Bestimmung von summarisch erfassbaren organisch gebundenen Halogenen in wässrigen Umweltproben mittels Hochtemperaturverbrennung und ionenchromatographischer Analyse (CIC) – Vergleich mit der LC-MS/MS-Einzelstoffanalytik unter Berücksichtigung von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)

Determination of summarized organically bound halogens in environmental water samples using combustion ion chromatography (CIC) – Comparison to LC-MS/MS analysis of individual per- and polyfluorinated alkylcompounds (PFAS)

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

im Fachbereich 08 - Biologie und Chemie
der Justus-Liebig-Universität Gießen

durchgeführt im

Landesbetrieb Hessisches Landeslabor
Abteilung IV - Landwirtschaft und Umwelt
Fachgebiet IV.2 - Organische Kontaminanten und Umweltanalytik

vorgelegt von

Eleonora von Abercron (geb. Moschione)
Diplom Biochemikerin
geboren in Berisso (ARG)

Juli 2020

Erklärung

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Ich stimme einer evtl. Überprüfung meiner Dissertation durch eine Antiplagiat-Software zu. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Ort, Datum Eleonora von Abercron

Erstgutachter: Prof. Dr. Hubertus Brunn

Zweitgutachter: Prof. Dr. Gerd Hamscher

Danksagung

Ich möchte mich ganz herzlich bei Herrn Prof. Dr. Hubertus Brunn bedanken. Sein großes Vertrauen, seine umfangreiche Betreuung und großzügige Förderung haben diese Dissertation beim Landesbetrieb Hessisches Labor (LHL) erst möglich gemacht und mein neues Leben in Deutschland seit 2014 besonders tief geprägt.

Mein Dank gilt ebenso Herrn Prof. Dr. Gerd Hamscher für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit, für seine präzise wissenschaftliche Betreuung und wertvollen Hinweise.

Sehr persönlich möchte ich mich bei Herrn Franz Schmitz für die fachliche Betreuung bedanken. Seine freundliche Bereitschaft, mir ununterbrochen bei diesem Projekt zu helfen, und seinen lieben Rat innerhalb und außerhalb von LHL werde ich nie vergessen.

Ein herzlicher Dank gilt Herrn PD Dr. Thorsten Stahl für seine ergänzenden Ideen, seinen kritischen Blick und konstruktiven Anmerkungen während der Durchführung dieser Forschung.

Für die generöse Unterstützung und für die Freiheit zur Erstellung der Arbeit beim LHL möchte ich Herrn Dr. Sebastian Georgii und Herrn Harald Thiele meinen Dank ausdrücken.

Besonders danken möchte ich Frau Dr. Sandy Falk, Herrn Udo Neist, Frau Inge Klocke, Frau Silvia Schwab, Frau Maria Arabatzoudi, Herrn Uwe Machatzcheck und allen Kolleginnen und Kollegen beim LHL-Wiesbaden für die wertvolle und freundliche Mitwirkung und für die stetige Ermutigung bei der Durchführung dieser Arbeit. Mein Dank gilt auch Frau Barbara Gamb, LHL-Gießen, für ihre fleißige Mithilfe bei der Literaturrecherche.

Für die Unterstützung dieser Arbeit durch die Annahme von Proben, die ergänzenden Daten und wertvollen Ideen zu diesem Projekt möchte den nachfolgenden Kolleginnen und Kollegen meinen herzlichen Dank zukommen lassen. HLNUG: Frau Dr. Christina Klein, Herrn Dr. Jens Mayer, Herrn Dr. Dieter Kämmerer, Frau Anne-Marie Ries; LANUV: Herrn Dr. Joachim Hähnle, Frau Ute Arenholz; Regierungspräsidium Darmstadt: Herrn Thomas Zimmermann, Herrn Andreas Ocik;

Institut Fresenius: Herrn Prof. Dr. Thomas Knepper und Herrn Raphael Janousek; Universitätsklinikum-Bonn: Herrn Dr. Dirk Skutlarek; Universität Stuttgart: Herrn Dr. Michael Koch; DIN-CIC-Arbeitskreis: Herrn Dr. Thomas Lange, Herrn Dr. Karl-Heinz Bauer, Herrn Dr. Ronny Wischer, Frau Sarah Willach sowie die Mitarbeiter bei den untersuchten hessischen Kläranlagen.

Ein spezielles Dankeschön möchte ich bei Herrn Dr. Dr. Axel Schulz für seine großzügige Hilfe während meiner Anfangszeit in Deutschland aussprechen.

Mit voller Dankbarkeit möchte ich mich an meine liebe Familie und meine lieben Freunde in Argentinien wenden, weil sie mich immer und jederzeit, bedingungs- und grenzenlos bei jedem Abenteuer begleiten, egal wo ich bin.

Vom ganzen Herzen und mit voller Liebe möchte ich mich bei meinem Mann bedanken, für seine endlose und geduldige Unterstützung, für sein Vertrauen und seine Begleitung in diesem Projekt und jeden Tag meines Lebens, für seine Liebe.

1 Inhaltsverzeichnis

Seite

Abkürzungsverzeichnis V

Abbildungsverzeichnis VII

Tabellenverzeichnis IX

Zusammenfassung XI

Summary XIV

1 Einleitung 1

1.1 Verbreitung von organisch gebundenem Fluor in der Umwelt 1

1.2 Organisch gebundenes Fluor in der Umwelt 2

1.2.1 Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) 2

1.2.1.1 Vorkommen von PFAS in der Umwelt 6

1.2.1.2 Exposition des Menschen gegenüber PFAS 8

1.2.1.3 Gesetzliche Vorgaben zu PFAS für den Umweltbereich Wasser 10

1.2.1.4 PFAS-Ersatzverbindungen 12

1.2.2 Andere organische Fluorverbindungen (non-PFAS) 13

1.2.2.1 Fluorierte Pestizide 14

1.2.2.2 Fluorierte Pharmaka 14

1.3 Verbrennungs-Ionenchromatographie (CIC) zur Bestimmung organischer Fluorverbindungen (Summenparameter) 16

1.4 Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor (AOF) zur Analyse von PFAS in wässrigen Umweltproben 17

2 Ziele der Arbeit 19

2.1 Etablierung eines AOF-Verfahrens zur Untersuchung organischen Fluors in wässrigen Umweltproben 19

2.2 Einsatz der validierten AOF-Bestimmung zur Ergänzung der PFAS-Einzelstoffanalytik mittels LC-MS/MS 19

2.3 Untersuchung des AOF-Vorkommens in der aquatischen Umwelt 20

2.4 Prüfung der Eignung des CIC-Verfahrens für die zusätzliche Bestimmung von organisch gebundenem Chlor, Brom und Iod 20

3 Material und Methoden 22

3.1 AOF-Analytik 22

3.1.1 Grundlagen der Verbrennungs-Ionen-Chromatographie (CIC) ... 22
3.1.2 Reagenzien ... 23
3.1.3 Geräte und Arbeitsbedingungen ... 25
3.1.3.1 Anreicherung ... 25
3.1.3.2 CIC-System ... 26
3.1.4 Probenvorbereitung und Durchführung der CIC-Messung ... 28
3.2 Ergänzende Analytik ... 29
3.2.1 Bestimmung der PFAS Einzelsubstanzen ... 29
3.2.2 Bestimmung des Fluorids ... 32
3.2.3 TOP-Assay (PFAS-Bestimmung nach Oxidation von Präkursoren) ... 33
3.2.4 Bestimmung des AOX nach DIN 9562 (2005) ... 34
3.3 Auswahl der Feldproben für diese Studie ... 34

4 Ergebnisse ... 36
4.1 Optimierung und Validierung ... 36
4.1.1 Etablierung des AOF-Verfahrens ... 36
4.1.1.1 Auswahl einer geeigneten Aktivkohle (AK) für das AOF-Verfahren ... 36
4.1.1.2 Varianten der Probenvorbereitung ... 39
4.1.2 Validierungskenndaten des AOF-Verfahrens ... 42
4.1.2.1 IC-Kalibrierung und Linearität der Kalibrierfunktion für die AOF-Bestimmung ... 43
4.1.2.2 Nachweis- und Bestimmungsgrenze ... 45
4.1.2.3 Messunsicherheit ... 45
4.1.2.4 Interne Qualitätssicherung ... 46
4.1.2.5 Externe Qualitätssicherung ... 46
4.1.2.6 WF fluororganischer Verbindungen ... 47
4.1.2.6.1 WF ausgewählter Substanzen in Wasser ... 47
4.1.2.6.2 WF ausgewählter Substanzen in wässrigen Umweltproben ... 49
4.1.3 Untersuchung möglicher Störungen des AOF-Verfahrens ... 49
4.1.3.1 Anorganisches Chlor ... 49
4.1.3.2 Anorganisches Fluor ... 50
4.1.4 Vergleichsuntersuchungen mit anderen Laboren ... 52
4.2 Vergleich der AOF- und LC-MS/MS-Ergebnisse von PFAS ... 54

4.2.1 Vergleich der AOF- und PFAS-Befunde in wässrigen Umweltmatrizes 55
4.2.1.1 PFAS-belastete Oberflächenwasserproben aus Nordhessen 55
4.2.1.2 Oberflächenwasserproben aus Südhessen 58
4.2.1.3 Belastete Grundwasserproben – PFAS-Überwachung nach einem Brandfall 59
4.2.2 Industrieabwasserproben 61
4.2.3 Untersuchung des AOF und F-PFAS in Feuerlöschmitteln 62
4.3 AOF in wässrigen Umweltproben 64
4.3.1 Fließgewässer 65
4.3.2 Abwasserproben aus Kommunalkläranlagen 66
4.3.3 Industrieabwasserproben in Hessen 68
4.3.4 Grundwasser 68
4.4 Effekt der Abwasserreinigung auf den AOF-Gehalt 69
4.4.1 Kommunalabwasser – Hauptklärwerk einer hessischen Großstadt 69
4.4.2 Deponiesickerwasseranlage Aßlar-Bechlingen 73
4.5 Weitere mögliche Anwendungen des CIC-Verfahrens 75
4.5.1 Erweiterung des CIC-Verfahrens auf die Bestimmung weiterer organischer Halogen-Verbindungen (AOCl, AOBr, AOI) 76
4.5.2 Anwendung der CIC zur Bestimmung von AOX 76
4.5.3 CIC-Bestimmung von Proben eines Ringversuches für AOX 77

5 Diskussion der Ergebnisse 79
5.1 Optimierung und Validierung des AOF-Verfahrens 79
5.1.1 Auswahl des Adsorbens 79
5.1.2 Probenvorbereitung – Säulenmethode vs. Schüttelmethode 79
5.1.3 Störungen der AOF-Messungen durch den Chlorid- oder Fluorid-Gehalt wässriger Umweltproben 80
5.1.4 WF von fluororganischen Verbindungen mittels CIC 81
5.1.5 Vergleichsuntersuchungen mit anderen Laboren 82
5.1.6 Vorteile des in dieser Arbeit entwickelten AOF-Verfahrens 83
5.2 AOF- vs. F-PFAS-Ergebnisse wässriger Umweltproben 85
5.2.1 Oberflächenwasserproben mit PFAS-Belastung 85
5.2.2 Untersuchung von Fließgewässern in Südhessen 85

5.2.3 Belastete Grundwasserproben nach Brandfall 87
5.2.4 Industrieabwasserproben 87
5.2.5 Feuerlöschmittel 88
5.3 Potenzielle Ursachen für den „Gap“ zwischen den AOF- und LC-MS/MS-Ergebnissen 88
5.3.1 Einfluss der Vorbereitung und Bearbeitung der Proben auf die Messergebnisse 89
5.3.1.1 CIC-AOF- vs. LC-MS/MS-Verfahren 89
5.3.1.2 Filtrierung der Proben 90
5.3.1.3 Erfassung von Stoffen als AOF, die bei der Probenvorbereitung für die LC-MS/MS (SPE) nicht zurückgehalten werden 90
5.3.2 Erfassung von mittels LC-MS/MS nicht detektierten Stoffen in der CIC 91
5.3.3 Erhöhung der AOF-Messwerte durch anorganisches Fluor 92
5.4 AOF-Befunde in Fließgewässern, Abwasser und Grundwasser 93
5.4.1 AOF in Oberflächenwasser 93
5.4.2 AOF in Abwasser 93
5.4.3 AOF im Grundwasser 95
5.5 Effekt der Abwasserreinigung auf den AOF-Gehalt 95
5.5.1 Kommunalkläranlage 95
5.5.2 Deponiesickerwasseranlage 96
5.6 Anwendung des CIC-Verfahrens für die Bestimmung des AOX 97

