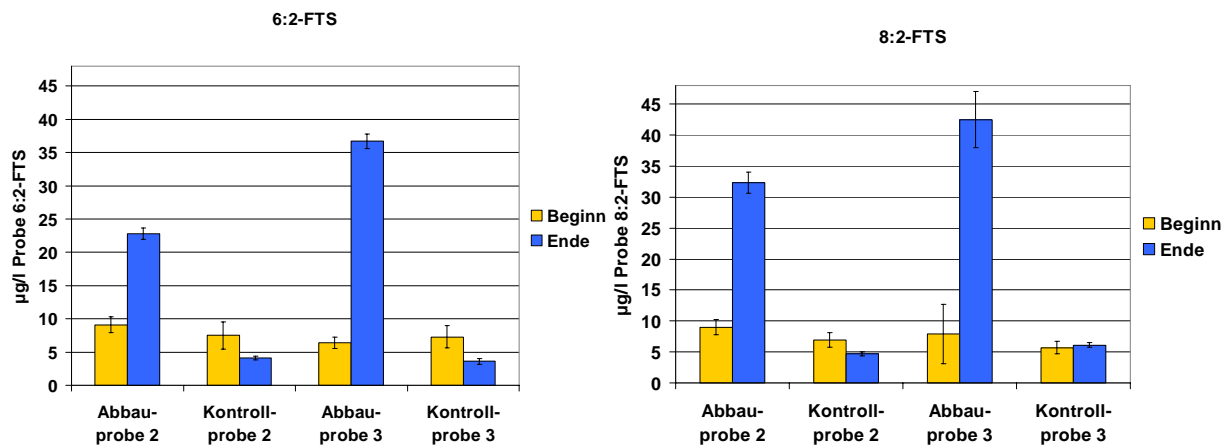


Abb. 6: Graphische Darstellungen der Messergebnisse für FTS-Konzentrationen in Abbauproben 2 und 3 und zugehörigen Kontrollproben (jeweils Originalprodukt LODYNE® P-208E)

Bei der Analyse der Extrakte der XAD-2-Kartuschen, durch die die Abluft aus den Flaschen ausgeleitet worden war und in denen sich somit die flüchtigen Abbauprodukte befanden, wurden mittels GC-EI-MS zahlreiche Signale mit einem Fragmentierungsmuster, das für PFT typisch ist ($m/z = 69, 119, 131, 169$) erhalten (siehe Abbildung 7). Mit zusätzlichen Messungen im SIM (single ion-Modus) mittels PCI-Quelle sowie durch Spektrenvergleiche mit denen der Standardsubstanzen 6:2- und 8:2- Thiol konnten unter den flüchtigen Verbindungen auch die Fluortelomerthiole 6:2-Thiol und 8:2-Thiol bzw. deren Disulfide detektiert werden. Diese waren jedoch auch bereits im Originalprodukt LODYNE® P-208E vorhanden, ebenso wie die anderen detektierten Signale. Ein Hauptabbauprodukt war nicht erkennbar, so dass von weiteren Versuchen zur Strukturermittlung der unbekanntenen Verbindungen aus der GC-MS-Analytik abgesehen wurde.

