



VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE
Fakulta potravinářské a biochemické technologie

Ústav chemie a analýzy potravin

Stanovení perfluoroalkylovaných a polyfluoroalkylovaných látek v kontaktním materiálu potravin

Ing. Darina Lanková, Ing. Ondřej Lacina, Ing. Jana Pulkrabová Ph.D.

a prof. Ing. Jana Hajšlová, CSc.

29.12.2011

1. Polyfluorované surfaktanty v kontaktních materiálech potravin

V současné době roste zájem nejenom odborné ale i laické veřejnosti o problematiku tzv. perzistentních organických polutantů (POPs). Přítomnost těchto látek byla prokázána prakticky v celém světě od rovníku k pólům a téměř ve všech složkách životního prostředí. Mezi POPs se řadí především hodně diskutované polychlorované dibenzodioxiny (PCDD) a dibenzofurany (PCDF), polychlorované bifenylly (PCB), organochlorové pesticidy (OCP) a některé bromované retardéry hoření (BFR). V poslední době však bylo zjištěno, že rovněž některé perfluorované látky (PFAS) jsou celosvětově rozšířeným kontaminantem životního prostředí i potravin. Mnoho látek ze skupiny POPs bylo zařazeno listinu Stockholmské úmluvy, která právně zavazuje signatářské země omezit u vybraných látek výrobu, jejich používání a vypouštění do životního prostředí.¹

Velmi rozsáhlou skupinu PFAS představují polyfluorované surfaktanty (PFS). Tyto látky mají unikátní vlastnosti, jako je především hydrofobicita, oleofobicita, vysoká termální a chemická stabilita. Díky těmto vlastnostem našly uplatnění v širokém spektru průmyslových aplikací a řadě komerčních produktů včetně výroby papíru určeného pro styk s potravinami. Mezi výrobky, které mohou být ošetřeny PFS, patří mimo jiné kartony na pizzu, obaly potravin z řetězců rychlého občerstvení, sáčky na popcorn do mikrovlnné trouby, muffinové košíčky nebo pečicí papíry.²

Jedním z hlavních zástupců PFS používaných v papírových obalech potravin je skupina polyfluoroalkylfosfátových surfaktantů (PAPS). Z chemického hlediska se jedná o estery kyseliny fosforečné s fluorotelomerními alkoholy (FTOH). Podle stupně esterifikace se rozlišují monoPAPS, diPAPS a triPAPS (**tab. I**). Nejčastěji se jedná o estery s 6:2, 8:2, 10:2 a 12:2 FTOH (první číslo značí množství plně fluorovaných atomů uhlíků, číslo za dvojtečkou značí počet nefluorovaných uhlíků sousedících s hydroxylovou skupinou). Mezi další zástupce této skupiny patří thioestery kyseliny fosforečné, tzv. S-diPAPS, a SN-diPAPS, které se na rozdíl od PAPS syntetizují z perfluorooktansulfoamidoethanolů (FOSE). Nedávné studie potvrdily migraci diPAPS z potravinářského papíru do potravin a potravinových simulantů v řádech $\mu\text{g}/\text{kg}$. Ty potom mohou představovat potenciální riziko pro člověka jako takové, případně po hydrolýze na FTOH. Kromě toho se FTOH mohou dále biotransformovat na perfluorokarboxylové kyseliny (PFCA), u nichž byl prokázán toxický potenciál související s poruchami hormonální rovnováhy nebo negativním vlivem na vývoj organismu.^{3,4,5} Přítomnost diPAPS nebo jejich degradačních produktů, jako jsou zmiňované PFCA, byla zjištěna vedle různých složek životního prostředí i v mateřském mléce a krevním séru člověka.⁶

Významnost problematiky PFAS dokazuje zájem Evropského úřadu pro bezpečnost potravin (EFSA), který upozornil na nutnost sledovat tyto látky v potravinách a v materiálech, které s potravinami přichází do kontaktu, s cílem získání informací o expozici lidské populace.⁷