6 Fazit 99

7 Literaturverzeichnis 101

8 Veröffentlichungen 112

9 Anhang 114

Abkürzungsverzeichnis

6:2 FTS	6:2-Fluortelomer-Sulfonsäure/H4PFOS
AK	Aktivkohle
AOBr	Adsorbierbares organisch gebundenes Brom
AOCl	Adsorbierbares organisch gebundenes Chlor
AOF	Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor
AOI	Adsorbierbares organisch gebundenes Iod
AOX	Adsorbierbare organisch gebundene Halogene
CIC	Combustion Ion Chromatography
DIN	Deutsches Institut für Normung
EN	Europäische Norm
FOSA	Perfluor-1-Octansulfonamid
F-PFAS	Summe des Fluorgehaltes der individuellen PFAS
HFPO-DA	2,3,3,3-Tetrafluor-2-(1,1,2,2,3,3,3-Heptafluorpropoxy)-Propionsäure
HLNUG	Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie
IC	Ionenchromatographie
ISO	International Organization for Standardization
LANUV	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen
LC-MS/MS	Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry
LHL	Landesbetrieb Hessisches Landeslabor
PFAS	Perfluorierte Alkylsubstanzen
PFBA	Perfluorbutansäure
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure
PFCA	Perfluoroalkylcarbonsäuren
PFDA	Perfluordecansäure

PFDoDA	Perfluordodecansäure
PFHpA	Perfluorheptansäure
PFHpS	Perfluorheptansulfonsäure
PFHxA	Perfluorhexansäure
PFHxS	Perfluorhexansulfonsäure
PFNA	Perfluornonansäure
PFOA	Perfluoroctansäure
PFOS	Perfluoroctansulfonsäure
PFPeA	Perfluorpentansäure
PFSA	Perfluoralkansulfonsäure
PFTeDA	Perfluortetradecansäure
PFTrDA	Perfluortridecansäure
PFUnDA	Perfluorundecansäure
SGS-IF	SGS-Institut Fresenius
SPE	Solid Phase Extraction
TOP	Total Oxidisable Precursor
UV	Ultraviolett
WF	Wiederfindung

Abbildungsverzeichnis

Seite

Abbildung 1-1. Verteilung des Fluorgehaltes einer Umweltprobe 2

Abbildung 1-2. Schematische Darstellung der Verbreitungswege per- und polyfluorierter Alkylsubstanzen (PFAS)..... 7

Abbildung 1-3. Meilensteine der fluorierten Arzneimittel 15

Abbildung 3-1. Schematische Darstellung der Verbrennungs-Ionen-Chromatographie (CIC) zur Bestimmung von adsorbierbarem organischem gebundenem Fluor (AOF)..... 23

Abbildung 3-2. Anreicherungsgerät AutoAD-SPE, Aktivkohle-(AK)-Säulen und Probeschiff 26

Abbildung 3-3. Verbrennungs-Ionen-Chromatographie-(CIC)-System..... 26

Abbildung 3-4. Schema der chemischen Oxidation der Präkursoren..... 33

Abbildung 4-1. Einfluss der Aktivkohle (AK) auf die Wiederfindung (WF) von Standardsubstanzen 39

Abbildung 4-2. Vergleich der Varianten der Probenvorbereitung 40

Abbildung 4-3. Beispiel eines Chromatogramms der Kalibrierung zur Bestimmung von Fluorid, Chlorid und Bromid mittels Ionenchromatographie (IC) 44

Abbildung 4-4. Beispiel eines Chromatogramms der Kalibrierung zur Bestimmung des Iodids mittels Ionenchromatographie (IC).. 44

Abbildung 4-5. AOF-Beitrag durch anorganisches Fluor..... 50

Abbildung 4-6. Wiederfindung (WF) von AOF-Standards mit steigenden Konzentrationen anorganischen Fluorids..... 51

Abbildung 4-7. Messstellen zur Analyse des AOF- und PFAS-Vorkommens in Südhessen 58

Abbildung 4-8. AOF- und F-PFAS-Werte in mit PFAS verunreinigtem Grundwasser..... 60

Abbildung 4-9. AOF- und F-PFAS-Konzentrationen des Ablaufs einer Industrieabwasserkläranlage 62

Abbildung 4-10. Messstellen an sieben repräsentativen hessischen Fließgewässern..... 65

Abbildung 4-11. AOF-Befunde in sieben hessischen Hauptfließgewässern ... 66

Abbildung 4-12. AOF-Konzentrationen in Grundwasserproben mit AOF-Befunden oberhalb der BG (n = 37) ... 69

Abbildung 4-13. Schema der Kommunalkläranlage der Entsorgungsbetriebe einer hessischen Großstadt ... 70

Abbildung 4-14. AOF-Werte der 24-Stunden-Mischproben in einer hessischen Großstadt ... 71

Abbildung 4-15. Tägliche AOF-Werte in 24 Stunden-Mischproben in einer hessischen Großstadt ... 72

Abbildung 4-16. Schema der Deponiesickerwasseranlage der Deponie Aßlar-Bechlingen, Lahn-Dill-Kreis (modifiziert nach Gellrich, 2014) ... 74

Abbildung 4-17. AOX-Werte und Verbrennungs-Ionen-Chromatographie-(CIC)-AOX-Werte in Oberflächenwasserproben (n = 26) ... 77

Abbildung 5-1. Vergleich der AOF-Ergebnisse verschiedener Labore ... 83

Tabellenverzeichnis

Seite

Tabelle 1-1. Hierarchische Klassifikation der umweltrelevanten per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) 4

Tabelle 1-2. Schematische Darstellung der Struktur der Perfluoralkan-sulfonsäuren (PFSA) und Perfluoralkylcarbonsäuren (PFCA) – Beispiele von kurz- und langkettigen per- und poly-fluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)..... 5

Tabelle 1-3. Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) der ersten Priorität für die Ableitung von Geringfügigkeitsschwellen-(GFS)-Werten in Grundwasser..... 12

Tabelle 3-1. Verwendete organische fluorierte Standards..... 24

Tabelle 3-2. Einstellungen für die Verbrennung und die Absorption des organischen Fluors (AOF-Verfahren) 27

Tabelle 3-3. Einstellung des Ionen-Chromatographie-(IC)-Systems 27

Tabelle 3-4. Untersuchte PFAS-Einzelsubstanzen in den Laboren LHL, LANUV und SGS-IF 31

Tabelle 3-5. Untersuchte PFAS-Einzelsubstanzen im Labor der Hochschule Fresenius..... 32

Tabelle 4-1. Blindwerte der geprüften Aktivkohle-Adsorbentien..... 37

Tabelle 4-2. Einfluss der Filtration der Proben aus Umweltmatrizes auf die AOF-Bestimmung..... 42

Tabelle 4-3. Pipettierschema für die Herstellung der Fluorid-Kalibrierstandards zur Auswertung der AOF-Analysen 43

Tabelle 4-4. Validierungskenndaten des optimierten AOF-Verfahrens 46

Tabelle 4-5. Wiederfindung (%) der organischen fluorierten Substanzen (AOF) in Wasser 48

Tabelle 4-6. AOF-Wiederfindung (WF) von Perfluorbutansulfonsäure (PFBS) und 4-Fluorbenzoesäure (4-FBS) in realen Matrizes.... 49

Tabelle 4-7. AOF-Vergleichsmessungen 53

Tabelle 4-8. AOF- und F-PFAS-Befunde verunreinigter Oberflächenwasserproben in Nordhessen 56

Tabelle 4-9. F-PFAS-Werte, AOF-Werte und AOF-Werte der Effluate der Solid Phase Extraction (SPE) in Oberflächenwasserproben 57

Tabelle 4-10. Befunde von AOF und F-PFAS in südhessischen Fließgewässern 59

Tabelle 4-11. Vergleich der AOF- vs. F-PFAS-Ergebnisse vor und nach dem TOP-Assay 64

Tabelle 4-12. Größenklassen der beprobten Kläranlagen nach Einwohnerzahl 67

Tabelle 4-13. AOF in Abwasserproben von Kommunalkläranlagen der Klassen 1 bis 5 67

Tabelle 4-14. AOF in Deponiesickerwasseranlage der Deponie Aßlar-Bechlingen, Lahn-Dill-Kreis 75

Tabelle 4-15. CIC-AOX-Befunde von neun Proben eines Ringversuchs 78

Tabelle 5-1. Mittelwerte der PFAS-Konzentrationen an verschiedenen Entnahmepunkten der Abwasserreinigungsanlage der Deponie Aßlar-Bechlingen, Lahn-Dill-Kreis (Modifiziert nach Gellrich, 2014) 97

Tabelle 9-1. AOF- und F-PFAS-Befunde in südhessischen Fließgewässern 114

Tabelle 9-2. PFAS-Befunde belasteter Grundwasserproben nach Brandfall (Ergebnisse der Labore HSF und LANUV) 115

Tabelle 9-3. PFAS- Befunde in belasteten Grundwasserproben nach Brandfall. Zusätzliche nachgewiesene PFAS (Labor HSF) 116

Tabelle 9-4. F-PFAS in Feuerlöschmitteln – Befunde vor und nach Oxidation (TOP-Assay) 117

Tabelle 9-5. AOF-Befunde von hessischen Fließgewässern zwischen 2015–2017 118

Tabelle 9-6. Einzelne AOF- Befunde hessischer Kommunalkläranlagen 119

Tabelle 9-7. AOF- Befunde hessischer Industrie-Kläranlagen 120

Tabelle 9-8. AOF- Befunde des Hauptklärwerks einer hessischen Großstadt. 120

Tabelle 9-9. AOF- Befunde der Deponiesickerwasseranlage Aßlar 121

Tabelle 9-10. Verbrennungs-Ionen-Chromatographie-(CIC)-AOX- und AOX-Befunde 122

Zusammenfassung

Aufgrund ihrer toxischen Eigenschaften und ihres Biomagnifikationspotenzials werden per- und polyfluorierte Alkylverbindungen (PFAS) in Umweltproben mittels Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry (LC-MS/MS) untersucht. Zahlreiche ökologische und epidemiologische Studien belegen eine ubiquitäre Verteilung der PFAS. Die Aussagekraft dieser Studien ist aber eingeschränkt, da es nicht möglich ist, die mehr als 4700 bislang registrierten und kommerzialisierten PFAS-Verbindungen einzeln zu bestimmen.

In der vorliegenden Dissertation wurde ein Verfahren zur Bestimmung von adsorbierbarem organisch gebundenem Fluor (AOF) mittels Verbrennungs-Ionen-Chromatographie (engl. Combustion Ion Chromatography, CIC) auf der Grundlage des genormten Verfahrens DIN EN ISO 9562 für adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX) entwickelt. Das Ziel dabei war, einen schnellen, vergleichsweise wenig aufwendigen und vollautomatisierten Screeningtest zur Ergänzung der LC-MS/MS-Einzelstoffanalytik für wässrige Umweltmatrizes zu etablieren.

Bei der CIC werden organische Halogenverbindungen nach Adsorption an Aktivkohle bei 1000 °C im Sauerstoffstrom verbrannt. Die gebildeten Halogenide werden in Wasser absorbiert und mittels Ionen-Chromatographie (IC) bestimmt. Zur Optimierung des AOF-CIC-Verfahrens wurden verschiedene Materialien und Arbeitsbedingungen geprüft. Die Methode wurde im Konzentrationsbereich von 2–500 µg/L AOF validiert. Anorganisches Fluorid ab Konzentrationen von 0,2 mg/L wurde als mögliche Störung für die AOF-Messwerte identifiziert.

Weiter wurden Umweltproben parallel mittels LC-MS/MS (einzelne PFAS) und mittels CIC (AOF) analysiert. Für den Vergleich der Daten wurden die LC-MS/MS-Messwerte als Summe des Fluorgehaltes der individuellen PFAS (F-PFAS) addiert. Bei Oberflächen- und Grundwasserproben sowie Abwasserproben der chemischen Industrie mit F-PFAS-Konzentrationen im Bereich von µg/L (0,1 µg/L bis 127 µg/L) lagen die F-PFAS- und AOF-Werte in der gleichen Größenordnung; die F-PFAS-Werte deckten im Durchschnitt bis zu 60 % der AOF-Befunde ab. Bei Matrizes mit F-PFAS-Konzentrationen im Spurenbereich (ng/L)

wurden AOF-Werte < 10 µg/L gemessen, die jeweiligen Werte lagen aber immer höher als die der F-PFAS-Messung.

In der Regel wurden höhere AOF-Werte als F-PFAS Konzentrationen nachgewiesen. Zur Analyse der Ursachen dieses „Gaps“ wurden verschiedene Hypothesen geprüft. Bis zu 100 % vom AOF abweichende F-PFAS-Werte können auf die unterschiedlichen Probenvorbereitung und Anreicherung der Proben (Adsorption bzw. Solid Phase Extraction (SPE, LC-MS/MS)) zurückgeführt werden. Beiträge durch das Vorhandensein von anorganischen Fluoriden zu den beobachteten höheren AOF-Konzentrationen wurden für die untersuchten Matrizes ausgeschlossen. Das AOF-Verfahren erfasst PFAS, die mit der LC-MS/MS nicht untersucht werden, und weitere adsorbierbare organische Fluorverbindungen (non-PFAS). In dieser Arbeit wurden Natrium-Perfluor-1-Propansulfonat (PFPrS), Natrium-Perfluor-1-Pentansulfonat (PFPS), 2,3,3,3-Tetrafluoro-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluorpropoxy)-Propionsäure (HFPO-DA), Perfluor-1-Butansulfonylfluorid (PBSF), Perfluor-1-Octansulfonylfluorid (POSF), 4-Fluorbenzoesäure sowie kommerzielle Feuerlöschmittelprodukte mit Wiederfindungen von 16–121 % bestimmt. Die große Anzahl weltweit verbreiteter PFAS, Präkursoren und fluororganischer Substanzen, die mit der LC-MS/MS nicht untersucht werden, sind nach den Resultaten der vorliegenden Arbeit die Hauptursache für Unterschiede zwischen den AOF- und den F-PFAS-Werten.

