

Perfluorierte Tenside in Lebensmitteln

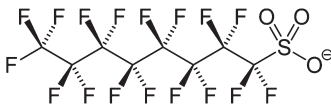
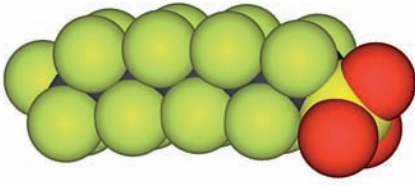


Figure 1:
Molecular structure of PFOS

Was sind PFT?

Perfluorierte organische Tenside (PFT) kommen infolge ihrer besonderen Eigenschaften in einer Vielzahl von industriellen und kommerziellen Anwendungen zum Einsatz. Dazu gehören die Verwendung in Kühlmitteln, Tensiden, Polymeren sowie als Komponenten von Pharmazeutika, Feuerschutzmitteln, Schmierstoffen und Insektiziden.

Besonders die PFT-Carboxylate (z. B. PFOA: Perfluorooctansäure) und PFT-Sulfonate (z. B. PFOS: Perfluorooctansulfonsäure, Fig. 1) haben ausgezeichnete Oberflächenspannungs-senkende Wirkungen, so dass sie zu den wirkungsvollsten Tensiden zählen und zur Imprägnierung der Oberflächen von Textilien und Teppichen verwendet werden. Zu weiteren Anwendungen zählt ihr Einsatz in Schaumlöschmitteln und in der Papierindustrie.

PFT werden seit mehr als 50 Jahren produziert und gehören mittlerweile zu den ubiquitären (weltweit verbreiteten) Stoffen. Während nicht vollständig fluorierte Verbindungen zumindest teilweise abbaubar sind, gelten PFT als weitgehend resistent gegenüber abiotischen und biotischen Abbauprozessen. Diese Persistenz, zusammen mit ihrer Tendenz zur Bioakkumulation und ihren teilweise ungeklärten toxikologischen Eigenschaften, führte dazu, dass die Gruppe der PFT in letzter Zeit

verstärkt als Lebensmittel- bzw. Umweltschadstoffe diskutiert wurde.

Aktuell

Aufgrund der PFT-Befunde in der Ruhr und in der Möhne wurde festgestellt, dass eine mögliche Ursache hierfür die Beaufschlagung landwirtschaftlicher Flächen mit einem aus Bioabfällen hergestellten Bodendünger sein könnte. Im Hochsauerlandkreis wurde auf einer Fläche bis zu 600 µg je kg Boden dieser Chemikaliengruppe festgestellt.

Auch im Trinkwasser der im Einzugsgebiet dieser Fläche liegenden Wassergewinnungsanlage wurden entsprechende Belastungen mit der Chemikalie vorgefunden. Mittlerweile liegen Berichte über PFT-kontaminierte Flächen aus sieben Bundesländern vor. PFT sind nach derzeitigem Kenntnisstand als persistent und mobil einzustufen. Dies bedeutet, PFT werden im Boden nicht schnell abgebaut. Aus derartig belasteten Böden wird PFT durch Niederschläge in das Grundwasser ausgebracht, ein Prozess, der über viele Jahre verläuft und u. a. zu Problemen bei der Trinkwassergewinnung/aufbereitung führt.

Projekte

Das Fraunhofer IME führt bereits seit dem Jahr 1999 Projekte zur Bestimmung von PFT (insbesondere von PFT-Carboxylaten und PFT-Sulfonaten) für die Industrie durch (Fig. 2). Des Weiteren erfolgten Untersuchungen für das Monitoring-Programm des Umweltbundesamtes bzw. der Umweltprobenbank, die auch Analysen von Blutproben einschlossen. 2005 wurde in Zusammenarbeit mit dem Niedersächsischen Landesgesundheitsamt die Pilotstudie 'PFT in Muttermilch' durchgeführt.

In Berichtsjahr war das Fraunhofer IME an zahlreichen regionalen und nationalen Untersuchungen beteiligt. Dabei wurden u. a. verschiedene Milchprodukte, Obst und Gemüse untersucht. Insbesondere die Untersuchungen des Gehaltes von PFOS und PFOA in Pommes Frites fanden großes öffentliches Interesse. Dabei wurden Gehalte von bis zu 2,8 µg/kg PFOA und bis zu 0,9 µg/kg PFOS nachgewiesen (Fig. 3).