Tabulka I Chemické struktury nejvýznamnějších PFS a jejich prekurzorů

Skupina analytů	Obecná struktura
Fluorotelomerní alkoholy (FTOH)	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Monosubstituované fosfátové surfaktanty (monoPAPS)	$\text{F}-(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$
Disubstituované fosfátové surfaktanty (diPAPS)	$\begin{array}{c} \text{F}-(\text{CF}_2)_x\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})-\text{O}- \\ \text{F}-(\text{CF}_2)_y\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}- \end{array}$
Trisubstituované fosfátové surfaktanty (triPAPS)	$\begin{array}{c} \text{F}-(\text{CF}_2)_z\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}- \\ \text{F}-(\text{CF}_2)_x\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}- \\ \text{F}-(\text{CF}_2)_y\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}- \end{array} \text{P}(=\text{O})(\text{OH})$
Disubstituované thioéterové fosfátové surfaktanty (S-diPAPS)	$\begin{array}{c} \text{F}-(\text{CF}_2)_x\text{CH}_2\text{S}- \\ \text{F}-(\text{CF}_2)_y\text{CH}_2\text{S}- \end{array} \text{C}_2\text{H}_4\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$
bis(N-ethylperfluoroktansulfoamidoetanol) ester kyseliny fosforečné (SN-diPAPS)	$\begin{array}{c} \text{F}-(\text{CF}_2)_y\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}- \\ \text{F}-(\text{CF}_2)_x\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}- \end{array} \text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$

2. Stanovení PFS a jejich degradačních produktů v kontaktních materiálech potravin

2.1. Původ vzorků

Vzorky pečících papírů ($n=16$) a muffinových košíčků ($n=9$) byly zakoupeny v české (Praha) a německé (Furth im Wald) maloobchodní síti v prosinci 2011. Z Německa pocházelo jen 5 vzorků a ve všech případech se jednalo o pečící papír. Podrobný seznam vzorků, jejich název, distributor, místo zakoupení a cenu shrnuje **tab. 2**. Vyšetřované vzorky byly uchovávány v původním stavu při laboratorní teplotě (20°C).

2.2. Princip metody stanovení

Před samotnou analýzou byla z pečícího papíru, resp. muffinového košíčku, vystřižena plocha o velikost 20 cm², která byla následně rozstříhána na velmi malé kousky, které byly vloženy do polypropylenové kyvety. Pro izolaci PFS a jejich degradačních produktů (např. PFCA, FTOH) byla použita metoda založená na extrakci (methanol, pH 9) podpořené ultrazvukem (2 hod, 60°C). Identifikace analytů byla provedena pomocí ultra-účinné kapalinové chromatografie ve spojení s tandemovou hmotnostní spektrometrií (UPLC–MS/MS). Přehled sledovaných analytů je shrnut v **tab. 3 a 4**.

Tabulka 3 Přehled sledovaných analytů (část I)

Skupina	Zkratka	Název
PFCA	PFBA	Kyselina perfluorobutanová
	PFPeA	Kyselina perfluoropentanová
	PFHxA	Kyselina perfluorohexanová
	PFHpA	Kyselina perfluoroheptanová
	PFOA	Kyselina perfluoroktanová
	PFNA	Kyselina perfluorononanová
	PFDA	Kyselina perfluorodekanová
	PFUDA	Kyselina perfluoroundekanová
	PFDoA	Kyselina perfluorododekanová
	PFTTrDA	Kyselina perfluorotridekanová
	PFTeDA	Kyselina perfluorotetradekanová
	PFHxDA	Kyselina perfluorohexadekanová
PFODA	Kyselina perfluorooktadekanová	
PFSA	PFBS	Perfluorobutansulfonová kyselina
	PFHxS	Perfluorohexansulfonová kyselina
	PFOS	Perfluoroktansulfonová kyselina
	PFDS	Perfluorodekansulfonová kyselina
FOSA, FOSE	FOSA	Perfluoroktansulfonamid
	N-MeFOSA	N-methylperfluoro-1-oktansulfonamid
	N-EtFOSA	N-ethylperfluoro-1-oktansulfonamid
	N-MeFOSE	2-(N-methylperfluoro-1-oktansulfonamid)-ethanol
	N-EtFOSE	2-(N-ethylperfluoro-1-oktansulfonamid)-ethanol