Zur Abschätzung des AOF-Gehaltes in wässrigen Umweltmatrizes ohne bekannte PFAS-Belastung wurden Proben aus Fließgewässern (n = 74), Abwasser (n = 116) und Grundwasser (n = 86) analysiert. Die AOF-Werte der Proben lagen im niedrigen µg/L-Bereich (meist < 10 µg/L). Die AOF-Werte der Oberflächengewässer waren höher als die AOF-Konzentrationen der Abflüsse der Kommunalkläranlagen. Dagegen zeigten Abwasserproben einer chemischen Industrieanlage über ein Jahr hinweg AOF-Konzentrationen bis 555 µg/L. Damit können Industriekläranlagen möglicherweise eine wesentliche Quelle für AOF darstellen.

Der Effekt der Abwasserreinigung auf den AOF-Gehalt wurde in einer Kommunalkläranlage und einer Deponiesickerwasserkläranlage geprüft. Die Reduktion

der AOF-Belastung betrug in der Kommunalkläranlage 96 % und in der Deponiesickerwasserkläranlage 43 %, bedingt durch unterschiedliche Reinigungsstufen und Reinigungstechnologien in den entsprechenden Anlagen.

Das entwickelte CIC-Verfahren ermöglicht es, simultan zur AOF-Messung auch organische Chlor-, Brom- und Iod-Verbindungen zu bestimmen. Damit ist mit einer einzelnen analytischen Bestimmung auch eine elementspezifische Bewertung der Belastung mit organischen Chlor-, Brom- und Iod-Verbindungen der Umweltmatrizes möglich, sowie die Berechnung des Summenparameters CIC-AOX.

Die vorliegende Arbeit belegt, dass die Bestimmung des Summenparameters AOF eine schnelle, kostengünstige und vollautomatisierte Screeningmethode für PFAS-haltige Matrizes bereits im niedrigen µg/L-Bereich darstellt. Die CIC-Methode ermöglicht einen zuverlässigen und aussagekräftigen „ersten summarischen Blick“ auf die PFAS-Belastung wässriger Umweltmatrizes. Sie ermöglicht damit eine optimierte Planung von Studien zur Gewässerverunreinigung, z. B. hinsichtlich der Auswahl der Probenahmestellen und der Begrenzung der Untersuchungsgebiete für die aufwändigere LC-MS/MS-Analytik.

Summary

Due to their toxicity and biomagnification potential per- and polyfluorinated alkyl substances (PFAS) have been studied in environmental samples using Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry (LC-MS/MS). A number of ecological and epidemiological studies have shown a ubiquitous distribution of PFAS. The significance of these studies is, however, limited due to the fact that it is not possible to individually identify the more than 4700 PFAS compounds that have to date been registered and put into commercial use.

This dissertation presents a procedure for the detection of adsorbed organically bound fluorine (AOF) by means of combustion ion chromatography (CIC) based on the standardized technique DIN EN ISO 9562 that was developed to detect adsorbed organically bound halogens (AOX). The aim was the establishment of a rapid, comparatively uncomplicated and fully automated screening test to complement LC-MS/MS single-substance analysis for aqueous environmental matrices.

In the CIC method organic halogen molecules are combusted at 1000 °C in a stream of oxygen after adsorption on activated carbon. The halides formed are then absorbed into water and determined by means of ion chromatography (IC). Various materials and working conditions were tested to optimize the AOF-CIC procedure. The methods were validated for a concentration range of 2–500 µg/L AOF. Inorganic fluoride at concentrations above 0.2 mg/L was identified as a potential interference factor for the AOF measurements.

Additionally, environmental samples underwent parallel analysis by LC-MS/MS (individual PFAS) and CIC (AOF). For the sake of data comparison the LC-MS/MS values were calculated as the sum of the fluorine content of the individual PFAS (F-PFAS). For surface and ground water samples as well as for effluent samples from chemical industries with F-PFAS concentrations in the range of µg/L (0.1 µg/L to 127 µg/L) the F-PFAS and AOF values were of the same order of magnitude. On an average, the F-PFAS values agreed with the AOF values to 60%. For matrices with only trace concentrations of F-PFAS (ng/L) AOF values

< 10 µg/L were generally measured whereby the respective values were always higher than the F-PFAS measurements.

In general, AOF values were higher than F-PFAS concentrations. Various hypotheses were tested to determine the reason for this deviation. Divergence as great as 100% between AOF and F-PFAS results may be explained by different sample preparation and enrichment techniques (adsorption or solid-phase extraction (SPE, LC-MS/MS)) or as a result of non-identifiable PFAS in SPE in contrast to CIC. The presence of inorganic fluorides as a contributing factor to the higher AOF concentrations was ruled out for the matrices examined. The AOF procedure covers PFAS that are not analyzed by LC-MS/MS as well as other non-PFAS adsorbable organic fluorine compounds. In the present study the following substance were identified: sodium pefluoro-1-propanesulfonate (PFPS), 2,3,3,3-tetrafluoro-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropoxy)-propionic acid (HFPO-DA), perfluoro-1-butanesulfonyl fluoride (PBSF), perfluoro-1-octanesulfonyl fluoride (POSF), 4-fluorobenzoic acid as well as commercial fire extinguishing agents with recovery rates of 16–121%. The results of this survey indicate that the large number of ubiquitously distributed PFAS, precursors and fluoroorganic substances that are not studied by LC-MS/MS are the primary cause of the disparities between the AOF and F-PFAS values.

Samples from natural watercourses, (n=74), sewage (n=116) and groundwater (n=86) were analyzed in order to estimate the AOF concentration in aqueous environmental matrices. The AOF values of the samples were in the low µg/L range (mostly < 10 µg/L). The AOF values of the surface water samples were higher than the AOF concentrations in the final effluent of communal sewage treatment plants. In contrast, effluent samples from a chemical industrial plant were found to have AOF concentrations of up to 555 µg/L throughout a year's time. Industrial sewage treatment plants may therefore represent a substantial source of AOF.

The effect of sewage treatment on the AOF concentration was tested in a communal sewage treatment plant and a landfill leachate treatment plant. AOF contamination was reduced by 96% in the communal plant and by 43% in the landfill leachate plant as a result of the divers treatment stages and technologies used in these respective treatment plants.

The CIC method developed here is capable of identifying organic chlorine, bromine and iodine compounds simultaneously with AOF determinations. With a single analytical determination it is, therefore, also possible to evaluate contamination with organic chlorine, bromine and iodine compounds in environmental matrices, as well as to calculate the sum parameter CIC-AOX.

This work demonstrates that determination of the sum parameter AOF represents a rapid, cost-effective and fully automated screening method for PFAS-contaminated matrices in µg/L range. The CIC method makes possible a reliable and meaningful "first summary view" of the PFAS contamination of aqueous environmental matrices, facilitating an optimized planning of studies on water contamination. This applies, for example, to the selection of sampling locations and limitation of the investigated area for the more elaborate LC-MS/MS analysis.

1 Einleitung

1.1 Verbreitung von organisch gebundenem Fluor in der Umwelt

Das Element Fluor kommt in der wässrigen Umwelt in organischen und anorganischen Verbindungen vor. Zu den natürlich auftretenden anorganischen Fluoriden gehören Fluorit (CaF_2), Fluorapatit ($Ca_5(PO_4)_3F$) und Kryolith (Na_3AlF_6). Weiter sind Fluoride Bestandteil des Kristallgitters von Silikaten und Halogeniden. Der Eintrag aus anthropogenen Quellen wie der Industrie ist im Vergleich zu den geogenen Einträgen aus der Hydrosphäre durch Verwitterungslösung und vulkanischer Tätigkeit gering. Die Fluorid-Konzentration von Grund- und Oberflächenwässern hängt von der geologischen Umgebung ab. Für Flüsse in Mittel- und Westeuropa wurden Konzentrationen < 0,5 mg/L gemessen. Meist schwanken Fluorid-Konzentrationen der Fließgewässer zwischen 0,05 mg/L und 0,1 mg/L (Schneider et al., 2003).

Organische Fluorverbindungen werden nahezu ausschließlich über anthropogene Aktivitäten in der Umwelt verteilt. Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) sowie fluorierte Pflanzenschutzmittel und Arzneimittel werden zunehmend häufiger in Gewässern, Böden und Lebewesen nachgewiesen. Aufgrund der Einführung immer neuer Produkte in den kommerziellen Markt (Müller et al., 2007; Jeschke, 2017; OECD, 2018), ist die individuelle Erfassung der Vielfalt fluorierter Chemikalien in Umweltproben eine Herausforderung für die analytische Chemie. Die Bestimmung organischer Fluorverbindungen als Summenparameter bzw. als Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor (AOF) (Wagner et al., 2013; Willach et al., 2016; von Abercron et al., 2019), extrahierbares organisch gebundenes Fluor (Miyake et al., 2007a; Metzger et al., 2019) oder gesamtes Fluor (Miyake et al., 2007a) ermöglicht eine erste Quantifizierung dieser Substanzen in Umweltmatrizes. Abbildung 1-1 zeigt die Verteilung des Fluorgehaltes in einer Umweltprobe.

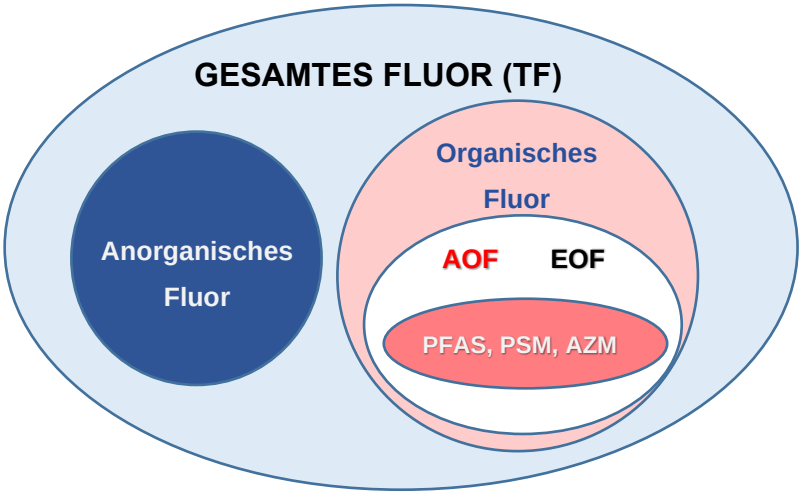


Abbildung 1-1. Verteilung des Fluorgehaltes einer Umweltprobe

TF: gesamtes Fluor, AOF: Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor, EOF: extrahierbares organisch gebundenes Fluor, PFAS: per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen, PSM: Pflanzenschutzmittel, AZM: Arzneimittel.

1.2 Organisch gebundenes Fluor in der Umwelt

1.2.1 Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

PFAS werden seit den letzten Jahrzehnten aufgrund ihres Biomagnifikationspotenzials und ihrer teilweise toxischen Eigenschaften in Umweltmatrizes untersucht (Stahl et al., 2011). Auf dem internationalen Markt sind nach jetzigem Kenntnisstand mehr als 4700 mit einer Chemical Abstracts Service (CAS) Nummer registrierte PFAS erhältlich (OECD, 2018). Dabei gibt es per- und polyfluorierte PFAS.

Perfluorierte Chemikalien sind organische Verbindungen, bei denen alle Wasserstoffatome durch Fluor ersetzt wurden. Bei Substitution nur eines Teils der Wasserstoffatome durch Fluor spricht man von polyfluorierten organischen Verbindungen.

Viele PFAS bestehen aus einer hydrophoben poly- oder perfluorierten Kohlenstoffkette und einem hydrophilen Kopf (z. B. einer Sulfonat- oder Carboxylatgruppe). Aus diesem amphiphilen Charakter fungieren diese Substanzen als hervorragende Tenside. Sie weisen Wasser, Öle, Fette und andere unpolare Verbindungen sowie

Schmutzpartikel ab. Aber nicht alle PFAS weisen tensidische Eigenschaften auf (Held, 2015).

Durch die extrem starke Kohlenstoff-Fluor-Bindung (450 kJ/mol) sind die PFAS thermisch, chemisch, photolytisch (UV-Strahlung) und biologisch äußerst stabil. Aufgrund dieser Eigenschaften werden PFAS in unterschiedlichen Bereichen (z. B. Brandlöschung, Brandschutz, galvanische Betriebe, Bergbau, Textil-, Fotopapier-, Halbleiter-, Öl- und chemische Industrie) eingesetzt. Weiter werden PFAS bei der Lack- und Farbherstellung, bei der Herstellung und Lagerung von luftfahrtspezifischen Hydraulikflüssigkeiten sowie in Reinigungsmitteln und Kosmetikartikeln verwendet (Buck et al., 2011; Held, 2015). Außerdem werden fluorierte organische Verbindungen als Pharmaka und Pestizide eingesetzt (s. 1.2.2).