Ausblick

Viele Aspekte der PFT-Problematik sind noch ungeklärt. Das IME sieht vor allem in folgenden Bereichen Möglichkeiten tätig zu werden:

- Erweiterung des Analytenspektrums – bereits jetzt berücksichtigen wir kürzer- und länger-kettige PFT
- Warenkorbuntersuchungen bei Lebensmitteln
- Aufklärung der Herkunft von PFT-Belastungen
- Studien zum Verbleib und zu möglichen (PFT) Metaboliten in verschiedenen Böden
- Erstellung von Konzepten zur Sanierung belasteter Flächen
- Ökotoxikologische Bewertung von PFT.



Figure 2:
LC/MS/MS unit for the identification of PFTs

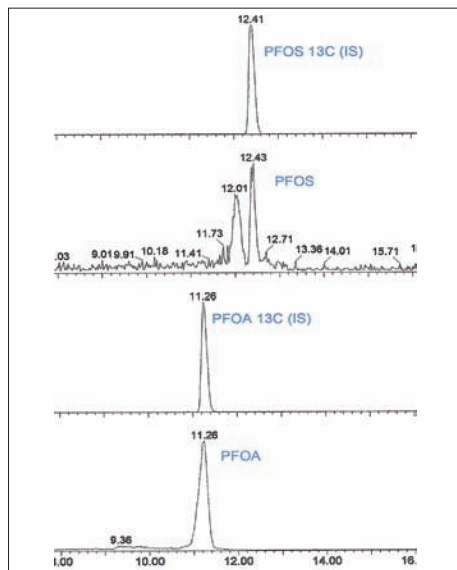


Figure 3:
LC/MS/MS chromatogram of the PFOS and PFOA target ions in a sample of French fries compared to the two ^{13}C labelled standards

Perfluorinated tensides

The unique properties of perfluorinated tensides (PFTs) make them useful in a range of industrial and commercial products, such as cooling fluids, polymers and as components in pharmaceuticals and pesticides.

In particular, perfluorinated carboxylates (e. g. PFOA: perfluoro-octanoic acid) and perfluorinated sulfonates (e. g. perfluorooctanesulfonate, Fig. 1) are used as surfactants, e. g. to impregnate textiles and carpets, in fire-fighting foams and for grease-proofing treatments in the paper industry.

Background

PFT have been produced for over 50 years, and are now distributed all over the world. If C-H bonds are not fully replaced by C-F bonds, one of the strongest chemical bonds known, degradation is still possible; otherwise PFTs persist in the environment.

Their persistence, tendency to bioaccumulate and unclear toxicological potential means they are discussed as a possible chemical contaminant in food and the environment.

Current developments

The discovery of high levels of PFT contamination in two German rivers suggested the pollution may have originated from organic sludge applied as a fertilizer for agricultural purposes. It was shown that soil contains up to 600 μg PFT/kg, causing the contamination of drinking water and supply plants. So far, seven German federal states have reported PFT contamination. Because PFTs are both persistent (i. e. non-degradable) and mobile (i. e. can leach from contaminated soils into the groundwater), this represents a permanent threat in the context of drinking water abstraction and/or conditioning.

Projects

The Fraunhofer IME has carried out projects to measure PFT contamination in various matrices since 1999 (Fig. 2). This work has been conducted on behalf of industrial partners, and has focused particularly on PFT-carboxylates and PFT-sulfonates. Further investigations were carried out on behalf of the Monitoring Program of the German Federal Environmental Specimen Bank, which also includes human blood samples.

In 2005, a pilot study was carried out in co-operation with the German state health authorities of Lower Saxony to investigate the presence of PFTs in breast milk.

In 2006, further studies were carried out on food, including milk products, fruit and vegetables, which were tested for PFOS, PFOA and other PFTs. The presence of PFTs in French fries was of particular interest to the public and was reported in a number of newspapers all over Germany. Up to 2.8 μg PFOA/kg and up to 0.9 μg PFOS/kg were detected in these products (Fig. 3).

Future investigations

The Fraunhofer IME has significant expertise and experience in PFT analysis, which could be applied to the many areas of environmental PFT contamination that have yet to be investigated. Important areas for future PFT research may include:

- Increasing the number of analytes – many short- and long-chain PFTs are already included in our study program, but our analytical capability could be upgraded by including additional PFTs
- Evaluation of more foods
- Studying the origin and mobility of PFT in the environment
- Fate studies of possible PFT metabolites in different soils
- Strategies for the decontamination of PFT-polluted sites
- Ecotoxicological assessment of PFTs

Contact/Ansprechpartner

Dr. Mark Bücking
Tel: +49 (0) 29 72/3 02-3 04
mark.buecking@ime.fraunhofer.de

Dr. Josef Müller
Tel: +49 (0) 29 72/3 02-2 16
josef.mueller@ime.fraunhofer.de