Tabulka 4 *Přehled sledovaných analytů (část II)*

Skupina	Zkratka pro individuální analyty
FTOH ^a	4:2, 6:2, 8:2, 10:2, 12:2, 14:2, 16:2, 18:2 a 20:2 FTOH
monoPAPS ^b	4:2, 6:2, 8:2, 10:2, 12:2, 14:2 a 16:2 monoPAPS
diPAPS ^c	689, 789, 889, 989, 1089, 1189, 1289, 1389, 1489, 1589, 1689, 1789, 1889 a 1989 diPAPS
S-diPAPS ^d	622, 722, 822, 922, 1022, 1122, 1222, 1322, 1422, 1522, 1622 a 1722 S-diPAPS
triPAPS ^e	837, 937, 1037, 1137, 1237, 1337, 1437, 1537, 1637, 1937 a 2037 triPAPS

Pozn. ^a U FTOH jsou uváděny poměry 4:2, 6:2, 8:2 a 10:2, přičemž první číslo udává počet plně fluorovaných atomů uhlíku a druhé číslo je počet nefluorovaných uhlíků sousedících s hydroxylovou skupinou.

Pozn. ^b MonoPAPS jsou estery kyseliny fosforečné, které mají esterově vázaný jen jeden FTOH označují se např. 8:2 monoPAPS ($F(CF_2)_x(CH_2)_2O-PO_3H_2$). Stejným způsobem jsou označovány i di- a triPAPS jako x:2/y:2 diPAPS a x:2/y:2/z:2 triPAPS.

Pozn. ^{c, d, e} DiPAPS, S-diPAPS a triPAPS tvoří velké množství izomerů v závislosti na struktuře vázaného FTOH. Např. pro diPAPS 989 existují tři různé izomery o sumárním vzorci $C_{20}H_8F_{34}O_4P$ a molekulové hmotnosti 989, konkrétně 4:2,12:2 diPAPS; 6:2,10:2 diPAPS a 8:2,8:2 diPAPS. Analogicky pro triPAPS 1337 existuje 5 izomerů o sumárním vzorci $C_{28}H_{12}F_{47}O_4P$.

Tabulka 2 Seznam vyšetřovaných vzorků (n=25)