Fluorhaltige Schaumlöschmittel werden vorrangig zur Brandbekämpfung von brennbaren Flüssigkeiten wie Treibstoffen und schmelzenden Feststoffen eingesetzt. Bei den sogenannten wasserfilmbildenden Schaummitteln (AFFF = Aqueous Film Forming Foam) richten sich diese Fluortenside mit ihren polaren Gruppen gegen die Oberfläche des Wassers und mit der perfluorierten Kohlenstoffkette zur Luft hin aus. Dadurch entsteht auf der Oberfläche der brennbaren Flüssigkeit ein Film, der den Brand luftdicht abschließt. Zudem wird verhindert, dass die brennbare Flüssigkeit weiter ausgast. Dadurch kann ein rascherer Löscherfolg erzielt werden, und die Gefahr einer Rückzündung wird minimiert (Held, et. al, 2015).

Zur Kategorisierung der großen Anzahl der PFAS hat sich die von Buck et al. (2011) entwickelte Klassifikation weltweit etabliert; in Tabelle 1-1. sind die wichtigsten Vertreter zusammengefasst.

Tabelle 1-1. Hierarchische Klassifikation der umweltrelevanten per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) (modifiziert nach Buck et al., 2011)

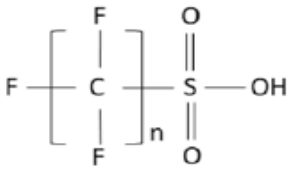
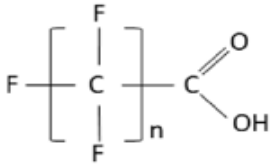
Per- und Polyfluoroalkylsubstanzen (PFAS)	
Non-Polymere	**Polymere**

Perfluoralkylsubstanzen
– Perfluoralkylsäuren (PFAA)
  – Perfluoralkylcarbonsäuren (PFCA)
  – Perfluoralkansulfonsäuren (PFSA)
  – Perfluoralkansulfinsäuren (PFSIA)
  – Perfluoralkylphosphonsäuren (PFPA)
  – Perfluoralkylphosphinsäuren (PFPIA)
– Perfluoralkansulfonylfluoride (PFASF)
– Perfluoralkansulfonamide (FASA)
– Perfluoralkanoylfluoride (PAF)
– Perfluoralkyliodide (PFAI)
– Perfluoralkylaldehide (PFAL)
	Fluorpolymere
	– Kohlenstoffketten mit gebundenen F-Atomen
	
	Perfluorpolyether
	– Etherpolymere mit gebundenen F-Atomen

Polyfluoralkylsubstanzen – Perfluoralkansulfonamid-Derivate – Fluortelomeralkohole (n:2 FTOH), – Polyfluoralkylphosphorsäureester (PAP) – Fluorotelomer carboxylsäuren (n:2 FTCA) – Fluortelomer ungesättigt carboxylsäuren – (n:2 FTUCA) – Fluorotelomer sulfonsäuren (n:2 FTSA)	**Fluorierte Polymere mit Seitenketten** – Fluorierte Akrylate- und Metakrylatepolymere – Fluorierte Urethanpolymere – Fluorierte Oxethanpolymere

PFAS werden in kurz- (< 6 Kohlenstoffatome) und langkettige (≥ 6 – 7 Kohlenstoffatome) PFAS eingeteilt (Brendel et al., 2018). Die Struktur der Perfluoralkansulfonsäuren (PFSA) und der Perfluoralkylcarbonsäuren (PFCA), sowie entsprechende Beispiele sind in Tabelle 1-2. dargestellt.

Tabelle 1-2. Schematische Darstellung der Struktur der Perfluoralkansulfonsäuren (PFSA) und Perfluoralkylcarbonsäuren (PFCA) – Beispiele von kurz- und langkettigen per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) (modifiziert nach Brendel et al., 2018)

Perfluoralkansulfonsäure (PFSA) Kurzkettige: n < 6 Langkettige: n ≥ 6 Beispiel: PFBS (n=4), PFOS (n=8)	
Perfluoralkylcarbonsäure (PFCA) Kurzkettige: n < 7 Langkettige: n ≥ 7 Beispiel: PFBA (n=3), PFHxA (n=5), PFOA (n=7)	

PFBS = Perfluorbutansulfonsäure, PFOS = Perfluoroctansulfonsäure, PFBA = Perfluorbutansäure, PFHxA = Perfluorhexansäure, PFOA = Perfluoroctansäure.

Prinzipiell lassen sich PFAS über eine elektrochemische Fluorierung oder Telomerisierung herstellen. Bei der elektrochemischen Fluorierung werden gemischte lineare und verzweigte Isomere der PFAS gebildet, während bei der Telomerisierung nur lineare PFAS produziert werden können (Buck et al., 2011; Knutsen et al., 2018). Bis in die 1990er Jahre waren die USA und Europa die wichtigsten Hersteller von PFAS bzw. für Perfluoroctansäure (PFOA) und Perfluoroctansulfonsäure (PFOS). In den vergangenen Dekaden wurde die Produktion dieser Substanzen aufgrund ihrer Bioakkumulation und ihres Toxizitätspotenzials in den westlichen Ländern und in Japan zurückgefahren und die Verwendung von Ersatzsubstanzen (z. B. kurzkettige PFAS, PFAS-Präkursoren) gefördert (US-EPA, United States Environmental Protection Agency, 2006). Zeitgleich haben asiatische Länder, insbesondere China und Indien, die Herstellung der langkettigen PFAS übernommen (Wang et al., 2014a).

PFAS-Präkursoren sind Moleküle, die in der Industrie als Ersatz für langkettige PFAS verwendet werden. Der Abbau der Präkursoren durch chemische oder biologische Prozesse führt zur Freisetzung von – verglichen mit den Präkursoren –

kürzeren fluorierten PFAS (z. B. PFOA, PFOS, kurzkettige-PFAS) in die Umwelt. Beispiele für solche Substanzen sind Polyfluoralkylphosphorsäureester (PAP), Fluortelomersulfonsäuren (FTSA) (Chen, et al, 2019), Fluortelomersulfonamidealkylbetaine (FTAB), Fluortelomersulfonamide (FTSAm) (D´Agostino und Mabury, 2017a), oder Fluoralkylsilane (Bao, et al, 2019).

1.2.1.1 Vorkommen von PFAS in der Umwelt

Verschiedene Autoren haben in aufwändigen Untersuchungen den PFAS-Eintrag in die Umwelt über die Auswertung bekannter Quellen dieser Substanzen bestimmt. Wang et al. (2014a, 2014b) analysierten mögliche Eintragspfade der PFCA (C4–C14) und schätzten die Emissionen zwischen 1951–2015 mit bis zu 21400 Tonnen und zwischen 2016–2030 mit bis zu 6420 Tonnen. Bei ihrer Untersuchung der globalen PFSA-Emissionen zwischen 1958–2015 kalkulierten Boucher et al. (2019) die Werte für Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS) mit 120–1022 Tonnen und für Perfluordekansulfonsäure (PFDS) mit 38–378 Tonnen. Aufgrund fehlender Informationen zur genauen Rezeptur der kommerziellen Produkte und der großen Anzahl nicht-registrierter oder diffuser Quellen ist das Ausmaß der PFAS-Emissionen größtenteils unbekannt (Wang et al., 2017).

PFAS wurden in allen Umweltkompartimenten (Wasser, Boden, Luft) global nachgewiesen. Die stabilen Verbindungen wurden auch in entlegenen Regionen gefunden (Sznajder-Katarzynska et al., 2019).

Zahlreiche Publikationen thematisieren das weltweite Vorkommen von PFAS in wässrigen Matrizes wie Oberflächenwasser (Gebbink et al., 2017; D'Agostino et al., 2017), Grundwasser (Gellrich et al., 2013; von der Trenck et al., 2018) sowie Kommunal- und Industrieabwasser (Houtz und Sedlak, 2012; Dauchy, et. al. 2017; Song et al., 2018; von Abercron et al., 2019). PFAS können aus Wasser in den Boden übergehen oder umgekehrt von festen Matrizes in die wässrige Umwelt versickern. Die Sorption der Substanzen hängt von ihrer Kettenlänge ab. Kurzkettige PFAS (C4–C6) werden schneller aus dem Boden ausgewaschen, während längerkettige

bzw. hydrophobere Moleküle länger zurückgehalten werden (Gellrich, 2014). Landwirtschaftliche Nutzpflanzen wie Mais und Getreide können PFOA und PFOS aus dem Boden aufnehmen (Carry over) (Stahl et al., 2009; 2013; Ghisi et al., 2019).

Globale atmosphärische Konzentrationen der PFAS werden regelmäßig gemessen; zwischen 2009 und 2015 wurde das Vorkommen von Fluortelomeralkoholen (6:2 FTOH, 8:2 FTOH, 10:2 FTOH, N-Ethylperfluoroctansulfonamid (EtFOSA)), PFSA (Perfluorbutansulfonsäure (PFBS), PFHxS, PFOS) und PFCA (Perfluorbutansäure (PFBA), Perfluorpentansäure (PFPeA), Perfluorhexansäure (PFHxA), Perfluorheptansäure (PFHpA), PFOA, Perfluornonansäure (PFNA), Perfluordecansäure (PFDA)) im Bereich von pg/m^3 in urbanen sowie in entlegenen Gebieten (Arktis) nachgewiesen (Rauert et al., 2018). PFAS wurden auch in der antarktischen Atmosphäre und im antarktischen Wasser detektiert (Del Vento et al., 2012). Abbildung 1-2 stellt die Verbreitungswege für PFAS dar.

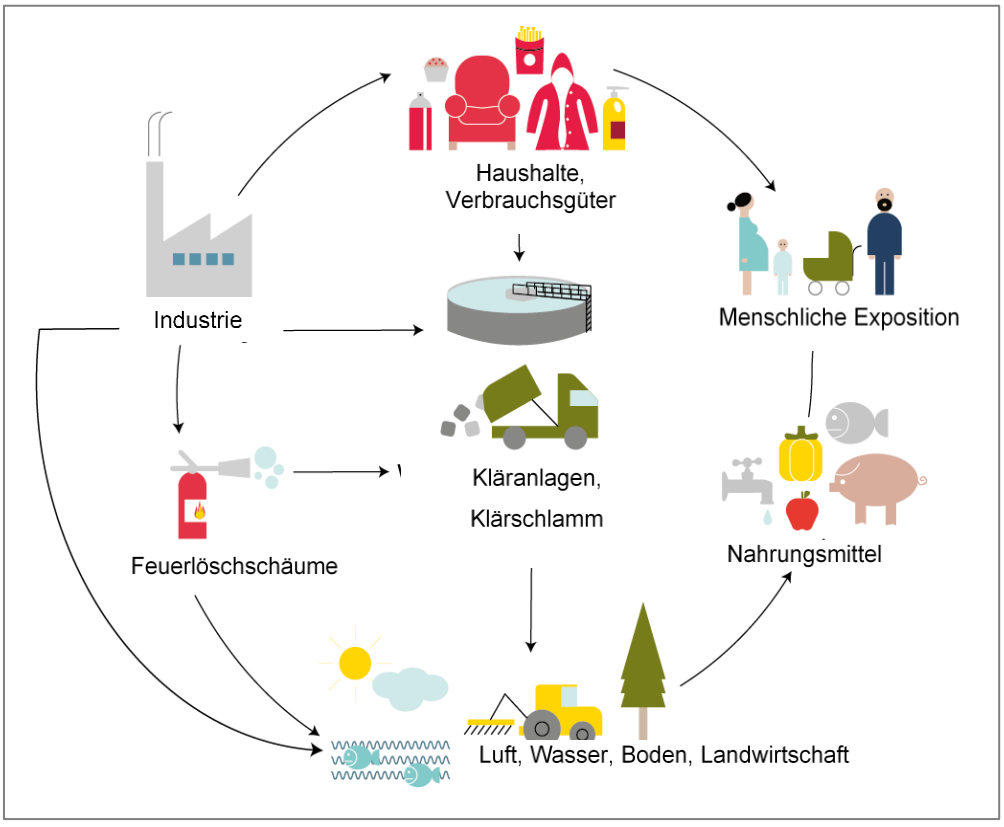


Abbildung 1-2. Schematische Darstellung der Verbreitungswege per- und polyfluorierter Alkylsubstanzen (PFAS) (modifiziert nach EEA (European Environmental Comission), 2019).