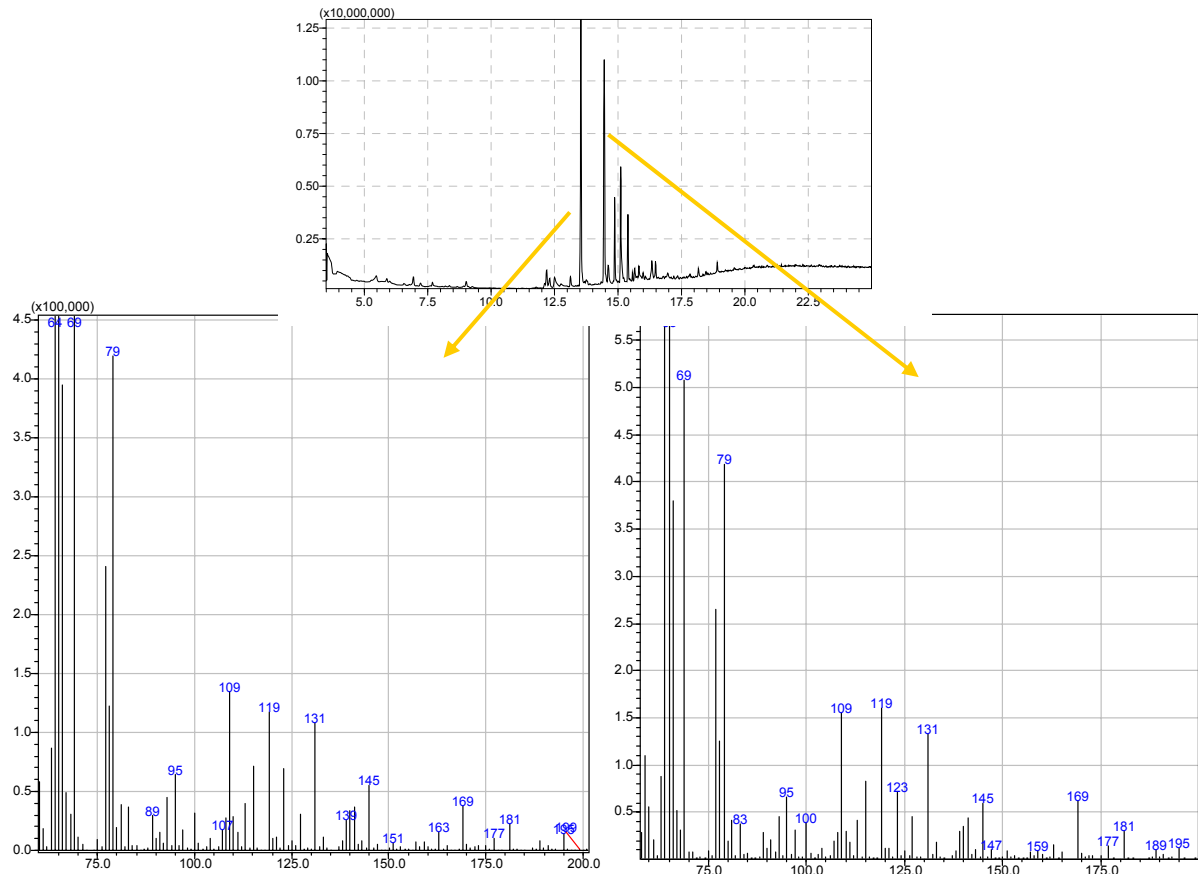


Abb.7: GC-MS-Chromatogramm des XAD-2-Extraktes der Abbauprobe 2 aufgenommen im EI-Scan-Modus im Massenbereich m/z 30-1090 mit Spektren zu zwei markierten Peaks dargestellt im Massenbereich m/z 50-200.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass keine neuen Abbauprodukte im Rahmen des zweiten Abbaueversuchs identifiziert werden konnten. Jedoch wurde die Vermutung, die sich aus den Ergebnissen des Belebtschlammssimulationstests ergeben hatte bestätigt, dass sich im Zuge eines biologischen Abbaus aus LODYNE® P-208E Fluortelomersulfonate bilden. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der sterilen Kontrollproben konnten mit den gewählten Versuchsbedingungen weder beim Originalprodukt noch bei der „gereinigten“ Variante ein deutlicher biologischer Abbau der LODYNE® P-208E-Kongenere m/z 921, m/z 1021 und m/z 1121 festgestellt werden.

Literatur:

- [1] Produktdatenblatt von Ciba® LODYNE® P-208E.Version: April 2006.
- [2] Sicherheitsdatenblatt gemäß Richtlinie (EC) No. 1907/2006 von Ciba® LODYNE® P-208E.Version: 5.1 (DE), Datum / überarbeitet am: 28.03.2008, Druckdatum: 29.03.2008.
- [3] Ciba Specialty Chemicals Inc., Klybeckstrasse 141,4002 Basel, Switzerland, Declaration of Conformance by the Supplier for LODYNE® P-208E, 29.05.2007, valid until June 30, 2009.
- [4] BfR-Empfehlung XXXVI Papiere, Kartons und Pappen für den Lebensmittelkontakt Stand vom 01.06.2007.
- [5] BfR-Empfehlung XXXVI/2 Papiere, Kartons und Pappen für Backzwecke Stand: 01.06.2007.
- [6] T. H. Begley, W. Hsu, G. Noonan, G. Diachenko, *Food Additives and Contaminants* **2008**; 25(3), 384–390.
- [7] J.D. D’eon, P.W. Crozier, V. Furdui, E.J. Reiner, E.L. Libelo, S.A. Mabury, *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43, 4589–4594.
- [8] OECD GUIDELINE FOR TESTING OF CHEMICALS “Ready Biodegradability” Adopted by the Council on 17th July 1992.
- [9] B. Boulanger; J. D. Vargo, J. L.Schnoor, J. C. Hornbuckle, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 5524-5530.
- [10] A. M. Becker, S. Gerstmann, H. Frank, *Chemosphere* **2008** 72, 115–121.
- [11] S. Korzeniowski, “Fluorotelomer Products in the Environment – An Update and Future Direction” DoD EDQW, San Antonio, TX, E. I. du Pont de Nemours & Co. Inc., 1. April 2009.
- [12] H. Lee, J.D. D’eon, S.A. Mabury, *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44, 3305–3310.