Číslo Arnika	Kód VŠCHT	Typ výrobku	Název	Obchod	Výrobce	Distributor	Cena
1.	LN 8496	Papír na pečení	Tesco	Tesco Stores ČR, a.s., Prokopova, Praha 3	Polsko	Tesco Stores ČR, a.s., Praha	24,00 Kč
2.	LN 8497	Papír na pečení	Albert Quality	Ahold Czech Republic, a.s., Albert, Ondříčkova 39, Praha 3	ALUFIX Folienverarbeitungs, Rakousko	AHOLD Czech Republic, a.s., Brno	27,00 Kč
3.	LN 8498	Papír na pečení	Euro Shopper	Ahold Czech Republic, a.s., Albert, Ondříčkova 39, Praha 3	ALUFIX Folienverarbeitungs, Rakousko	AHOLD Czech Republic, a.s., Brno	19,00 Kč
4.	LN 8499	Papír na pečení	Profissimo	DM drogerie markt, s.r.o., Vodičkova 30, Praha 1	DM drogerie markt, Karlsruhe, Německo	DM drogerie markt, s.r.o., České Budějovice	25,00 Kč
5.	LN 8500	Papír na pečení	Toppits	PeMi, Táboritská 24, Praha 3	Melitta, Salzburg, Německo	Melitta ČR, s.r.o., Praha 2	25,00 Kč
6.	LN 8501	Papír na pečení	Damira	PeMi, Táboritská 24, Praha 3	DAMIRA Cz, Tuchoraz 33, Český Brod	DAMIRA Cz, Tuchoraz 33, Český Brod	20,00 Kč
7.	LN 8502	Papír na pečení	Dario	PeMi, Táboritská 24, Praha 3	DAMIRA Cz, Tuchoraz 33, Český Brod	DAMIRA Cz, Tuchoraz 33, Český Brod	17,00 Kč
8.	LN 8503	Papír na pečení	Alufix	Papírnictví, Nuselská 90, Praha 4	ALUFIX Folienverarbeitungs, Rakousko	Alufix Bohemia, s.r.o., Kounice	39,00 Kč
9.	LN 8504	Papír na pečení	Ekoz	Domácí potřeby, Petr Tejral, Náměstí bratří Synků 7, Praha 4	není uveden	Ekoz Czech Trade, s.r.o., Horšovský Týn	36,00 Kč
10.	LN 8505	Papír na pečení	Fino	Drogerie DUKI, Seifertova 46, Praha 3	GR. Sarantis S.A. GR, Řecko	Sarantis Czech Republic, Roháčova 77, Praha 3	39,00 Kč
11.	LN 8506	Papír na pečení	Q clean	Drogerie DUKI, Seifertova 46, Praha 3	Solvent, s.r.o., Praha	Oskar plast, s.r.o., Praha 5	29,00 Kč
12.	LN 8507	Košičky	Party	Papírnictví, Nuselská 90, Praha 4	Wimex s.r.o., Boumovská 72, Náchod	Wimex s.r.o., Boumovská 72, Náchod	16,00 Kč
13.	LN 8508	Košičky	Tescoma Delícia - větší	Domácí potřeby, Petr Tejral, Náměstí bratří Synků 7, Praha 4	Tescoma, U Tescomy 241, Zlín	Tescoma, U Tescomy 241, Zlín	39,00 Kč
14.	LN 8509	Košičky	Tescoma Delícia - menší	Domácí potřeby, Petr Tejral, Náměstí bratří Synků 7, Praha 4	Tescoma, U Tescomy 241, Zlín	Tescoma, U Tescomy 241, Zlín	29,00 Kč
15.	LN 8510	Košičky	Profissimo	DM drogerie markt, s.r.o., Vodičkova 30, Praha 1	DM drogerie markt, Karlsruhe, Německo	DM drogerie markt, s.r.o., České Budějovice	25,00 Kč
16.	LN 8511	Košičky	Ekoz - větší růžové	V.J.Rousek, s.r.o., Náměstí bratří Synků 9, Praha 4	není uveden	Ekoz, Masarykova 413, Domažlice	55,00 Kč
17.	LN 8512	Košičky	Ekoz - menší s muchomůrkami	V.J.Rousek, s.r.o., Náměstí bratří Synků 9, Praha 4	není uveden	Ekoz Czech Trade, s.r.o., Horšovský Týn	55,00 Kč
18.	LN 8513	Košičky	Party	Papírnictví, Nuselská 90, Praha 4	Wimex s.r.o., Boumovská 72, Náchod	Wimex s.r.o., Boumovská 72, Náchod	11,00 Kč
19.	LN 8514	Košičky	Goba	Drogerie DUKI, Seifertova 46, Praha 3	Goba, s.r.o., U Vápenice 185, Beroun 4	Goba, s.r.o., U Vápenice 185, Beroun 4	25,00 Kč
20.	LN 8515	Papír na pečení	Priva	Netto Marken-Discount, Furth im Wald, Kotztinger Str. 1, Německo	Netto Marken-Discount AG, Maxhutte-Haidhof	Netto Marken-Discount AG, Maxhutte-Haidhof	1,19 €
21.	LN 8516	Papír na pečení	Sylvana	Penny Markt, Glashüttenweg 25, Furth im Wald	není uveden	Penny Markt, Köln	1,29 €

Číslo Arnika	Kód VŠCHT	Typ výrobku	Název	Obchod	Výrobce	Distributor	Cena
22.	LN 8517	Papír na pečení	Multi Tec	Norma, Adam-Wild-Str. 17, Furth im Wald	Quickpack Haushalt + Hygiene, Renningen	Norma	1,19 €
23.	LN 8518	Papír na pečení	Aromata	Lidl, Hochstr. 8, Furth im Wald	není uveden	Lidl Stiftung & Co. KG, Stiftsbergstr. 1, Neckarsulm	0,99 €
24.	LN 8519	Papír na pečení	Alio	Aldi, Waldmuenchener Str. 24, Furth im Wald	Quickpack Haushalt + Hygiene, Renningen	není uveden	0,99 €
25.	LN 8520	Košičky	Gastro - malé	Papírnictví, Nuselská 90, Praha 4	Wimex s.r.o., Boumovská 72, Náchod	Wimex s.r.o., Boumovská 72, Náchod	15,00 Kč

3. Výskyt PFS a jejich degradačních produktů ve vyšetřených vzorcích

Z celkového počtu 25 vzorků byly 2 pozitivní na přítomnost PFCA, dále ve 4 vzorcích byly detekovány FTOH o délce uhlíkového řetězce C_8 až C_{18} . Nejčastěji přítomnými byly u 6 vyšetřených vzorků látky ze skupiny PAPS. V případě zastoupení jednotlivých PFCA, nejvíce abundantní byly kyseliny se sudým počtem uhlíků (PFHxA, PFOA a PFDA) a ze skupiny PAPS převládaly mono- a diPAPS. Detailní informace o výsledcích jsou shrnuty v **tab. 5**.