Aufgrund mikrobiologischer Abbauprozesse sind PFAS-Präkursoren eine versteckte Quelle für den Eintrag von PFAS in Umweltmatrizes. Hierbei handelt es sich um PFOA, PFOS und kurzkettige PFAS. Murakami et al. (2013) berichteten über die mikrobiologische Umwandlung von Perfluor-1-Octansulfonamid (FOSA) in PFOS im Grundwasser und in Regenwasserabflüssen („Street runoff“). Mejia-Avendaño und Liu (2015) wiesen die aerobe Biotransformation von N-Ethylperfluoroctansulfonamid (EtFOSA) in den Produkten Perfluor-1-Octansulfonamidoessigsäure (FOSAA), FOSA und PFOS in Bodenmatrizes nach. Laut Held und Reinhard (2016) sind die PFAS-Präkursoren in der Regel mikrobiell transformierbar und adsorbieren besser an Boden als die PFAS. Als Endprodukte der Biotransformation entstehen PFCA und PFSA.

1.2.1.2 Exposition des Menschen gegenüber PFAS[1]

Die Exposition der Menschen gegenüber PFAS hängt von verschiedenen Faktoren (z. B. Umwelt, Arbeitsbedingungen, Nahrungsmittel, Trinkwasser, Textilien, Lebensmittelverpackungen) ab (Stahl et al., 2011; Sznajder-Katarzynska et al., 2019; Schrenk et. al., 2020). Im Regelfall werden etwa 10 % der gesamten PFAS-Aufnahme dem Trinkwasser zugeschrieben, die restlichen 90 % werden über die Nahrung und andere mögliche Eintragspfade aufgenommen (von der Trenck, et al., 2018). Die wichtigsten Quellen für die Exposition gegenüber PFAS sind verunreinigtes Wasser sowie Fisch und Fischprodukte, gefolgt von kontaminierten Stäuben in Innenräumen. Der Kontakt mit imprägnierten Textilien wie Teppiche oder Polster ist ein wesentlicher Expositionspfad für kleine Kinder (Dassuncao et al., 2018; Sunderland et al., 2019). Nahrungsmittel-Verpackungen wie „non stick“-Papier sind eine zusätzliche Quelle für die PFAS-Aufnahme (Begley et al., 2008; Schaider et al., 2017).

Die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) hat eine Risikobewertung zu PFAS in Lebensmitteln für die menschliche Gesundheit durchgeführt (Schrenk, et. al., 2020). Im Rahmen dieser Studie wurden 17 PFAS (PFBA, PFPeA,

[1] Ohne fluorierte Pestizide und fluorierte Pharmaka.

PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, Perfluorundecansäure (PFUnDA), Perfluordodecansäure (PFDoDA), Perfluortridecansäure (PFTrDA), Perfluortetradecansäure (PFTeDA), PFBS, PFHxS, Perfluorheptansulfonsäure (PFHpS), PFOS, Perfluordekansulfonsäure (PFDS) und FOSA) ausgewertet. Danach sind PFOA, PFNA, PFHxS und PFOS für ca. 50 % der PFAS-Exposition verantwortlich, gefolgt von PFBA und PFHxA. Letztere haben im menschlichen Körper aber nur kurze biologische Halbwertzeiten. Die Lebensmittelkategorien „Fisch-Fleisch“, „Früchte und Fruchtprodukte“, und „Eier und Eiprodukte“ stellen die ernährungsassoziierten Hauptquellen der Exposition für PFOA, PFNA, PFHxS und PFOS dar. Für PFOA und andere PFAS sind daneben „Gemüse und Gemüseprodukte“ und „Trinkwasser“ wesentliche PFAS-Quellen für den Menschen. Viele der 17 untersuchten PFAS werden im Darmtrakt absorbiert. Die PFAS werden mit dem Blut teilweise zur Leber transportiert und über Urin und Faeces ausgeschieden. Weder PFCA noch PFSA werden von Tieren oder Menschen verstoffwechselt. Präkursoren wie Fluortelomeralkohole (FTOH) und Polyfluoralkylphosphorsäureester (PAP) werden dagegen zu anderen Substanzen (z. B. PFCA) metabolisiert (Schrenk, et. al., 2020). Nach den in der Risikoanalyse ausgewerteten epidemiologischen Studien sind PFOS und PFOA mit Störungen des Immunsystems assoziiert und führen zu einer reduzierten Antikörper-Reaktion bei Impfungen. Weiter wurden erhöhte Cholesterol-Werte nach Exposition gegenüber PFOA, PFOS und PFNA nachgewiesen. Bislang fehlen ausreichende Informationen über eine mögliche Korrelation zwischen PFAS und Asthma/Allergien. Es wurden keine Korrelationen zwischen PFAS-Exposition und Diabetes mellitus, Übergewicht, metabolischem Syndrom oder Fruchtbarkeitstörungen gefunden. Weiter fehlen Nachweise zum karzinogenen Potenzial von PFOS oder PFOA.

Allerdings haben PFOA, PFOS, PFNA und PFDA im Tierversuch und hier bei Forellen die Entwicklung von Lebertumoren gefördert (Benninghoff, et al, 2012). Stahl et. al. (2011) haben Befunde zur Entwicklung von Lebertumoren sowie Leydigzellen- und Brust-Adenomen nach chronischer PFAS-Exposition von Ratten in verschiedenen experimentell-toxikologischen Untersuchungen in einem Review beschrieben, ebenso die Aktivierung von PPARα (Peroxisome proliferator activated

receptor alpha) und die Erzeugung von ROS (reactive oxygen species bzw. reaktiver Sauerstoff-Spezies) nach Exposition gegenüber PFOS und PFOA.

Zarei et. al. (2018) haben kürzlich gezeigt, dass Konzentrationen von PFOS, wie sie in Umweltmatrizes angetroffen werden, eine Erhöhung von ROS-Gehalten sowie Glutathion-Depletion, Lipid-Peroxidation, Schäden an Lysosomen, Mitochondrien und Zelltod in menschlichen Lymphozyten verursachen können.

Für viele PFAS sind Informationen zu den gesundheitlichen Auswirkungen derzeit aber begrenzt (Schrenk, et. al., 2020).

1.2.1.3 Gesetzliche Vorgaben zu PFAS für den Umweltbereich Wasser

Aufgrund der Befunde zur Toxizität von PFOS und PFOA (vgl. 1.2.1.2) wurden nationale und internationale Richtlinien zur Verwendung dieser Verbindungen und Grenzwerte festgelegt.

PFOS, ihre Salze und Perfluoroktansulfonylfluorid wurden 2009 in die Liste der Persistent Organic Pollutants (POPs) der Stockholm Konvention aufgenommen (Annex B). Später wurden auch PFOA, ihre Salze und weitere PFOA-Verbindungen in den Annex A integriert (UNEP/POPs, 2020).

PFOS und PFOA und ihre Salze werden als besonders besorgniserregende Stoffe (engl. Substances of Very High Concern, SVHC) eingestuft und sind im Annex III und XVII der Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) Verordnung aufgelistet. Die Aufnahme in diese Verordnung ermöglicht die Begrenzung oder ein Verbot der Herstellung, des Handels und der Verwendung dieser Stoffe am europäischen Markt (ECHA, 2020).

Oberflächenwasser

Die aktuelle deutsche Oberflächengewässerverordnung (OGewV, 2016) enthält Grenzwerte für PFOS und ihre Derivate. Die zulässigen Jahresdurchschnitt-Umweltqualitätsnorm-(JD-UQN)-Werte für oberirdische Gewässer ohne Übergangsgewässer und für Übergangsgewässer/Küstengewässer betragen 0,00065 µg/L und 0,00013 µg/L. Für beide Gewässerarten wurden zulässige Höchstkonzentration-

Umweltsqualitätsnorm-(ZHK-UQN)-Werte von 36 µg/L und 7,2 µg/L als Gesamtkonzentrationen in der gesamten Wasserprobe festgesetzt. Für Biota in Oberflächengewässern beträgt die Umweltsqualitätsnorm maximal 9,1 µg/kg Nassgewicht.

Abwasser

Im Bereich Abwasserregulierung fehlen Grenzwerte für die Einleitung von PFAS in die Umwelt. Allerdings sollen verschiedene Industriebranchen wie „Leder, Pelzveredelung, Lederfaserstoff“ (AbwV, 2020; Anhang 25) und „Papier, Karton, Pappe“ (AbwV, 2020; Anhang 28) auf den Einsatz von per- oder polyfluorierten Chemikalien oder chemischen Additiven, die PFAS enthalten oder zu deren Entstehung beitragen, verzichten. Ist ein Verzicht nicht möglich, sind die Einsatzmengen zu minimieren und die Einleitung entsprechend den technischen Möglichkeiten zu reduzieren. Als analytische Methode zur Bestimmung des Gehaltes von PFAS ist die DIN 38407-42 (F42) (2011) in der Abwasserverordnung vorgesehen (LC-MS/MS).

Grundwasser

Eine Expertengruppe des Ständigen Ausschusses „Grundwasser und Wasserversorgung“ der LAWA (Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser) hat Geringfügigkeitsschwellen-(GFS)-Werte für PFAS (Einzelverbindungen und ggf. Verbindungsgruppen) im Grundwasser erarbeitet (LAWA, 2017). Dazu wurde auf der Basis der verfügbaren Befunde aus Grundwasseruntersuchungen eine Liste relevanter Einzelverbindungen erstellt. 13 in Grundwasserproben nachweisbare PFAS wurden als erste Priorität eingestuft (Tabelle 1-3). PFAS, die unterhalb der Bestimmungsgrenze des verwendeten analytischen Verfahrens (DIN 38407-42, 2011) blieben, wurden als zweite Priorität klassifiziert.

Für sieben der 13 PFAS mit erster Priorität sind die aktuellen Kenntnisse der human- und ökotoxikologischen Wirkungen zur Ableitung eines Geringfügigkeitsschwellen-(GFS)-Wertes nach den Kriterien der Trinkwasserverordnung (Tabelle 1-3) ausreichend. Für die übrigen Verbindungen fehlen humantoxikologische Daten oder ökotoxikologische Informationen.

Voraussetzung für eine adäquate PFAS-Gruppenbildung sind Kenntnisse zum biologischen Wirkmechanismus der Einzelstoffe. Da diese für viele PFAS noch fehlen, wurde kein Geringfügigkeitsschwellen-(GFS)-Wert für die Stoffgruppe abgeleitet, sondern Werte für die Einzelverbindungen festgelegt (LAWA, 2017; von der Trenck et al., 2018).

Tabelle 1-3. Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) der ersten Priorität für die Ableitung von Geringfügigkeitsschwellen-(GFS)-Werten in Grundwasser (modifiziert von der Trenck et al., 2018)

N°	Name, Abkürzung, CAS Nr.	GFS-Wert (µg/L)
1	Perfluorbutansäure, PFBA (375-22-4)	**10**
2	Perfluorpentansäure, PFPeA (2706-90-3)	**keine Angabe möglich**
3	Perfluorhexansäure, PFHxA (307-24-4)	**6**
4	Perfluorheptansäure, PFHpA (375-85-9)	**keine Angabe möglich**
5	Perfluoroktansäure, PFOA (335-67-1)	**0,1**
6	Perfluornonansäure, PFNA (375-95-1)	**0,06**
7	Perfluordecansäure, PFDA (335-76-2)	**keine Angabe möglich**
8	Perfluorbutansulfonsäure, PFBS (375-73-5)	**6**
9	Perfluorhexansulfonsäure, PFHxS (355-46-4)	**0,1**
10	Perfluorheptansulfonsäure, PFHpS (375-92-8)	**keine Angabe möglich**
11	Perfluoroktansulfonsäure, PFOS (1763-23-1)	**0,1**
12	H4-Polyfluoroctansulfonsäure, H4PFOS (6:2 FTS) (27619-97-2)	**keine Angabe möglich**
13	Perfluor-1- Octansulfonamid, FOSA (754-91-6)	**keine Angabe möglich**

CAS: Chemical Abstracts Service.

1.2.1.4 PFAS-Ersatzverbindungen

Seit fast zwei Dekaden werden Ersatzverbindungen für PFOS, PFOA und ihre Derivate entwickelt. Meist werden kurzkettige PFAS aufgrund ihres geringen Bioakkumulationspotenzials eingesetzt. Diese Verbindungen sind aber vergleichsweise

mobil, polarer als langkettige PFAS und zeigen eine hohe Persistenz. Daher werden kurzkettige PFAS zunehmend in die Analyse von Umweltmatrizes einbezogen (Eriksson et al., 2017; Brendel et al., 2018; Kaboré et al., 2018).

Langkettige PFAS ersetzende Emerging- oder Nouvelle-PFAS zeigen eine Vielfalt neuer chemischer Strukturen, möglicher biologischer Wirkungen und unbekannter Verteilungspfade in die Umwelt. 3H-Perfluor-(3-Methoxy-Propoxy)-Propansäure (ADONA) oder 2,3,3,3-Tetrafluor-2-(1,1,2,2,3,3,3-Heptafluorpropoxy)-Propionsäure (HFPO-DA) sind Beispiele für kommerziell erhältliche PFAS-Verbindungen, die in Umweltmatrizes zunehmend häufiger gefunden werden (Heydebreck et al., 2015; Gebbink et al., 2017).

Die große Anzahl an neuen PFAS bedeutet eine Herausforderung sowohl für die chemische Analytik als auch für die Evaluation des potenziellen Wirkungsspektrums dieser Verbindungen auf die Umwelt und den Menschen. Viele Autoren bewerten den Mangel an Registrierungen und Regelungen für die Verwendung der kurzkettigen PFAS und ihrer Präkursoren als Problem. Bekannte PFAS werden durch Verbindungen ersetzt, deren Umwelt-relevante Charakteristika – z. B. Toxizität nach langfristiger Exposition, Abbauprozesse, Umweltdynamik – unbekannt sind (Stahl, et al, 2011; Wang et al., 2017). In diesem Zusammenhang bieten zur Einzelstoffanalytik komplementäre Methoden, wie die Bestimmung der Summenparameter AOF, des extrahierbaren organisch gebundenen Fluor (EOF), oder die Bestimmung der PFAS nach kompletter Oxidation der Probe (Total Oxidisable Precursor, TOP-Assay), eine hilfreiche Ergänzung für die PFAS-Bestimmung in Umweltmatrizes (Brendel et al., 2018; Kotthoff und Bücking, 2018; Martin et al., 2019, Janousek et al., 2019).

1.2.2 Andere organische Fluorverbindungen (non-PFAS)

Auch aromatische fluororganische Verbindungen, die keine PFAS darstellen („non-PFAS“), werden von der chemischen Industrie seit Jahrzenten verwendet. Die F-C-Bindung ist äußerst stabil gegenüber chemischem und biochemischem Abbau und kann extremen externen Bedingungen widerstehen. Daher können solche Ver-

bindungen Stoffwechselstörungen in Organismen verursachen (block effect). Aufgrund ähnlicher van der Waals-Radien des Fluors und des Wasserstoffs weisen organische fluorierte und nicht-fluorierte Verbindungen ähnliche Strukturen, wenngleich unterschiedliche Elektronegativitäten auf. Damit sind fluorierte und nicht-fluorierte Moleküle im Organismus nicht immer unterscheidbar und fluorierte Vertreter werden in die Stoffwechselwege integriert (mimic effect) (Okazoe, 2009). Aufgrund der starken C-F-Bindung sind die fluorsubstituierten Verbindungen im Vergleich zu den „originalen“ Molekülen gegenüber metabolischem Abbau aber weitaus resistenter (Jeschke, 2017; Okazoe, 2009). Diese Eigenschaft macht die Anwendung von non-PFAS für die Pharma- und agrochemische Industrie interessant.

1.2.2.1 Fluorierte Pestizide

In den vergangenen Dekaden wurde eine neue Generation halogenhaltiger Pestizide (Herbizide, Fungizide, Insektizide und Nematizide) entwickelt. Die Mehrzahl der zwischen 2010 und 2016 neu von der International Organization for Standardization (ISO) zugelassenen Pestizidwirkstoffe enthalten Fluor und, deutlich seltener, Chlor oder Brom (Jeschke, 2017). Bei den fluorierten Gruppen handelt es sich meist um Trifluormethyl-(F_3C)-, Difluormethyl-(F_2HC)- oder Difluormethoxy-(F_2CH-O)-Gruppen in Verbindung mit Aryl- oder heterozyklischen Aryl-Strukturen. Weiter fungieren Difluorethylen (F_2HC-H_2C-) und Difluormethylsulfonyl (F_2HC-SO_2-) als funktionelle Gruppen für Pestizide. Der Einsatz von Trifluormethylpyridin in 14 neu registrierten Pflanzenschutzmitteln zwischen 1990 und 2017 steht beispielhaft für die steigende Bedeutung fluorierter Pestizide in der Landwirtschaft (Burriss et al., 2017).

1.2.2.2 Fluorierte Pharmaka

Organisches Fluor spielt schon seit vielen Jahren eine wichtige Rolle in der Arzneimittelentwicklung. Fluor ist aufgrund seiner metabolischen Stabilität und selektiven Reaktivität für Pharmaka besonders interessant. Durch eine Substitution von Wasserstoff durch Fluor ändern sich die physikochemischen Eigenschaften des Mole-

küls (Hagmann, 2008). Die Einführung von Fluor verändert die Absorption, Verteilung, Metabolisierung und Elimination der Pharmaka und verstärkt die Protein-Liganden-Bindung (Müller et al., 2007). Fluorierte Arzneimittel haben zahlreiche Anwendungen in den Bereichen Antibiotika, Cytostatika oder entzündungshemmenden Mitteln. Beispiele der erfolgreichsten fluorierten Produkte auf dem Markt sind Atorvastatin (Lipitor) für die Senkung von Cholesterol und die Vorsorge gegen Herzinfarkt (s. Abbildung 1-3), das Antidepressivum Fluoxetine (Prozac), der Entzündungshemmer Fluticasone Propionat, das Lanzoprazol (Prevacid) zur Regulierung der Magensaftsekretion und das Antibiotikum Ciprofloxacin (Ciprobay) (Wang et. al., 2014).

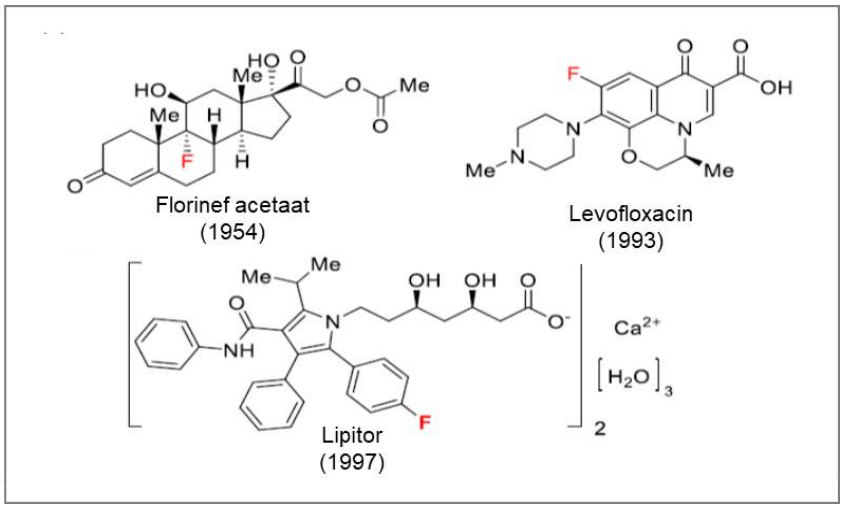


Abbildung 1-3. Meilensteine der fluorierten Arzneimittel (modifiziert nach Inoue, et. al, 2020)

Dargestellt sind die molekularen Strukturen des Corticosteroids Florinef Acetat, des Cholesterol-Senkers Atorvastatin (Lipitor) und des Antibiotikums Levofloxacin. (xxxx): Jahr der entsprechenden Zulassung.

Das Fludrocortison Florinef-Acetat war das erste zugelassene fluorierte Arzneimittel (vgl. Abbildung 1-3). In den 1980er und 90er Jahren wurden die Fluorchinolone entwickelt und damit eine neue Generation von potenten fluorierten Antibiotika, wie z. B. Levofloxacin, auf dem Markt eingeführt. Seitdem ist die Anzahl an weiteren fluorierten Pharmaka stets gestiegen, und aktuell enthalten circa 20% der zugelassenen Medikamente fluorierte Wirkstoffe (Inoue et. al, 2020).

N-Trifluormethylamid-Verbindungen sind vielversprechende Kandidaten für die Entwicklung neuer Substanzen (Clayden, 2019). Organische Fluorverbindungen

finden ebenfalls zahlreiche und medizinisch attraktive Anwendungen im Feld der Magnetresonanztomographie (Hequet, et al, 2019).

1.3 Verbrennungs-Ionenchromatographie (CIC) zur Bestimmung organischer Fluorverbindungen (Summenparameter)

Durch die steigende Anzahl kommerziell erhältlicher polyfluorierter Verbindungen gerät die zur Messung und Überwachung der PFAS etablierte Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry (LC-MS/MS) an ihre Grenzen. Obwohl neue LC-MS/MS-Methoden stets eine ganze Reihe von PFAS erfassen (Gremmel et al., 2017), können zahlreiche PFAS aufgrund des Mangels an geeigneten Standardsubstanzen nicht bestimmt werden. Zudem ist die Bearbeitung der Daten bei einer Einzelstoffanalytik (Quantifizierung von 40–50 individuellen PFAS) vergleichsweise aufwändig und führt bei notwendigen Routinemessungen zu Engpässen.

Dagegen erlaubt die CIC eine vergleichsweise schnelle, robuste und kosteneffiziente AOF-Bestimmung als Summenparameter in Umweltproben. Die Automatisierung des Verfahrens hilft dabei temporäre und personelle Ressourcen im Labor zu schonen (von Abercron et al., 2019).

Bei der CIC werden organische Halogenverbindungen nach Adsorption an Aktivkohle (AK) bei 1000 °C im Sauerstoffstrom verbrannt. Zur Vermeidung von Verlusten des bei der Verbrennung gebildeten Fluorwasserstoffs durch Wechselwirkung mit dem Ofenrohrmaterial (Quarzglas, Keramik) erfolgt der Prozess unter kontinuierlicher Zufuhr von Wasser (Hydropyrolyse). Die gebildeten Halogenide werden in Wasser absorbiert und mittels Ionenchromatographie (IC) bestimmt. Eine Variante zur Bestimmung organischer Fluorverbindungen als Summenparameter in Umweltproben ist das extrahierbare organische Fluor (Miyake et al., 2007a; Koch et al., 2019). Dabei werden die organischen Fluorverbindungen über eine Extraktion (flüssig/flüssig bzw. flüssig/fest) anstelle einer AK-Adsorption angereichert. Die Bestimmung von extrahierbarem organischem Fluor mittels CIC wurde bereits für die Matrizes Blut und Leber (Miyake et al., 2007b; Yeung et al., 2009a, 2009b), Meer- und

Salzwasser, Sedimente (Yeung et al., 2013), Bodenproben (Söhlmann et al., 2018) und Inhaltsstoffe von Feuerlöschmitteln (Miyake et al., 2007a; D´Agostino und Mabury, 2014; D'Agostino LA, Mabury S; 2017b) realisiert. Die AOF-Methode wurde überwiegend für wässrige Matrizes verwendet (Wagner et al., 2013; Willach et al., 2016; von Abercron et al., 2019).

Bereits in den 1990er Jahren wurde versucht, eine Verfahrensnorm zur AOF-Bestimmung nach AK-Adsorption unter Verwendung einer Fluorid-selektiven Elektrode als Detektor zu entwickeln (Entwurf DIN 38409-29, 1996). Unter den verwendeten Bedingungen war eine vollständige, störungsfreie und ausreichend nachweisempfindliche AOF-Erfassung jedoch nicht möglich. Daher konnte das Verfahren nicht als Norm verabschiedet werden (Laschka et al., 1996).

1.4 Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor (AOF) zur Analyse von PFAS in wässrigen Umweltproben

Der Summenparameter AOF bildet das Fluor aus organischer Herkunft (µg/L) ab, während die Einzelstoffanalytik die individuellen PFAS (ng/L oder µg/L) bestimmt. Bei der Erfassung aller untersuchten PFAS ist ein Vergleich der Summe des Fluorgehaltes der individuellen PFAS (F-PFAS) mit den AOF-Ergebnissen möglich.

In den bislang duchgeführten Arbeiten waren die AOF-Befunde höher als die entsprechenden F-PFAS-Werte. In der Regel wurden 50-60 % der AOF-Werte mit der Einzelstoffanalytik erfasst (Wagner et al., 2013; Willach et al., 2016; Bach et al., 2017; Dauchy et al., 2017). Solche Abweichungen („Gap“) zwischen den AOF- und F-PFAS-Ergebnissen können unterschiedliche Gründe haben. In der jüngeren Vergangenheit wird vom Vorkommen neuer per- und polyfluorierter Stoffe in der Umwelt berichtet (Baduel et al., 2017), die es analytisch zu erfassen gilt. Weiter können PFAS-Surrogate für PFAS, die nicht mehr verwendet werden dürfen (PFOS, PFOA) oder Präkursoren, die sich mit der Einzelstoffanalytik bislang nicht untersuchen lassen, zu diesem „Gap“ beitragen (vgl. 1.2.1.4). Zahlreiche Publikationen thematisieren das wachsende Vorkommen solcher Chemikalien in der wässrigen Umwelt (Sedlak et al., 2017; Song et al., 2018; Brendel et al., 2018). Andererseits kann das

AOF-Verfahren aromatische Fluorverbindungen erfassen (vgl. 1.2.2), die zu Abweichungen zwischen AOF und F-PFAS führen können.

Daher ist die AOF-Bestimmung eine wertvolle Ergänzung zur Einzelstoffanalytik. Die AOF-Analyse könnte zum Screening der PFAS-Gehalte möglicherweise belasteter Lokationen verwendet werden. Der Vergleich der mittels AOF und F-PFAS gefundenen Werte liefert Hinweise auf das Vorhandensein von organischen fluorierten Verbindungen im Probenmaterial, die mittels LC-MS/MS nicht erfasst werden.