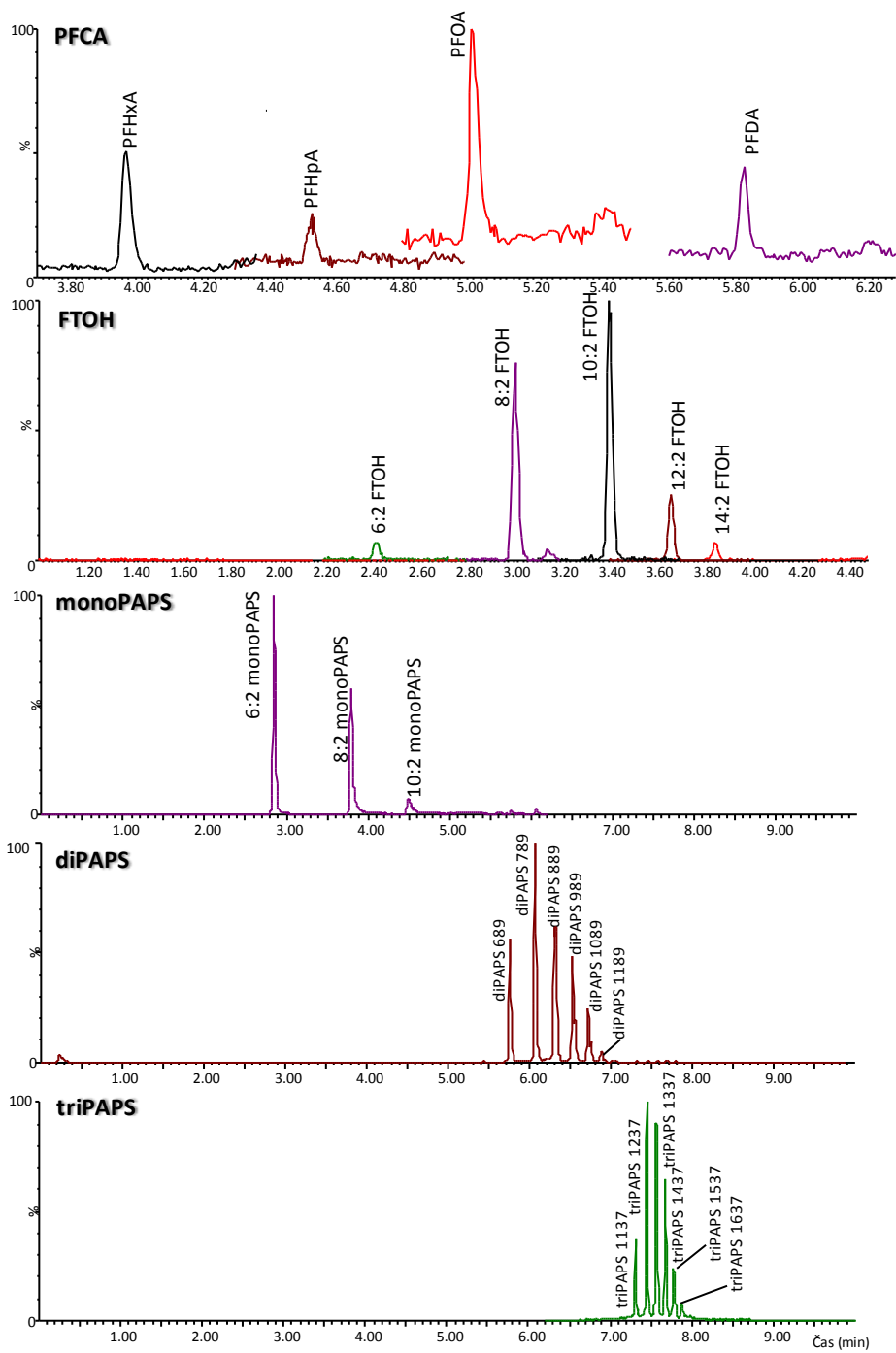
Ze srovnání původu a typu vzorků, jen v jednom z pěti pečících papírů z Německa byly detekovány mono- a diPAPS. Naopak žádný pečící papír zakoupený v České republice nebyl pozitivní na přítomnost cílových analytů. V 5 z celkového počtu 9 vzorků muffinových košíčků z české obchodní sítě byla detekována minimálně jedna látka ze sledovaných skupin PFS či jejich degradačních produktů.