2 Ziele der Arbeit

2.1 Etablierung eines AOF-Verfahrens zur Untersuchung organischen Fluors in wässrigen Umweltproben

Für die Etablierung eines vollautomatisierten Verfahrens für die AOF-Bestimmung in wässrigen Proben mittels CIC auf der Grundlage des genormten Verfahrens (DIN EN ISO 9562, 2005) zur Bestimmung Adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX) sollen unterschiedliche Materialien und Arbeitsbedingungen geprüft werden:

– Untersuchung verfügbarer kommerzieller AK-Qualitäten zur Auswahl eines geeigneten Adsorbens.
– Analyse möglicher Störungen der AOF-Werte durch vorhandenes Chlorid und Fluorid, die nach der Anreicherung der Proben nicht vom Adsorbens verdrängt werden können.
– Prüfung möglicher Alternativen für die Probenvorbereitung.

Ferner soll eine Vergleichsmessung mit den Daten anderer Labore, die das AOF mittels CIC bestimmen, erfolgen.

2.2 Einsatz der validierten AOF-Bestimmung zur Ergänzung der PFAS-Einzelstoffanalytik mittels LC-MS/MS

Die LC-MS/MS-Analytik erlaubt die selektive und sensitive Bestimmung einzelner PFAS im Bereich von wenigen ng/L (DIN 38407-42, 2011). Allerdings erfasst dieses Verfahren nur eine begrenzte Anzahl bekannter PFAS-Verbindungen. Die CIC kann zwar keine Einzelverbindungen identifizieren, weist jedoch organisch gebundene Fluorverbindungen als Summenparameter in einer Probe im µg/L-Bereich nach (Wagner et al., 2013; Willach et al., 2016; von Abercron et al., 2019).

Die zu entwickelnde vollautomatisierte CIC-Methode soll hinsichtlich ihrer Eignung als Screening-Test und mögliche Ergänzung zum LC-MS/MS-Verfahren (Einzelstoffanalytik) geprüft werden. Dazu sollen wässrige Umweltmatrizes mit beiden Methoden analysiert und deren Ergebnisse anschließend miteinander verglichen werden. Darüber hinaus sollen mögliche Ursachen für die Unterschiede der CIC- und LC-MS/MS Ergebnisse („Gap“: CIC vs. LC-MS/MS) geprüft werden.

2.3 Untersuchung des AOF-Vorkommens in der aquatischen Umwelt

Obwohl einige deutsche Labore selbstentwickelte CIC-Methoden für die AOF-Bestimmung in wässrigen Proben verwenden, gibt es kaum publizierte Informationen zu den Konzentrationen dieses Summenparameters in Umweltmatrizes. Bislang vorliegende Studien haben solche Matrizes nur stichprobenartig untersucht (Wagner et al., 2013; Willach et al., 2016; Dauchy et al., 2017; Bach et al., 2017). Die zur Verfügung stehenden Informationen reichen nicht aus, um das AOF-Vorkommen in der aquatischen Umwelt zu beschreiben.

Um verlässliche Aussagen zur Höhe der AOF-Konzentrationen in wässrigen Umweltmatrizes zu generieren, sollen die Matrizes Grundwasser, Oberflächenwasser, Kommunalabwasser, Industrieabwasser und Deponiesickerwasser untersucht werden. Weiter sollen zur Beschreibung der Auswirkungen der Abwasserreinigung auf den AOF-Gehalt in Abwasserproben die Reinigungsstufen von Kommunal- und Deponiesickerwasserkläranlagen untersucht werden.

2.4 Prüfung der Eignung des CIC-Verfahrens für die zusätzliche Bestimmung von organisch gebundenem Chlor, Brom und Iod

Die Probenvorbereitung für die AOF-Bestimmung erfolgt nach Vorgaben der AOX-Norm DIN EN ISO 9562 (2005). Bei der AOX-Norm werden die organischen Chlor-

Brom- und Iodverbindungen an AK adsorbiert und argentometrisch als Summenparameter (AOX) bestimmt. In der CIC wird die Argentometrie durch eine IC-Detektion ersetzt, Verbrennungs- und Absorptionsbedingungen werden beim hier entwickelten CIC-Verfahren optimiert und für die weiteren Untersuchungen etabliert. Die Bearbeitung und Anreicherung der Proben bleibt aber im Vergleich zur DIN EN ISO 9562 (2005) unverändert.

Daher ist zu erwarten, dass die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte CIC-Methode eine simultane Bestimmung des adsorbierbaren organisch gebundenen Chlors (AOCl), des adsorbierbaren organisch gebundenen Broms (AOBr) und des adsorbierbaren organisch gebundenen Iods (AOI) erlaubt. Erste Hinweise dazu geben Kraus et al. (2014) und Kinani et al. (2018), allerdings haben diese Autoren unterschiedliche Arbeitsbedingungen und kein automatisiertes Verfahren verwendet. Eine mögliche Erweiterung des Verfahrens soll durch die Analyse der vier Halogene in Oberflächenwasserproben geprüft werden.

3 Material und Methoden

3.1 AOF-Analytik

3.1.1 Grundlagen der Verbrennungs-Ionen-Chromatographie (CIC)

In der CIC wird ein Hochtemperaturverbrennungsofen mit Absorptionsmodul mit einem Ionenchromatographen gekoppelt. Diese Gerätekonfiguration ermöglicht die Umsetzung organischer Verbindungen in anorganische Derivate mittels kontrollierter Verbrennung und anschließender Bestimmung der gebildeten anorganischen Ionen mittels IC.

Bei der CIC-Analyse von AOF in wässrigen Matrizes werden die fluorierten rsp. halogenierten organischen Probeninhaltsstoffe an AK adsorbiert. Die AK wird in ein Keramik-Probenschiff überführt und mittels Autosampler automatisiert ins Verbrennungsrohr transportiert. Die Verbrennung erfolgt bei 1000 °C im Sauerstoff/Argon-Strom. Zur Vermeidung von Verlusten des bei der Verbrennung gebildeten Fluorwasserstoffs durch Wechselwirkung mit dem Material des Ofenrohrs (Quarzglas, Keramik) erfolgt die Verbrennung bei kontinuierlicher Zufuhr von Wasser (Hydropyrolyse) (Wagner et al., 2013). Die Verbrennungsgase werden in eine Absorptionslösung (in der vorliegenden Arbeit Reinstwasser) eingeleitet. Die dabei gebildeten Halogenide werden durch IC bestimmt: die Halogenide Fluorid, Chlorid und Bromid werden mittels Leitfähigkeitsdetektion nachgewiesen, das Iodid mittels UV-Detektion bei 226 nm. Abbildung 3-1 zeigt eine schematische Darstellung des CIC-Systems.

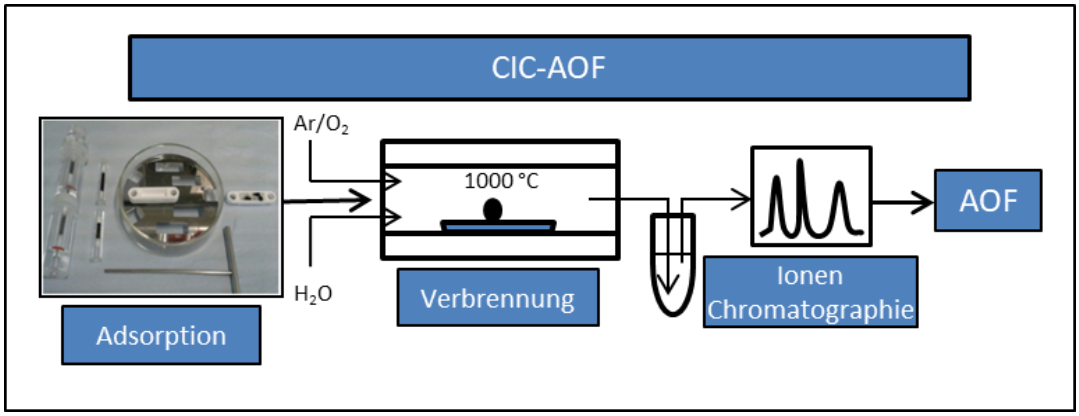


Abbildung 3-1. Schematische Darstellung der Verbrennungs-Ionen-Chromatographie (CIC) zur Bestimmung von adsorbierbarem organischem gebundenem Fluor (AOF) (von Abercron et. al., 2019)

3.1.2 Reagenzien

Für die Herstellung der Lösungen und für die Hydropyrolyse wurde entionisiertes Wasser mit einem elektrischen Widerstand ≥ 18,2 MΩ•cm (25 °C; Milli-Q Reference A+, Merck Millipore, Darmstadt, Deutschland) verwendet. Zur Probenvorbereitung wurden Salpetersäure (65 %, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) und Natriumnitrat (99,5 %, VWR Chemicals, Deutschland) benutzt.

Als fluororganischer Referenzstandard für das CIC-Gesamtverfahren wurde das Ammoniumsalz der Perfluorbutansulfonsäure (PFBS) (98 %, Sigma Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Deutschland) verwendet. Weiter wurden die organischen Halogene 4-Fluorbenzoesäure, 4-Chlorbenzoesäure, 4-Brombenzoesäure und 4-Iodbenzoesäure (jeweils ≥98 %, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) für die Entwicklung des CIC-Verfahrens eingesetzt. Zur Kalibrierung des IC-Verfahrens wurden Fluorid-, Chlorid-, Bromid- und Iodid-Stammlösungen mit jeweils 1000 mg/L (52,6 mmol/L Fluorid; 28,2 mmol/l Chlorid; 12,5 mmol/L Bromid; 7,9 mmol/L Iodid) verwendet.

Die für die Entwicklung und Validierung des AOF-Verfahrens verwendeten PFAS-Standards und Feuerlöschmittel sind in Tabelle 3-1 gelistet.

Tabelle 3-1. Verwendete organische fluorierte Standards

Gruppe	Substanz	Kürzel	Formel	CAS Nr.	Reinheit (%)	Hersteller
Perfluoralkylcarboxylsäuren (PFCA)	Trifluoressigsäure	TFA	$C_2HF_3O_2$	76-05-1	99	C
	Pentafluorpropionsäure	PFPrA	$C_3HF_5O_2$	422-64-0	97	C
	Perfluorbutansäure	PFBA	$C_4HF_7O_2$	375-22-4	99	A
	Perfluorpentansäure	PFPeA	$C_3C_2HF_9O_2$	2706-90-3	97	A
	Perfluorhexansäure	PFHxA	$C_6HF_{11}O_2$	307-24-4	97	C
	Perfluorheptansäure	PFHpA	$C_7HF_{13}O_2$	375-85-9	99	C
	Perfluoroctansäure	PFOA	$C_8HF_{15}O_2$	335-67-1	96	C
	Perfluornonansäure	PFNA	$C_9HF_{17}O_2$	375-95-1	97	C
	Perfluordecansäure	PFDA	$C_{10}HF_{19}O_2$	335-76-2	98	C
Perfluoralkansulfonsäuren (PFSA)	Trifluormethansulfonsäure	TMSA	CHF_3O_3S	1493-13-6	99	C
	Perfluorbutansulfonsäure	PFBS	$C_4F_9SO_3K$	29420-49-3	98	C
	Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS	$C_6HF_{13}O_3S$	355-46-4	99	C
	Perfluoroctansulfonsäure	PFOS	$C_8F_{17}SO_3(N-(C_2H_5)_4)$	56773-42-3	98	C
n:2 Fluortelomersulfonsäuren (n:2 FTSA)	6:2-Fluortelomer-Sulfonsäure	6:2 FTS	$C_8H_5F_{13}O_3S$	27619-97-3	99	C
PFAS-Mix	PFAS-Lösung (PFCA C4–C10 und PFSA C4, C6, C8)	Chiron AS	NA	NA	NA*	D
Perfluoralkansulfonate	Natrium-Perfluor-1-Propansulfonat	PFPrS	$C_3F_7SO_3Na$	KA	KA	A
	Natrium-Perfluor-1-Pentansulfonat	PFPS	$C_5F_{11}SO_3Na$	KA	KA	A
Polyfluor -alkylether-caboxylsäuren	2,3,3,3-Tetrafluor-2-(1,1,2,2,3,3,3-Heptafluorpropoxy) -Propionsäure	HFPO-DA	$C_6HF_{11}O_3$	13252-13-6	KA	A
Perfluoralkansulfonylfluoride (PASF)	Perfluor-1-Butansulfonylfluorid	PBSF	$C_4F_{10}O_2S$	375-72-4	96	C
	Perfluor-1-Octansulfonylfluorid	POSF	$C_8F_{18}O_2S$	307-35-7	95	C
Feuerlöschmittel (kommerzielle Produkte)	N-[3-(Dimethylamino) propyl]-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluoroctanesulphonamide N-oxide	Capstone™ 1183 (A)	$C_{13}H_{17}F_{13}N_2O_3S$	NA	40	E
	1-Propanaminium, N-(Carboxymethyl) -N, N-Dimethyl-3-[[(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluoroctyl) sulfonylamino] -inner salt	Capstone™ 1157 (B)	$C_{15}H_{19}F_{13}N_2O_4S$	34455-29-3	27	E
	Berki Cold®	KL	KL	KL	1,4 **	F
	Berki Cold® Premix	KL	KL	KL	0,88 **	F
Halogenierte Benzoesäuren	4-Fluorbenzoesäure	4-FBA	$C_7H_5FO_2$	456-22-4	99	B
	4-Chlorbenzoesäure	4-ClBA	$C_7H_5ClO_2$	74-11-3	98	B
	4-Brombenzoesäure	4-BrBA	$C_7H_5BrO_2$	586-76-5	98	B
	4-Iodbenzoesäure	4-IBA	$C_7H_5IO_2$	619-58-9	98	B

A: Campro Scientific GmbH, Berlin, Deutschland
B: Chiron AS, Trondheim, Norwegen
C: Sigma Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Deutschland
D: Dupont de nemours (Belgium) BVBA
E: Berki Brandbeveiliging B. V., Nijmegen, Niederlande
CAS: Chemical Abstract Service

KA: keine Angabe NA: nicht anwendbar.
KL: kommerzielle fertige Lösungen, jeweils Konz: 50 µg/L wurden als Stammlösungen verwendet.
*PFAS-Lösung, Konz: F-PFAS 32,6 µg/L
**Konzentrationen in g F/Kg

Als Adsorbens für die Anreicherung der organisch gebundenen Halogene wurden folgende AK genutzt:

– AOXpack-PREMIUM (a1-environsciences GmbH, Düsseldorf, Deutschland),
– Ujotit AC-200-1200 (Dr. Felgenträger & Co. Öko-chem und Pharma GmbH, Dessau-Roßlau, Deutschland),
– SARATECH® Typ 100562 (Blücher®, Erkrath, Deutschland),
– Hypercarb® (Thermo Fischer Scientific GmbH, Dreieich, Deutschland),
– BEKOlut® AK-200-1200 (BEKOlut GmbH & Co. KG, Hauptstuhl, Deutschland).