Jen ve dvou vzorcích byla detekována většina sledovaných látek ze skupiny PFCA, FTOH a PAPS. Jednalo se o muffinové košíčky distribuované firmou Ekoz (LN 8511, 8512), výrobce na obalu uveden není. Reprezentativní chromatogramy jednotlivých skupin fluorovaných látek pro vzorek LN 8511 zobrazuje **obr. I**.

Tabulka 5 *Přehled detekovaných analytů ve vyšetřovaných vzorcích*

Číslo Arnika	Kód VŠCHT	PFCA	FTOH	PAPS
1.	LN 8496	n.d.	n.d.	n.d.
2.	LN 8497	n.d.	n.d.	n.d.
3.	LN 8498	n.d.	n.d.	n.d.
4.	LN 8499	n.d.	n.d.	n.d.
5.	LN 8500	n.d.	n.d.	n.d.
6.	LN 8501	n.d.	n.d.	n.d.
7.	LN 8502	n.d.	n.d.	n.d.
8.	LN 8503	n.d.	n.d.	n.d.
9.	LN 8504	n.d.	n.d.	n.d.
10.	LN 8505	n.d.	n.d.	n.d.
11.	LN 8506	n.d.	n.d.	n.d.
12.	LN 8507	n.d.	n.d.	n.d.
13.	LN 8508	n.d.	n.d.	n.d.
14.	LN 8509	n.d.	n.d.	n.d.
15.	LN 8510	n.d.	6:2, 12:2 FTOH	diPAPS
16.	LN 8511	PFHxA, PFHpA, PFOA, PFDA	6:2, 8:2, 10:2, 12:2, 14:2 FTOH	mono-, di-, triPAPS
17.	LN 8512	PFHxA, PFOA, PFDA	6:2, 8:2, 10:2, 12:2, 14:2, 16:2 FTOH	mono-, di-, triPAPS
18.	LN 8513	n.d.	n.d.	mono-, diPAPS
19.	LN 8514	n.d.	6:2, 8:2, 10:2, 12:2, 14:2, 16:2 FTOH	mono-, di-, triPAPS
20.	LN 8515	n.d.	n.d.	mono-, diPAPS
21.	LN 8516	n.d.	n.d.	n.d.
22.	LN 8517	n.d.	n.d.	n.d.
23.	LN 8518	n.d.	n.d.	n.d.
24.	LN 8519	n.d.	n.d.	n.d.
25.	LN 8520	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. – nebylo detekováno



Obrázek 1 UPLC–MS/MS chromatogram vzorku LN 8511

4. Použitá literatura

¹ <http://chm.pops.int/Convention/Pressrelease/COP4Geneva8May2009/tabid/542/language/en-US/Default.aspx> (staženo dne 20.1.2012).

² Trier X, Granby K, Christensen JH (2011) Sources of polyfluorinated surfactants (PFS) in paper and board coatings for food packaging. *Env Sci Pollut Res*. doi:10.1007/s11356-010-0439-3.

³ Begley TH, White K, Honigfort P, Twaroski ML, Neches R, Walker RA (2005), Perfluorochemicals, potential sources of and migration from food packaging. *Food Additives and Contaminants*, 22(10):1023–1031, 9.

⁴ Begley TH, Hsu W, Noonan G, Diachenko G (2008), Migration of fluorochemical paper additives from food-contact paper into foods and food simulants. *Food Additives and Contaminants A*, 25(3):384–390.

⁵ D'eon JC, Mabury SA (2007) Production of perfluorinated carboxylic acids (PFCAs) from the biotransformation of polyfluoroalkyl phosphate surfactants (PAPS): exploring routes of human contamination. *Environmental Science and Technology*, 41(13):4799–4805.

⁶ D'eon JC, Crozier PW, Furdui VI, Reiner EJ, Libelo EL, Mabury SA (2009) Observation of commercial fluorinated material, the polyfluoroalkyl phosphoric acid diesters, in human sera, waste-water treatment plant sludge, and paper fibers, *Environmental Science and Technology*, 43(12):4589–4594.

⁷ <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2010:068:FULL:EN:PDF> (staženo dne 20.1.2012).