Die hydropyrolytische Verbrennung erfolgte im Sauerstoffstrom (O_2, 4.5) bei Verwendung von Argon (Ar 5.0) als Schutzgas (jeweils Praxair Deutschland GmbH, Düsseldorf). Für das IC-System wurde eine KOH-Kartusche (EluGen III Dionex®; Thermo Fischer Scientific GmbH, Dreieich, Deutschland) für die *in situ* Erzeugung des Eluenten verwendet.

3.1.3 Geräte und Arbeitsbedingungen

3.1.3.1 Anreicherung

Die organischen Halogenverbindungen wurden automatisiert mit dem Gerät AutoAD SPE (a1-environsciences GmbH, Düsseldorf, Deutschland) gemäß DIN EN ISO 9562 (2005) angereichert. Das Gerät ermöglicht die automatisierte Bearbeitung von 30 Probengefäßen/Tag (13 Proben als Doppelbestimmung, 2 Blindwertproben und 2 Qualitätskontrollproben). Abbildung 3-2 zeigt die verwendeten Geräte für die Adsorption. Zwei AK-Säulen (Duplex) wurden in einem Säulenensemble ins Anreicherungsgerät eingeführt. Nach der automatisierten Bearbeitung der Probe (Abschnitt 3.1.4) wurden die AK der zwei Säulen manuell mittels eines rostfreien Stempels aus Stahl auf einem Probeschiff platziert und in den Autosampler (Abbildung 3-2) eingesetzt.

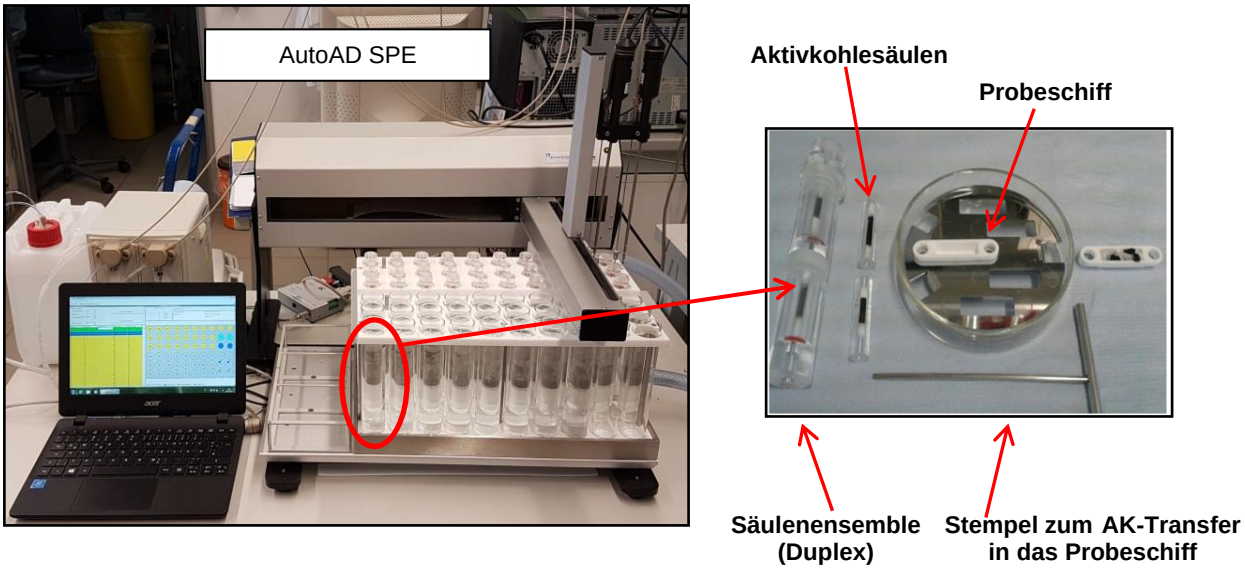


Abbildung 3-2. Anreicherungsgerät AutoAD-SPE, Aktivkohle-(AK)-Säulen und Probeschiff

3.1.3.2 CIC-System

Das CIC-System bestand aus einem Verbrennungs- und Absorptionsmodul (Mitsubishi Chemical Analytech, a1-environsciences GmbH, Düsseldorf, Deutschland) mit einem Ionen-Chromatographen IC-2100 (Thermo Scientific, Dreieich, Germany) (Abbildung 3-3).

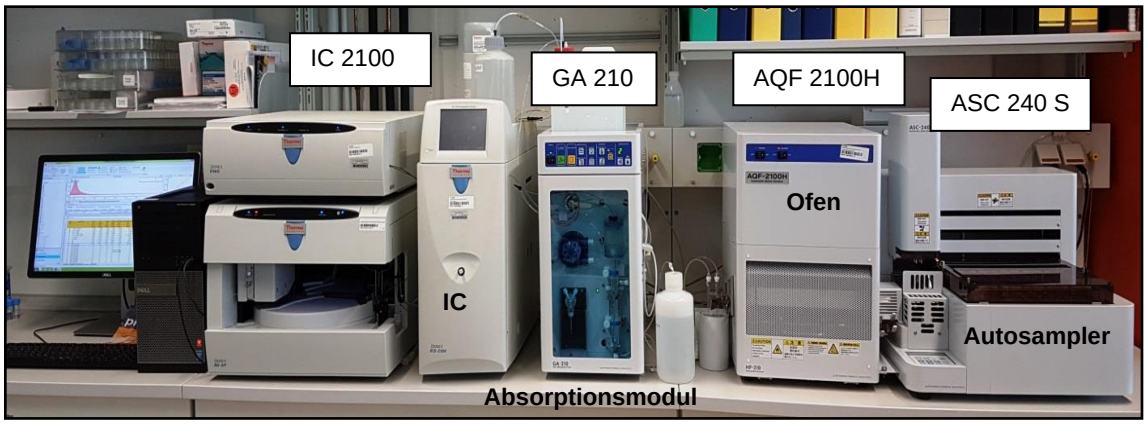


Abbildung 3-3. Verbrennungs-Ionen-Chromatographie-(CIC)-System

Die angereicherten AK-Proben (s. Abs. 3.1.3.1) wurden in einen Autosampler (ASC 240 S) überführt und automatisiert in den Ofen transportiert. Für die AK-Verbrennung und Absorption der Verbrennungsgase wurden ein Ofen (AQF-

2100H) und ein Absorptionsmodul (GA 210) (Mitsubishi Chemical Analytech, a1-environsciences GmbH, Düsseldorf, Deutschland) (Abbildung 3-3) gemäß den gewählten Arbeitsbedingungen (s. Tabelle 3-3) verwendet.

Tabelle 3-2. Einstellungen für die Verbrennung und die Absorption des organischen Fluors (AOF-Verfahren)

Modul/Parameter	Einstellung
Ofentemperatur (Innen-, Außenrohr)	950–1000 °C
Verbrennungsgas Flussraten: Sauerstoff	300 mL/min
Argon	100 mL/min,
Wasserflussrate (Hydropyrolyse)	100 µL/min
Probenschiff-Vorschubgeschwindigkeit in den Ofen	10 mm/s
Verbrennungszeit	600 s
Absorptionslösung	Reinstwasser
Endvolumen der Absorptionslösung	15 mL

Tabelle 3-3. Einstellung des Ionen-Chromatographie-(IC)-Systems

Modul/Parameter	Einstellung	
Eluent (KOH-Gradient)	Zeit (min)	KOH [mM]
	0	2
	0,1	2
	5,0	3
	21,0	12
	24,0	12
	25,0	35
	28,0	35
	28,2	100
	32,2	100
	32,4	2
Flussrate	0,25 mL/min	
Vor- /Trennsäule	IonPac® AG20 (2 x 50 mm)/IonPac® AS20 (2 x 250 mm)	
Injektionsvolumen	200 µl	
Temperatur der Säule	30°C	
Suppressor	AERS 500®, 2 mm	
Detektion	Leitfähigkeit (F-, Cl-, Br-), UV 226 nm (I-)	

Der Nachweis der Halogenide erfolgte mit dem IC-System ICS-2100 (Thermo Scientific, Dreieich, Deutschland). Die gewählten Einstellungen (Tabelle 3-3) erlaubten eine Trennung der Zielanalyten von den Matrixionen mit Retentionszeiten von 11,9 min (Fluorid), 17,5 min (Chlorid), 22,6 min (Bromid) und 33,6 min (Iodid). Die Gesamtlaufzeit betrug 44 min.

Zur Reduktion der Blindwerte wurde die CIC-Anlage mit halogenfreien Bauteilen ausgerüstet. Sämtliche mit der Probe und den Verbrennungsgasen in Kontakt kommenden Geräteteile für die Anreicherung, Verbrennung, Absorption und Ionenchromatographie (u. a. Gefäße, Schläuche, Dichtungen) waren halogenfrei.

Für die Steuerung des CIC-Systems (Verbrennung, Absorption, Ionenchromatographie) und die Auswertung der Messergebnisse wurden die Softwareprogramme NSX-2100 (a1-environsciences GmbH, Düsseldorf, Deutschland) und Chromeleon 7.2 (Thermo Scientific, Dreieich, Deutschland) genutzt. Für die Quantifizierung der Halogenide wurde das Peakhöhensignal verwendet.

3.1.4 Probenvorbereitung und Durchführung der CIC-Messung

Die Probenvorbereitung erfolgte nach dem AOX-Verfahren (DIN EN ISO 9562, 2005): Für die Adsorption wurden 100 mL der durch Schütteln homogenisierten, unfiltrierten Probe in ein Probengefäß aus Glas gefüllt, mit 5 mL der Natriumnitrat-Stammlösung (0,2 mol/L) versetzt und mit einer Durchflussgeschwindigkeit von 3 mL/min über zwei seriell angeordnete AK-Säulen (Abbildung 3-2) gepumpt. Bei der Anreicherung können auch in der Probe vorhandene, anorganische Halogenide an AK adsorbieren und somit einen falsch-positiven Beitrag zum AOF liefern. Die Verdrängung der angereicherten Halogenide von der AK vor der Verbrennung erfolgte mittels Nitrat-Ionen durch Waschen mit 25 mL Natriumnitrat-Waschlösung (0,01 mol/L). Beide AK-Säulen wurden in ein Keramik-Probenschiff (a1-environsciences GmbH, Düsseldorf, Deutschland) überführt und mittels Autosampler zur Verbrennung in den Ofen transportiert. Die gebildeten Halogenide wurden in 15 mL Wasser absorbiert (Konzentrationsfaktor 6,67 = 100 mL Probe/15 mL Absorptionslösung) und mittels IC bestimmt (vgl. Abs. 3.1.3.2).

Für alle Proben wurden Doppelbestimmungen durchgeführt. Spannweiten der Wiederholbestimmungen bis 15 % für AOF-Werte ≥ 10 µg/L, oder ± 2 µg/L für AOF < 10 µg/L wurden in dieser Arbeit akzeptiert. Mit jeder Messserie wurden zwei CIC-Blindwertproben (Reinstwasser) über das Gesamtverfahren gemessen (s. 4.1.2.4).

Berechnung der AOF-Gehalte

Die Berechnung der AOF-Gehalte erfolgte nach der folgenden Gleichung (s. Formel 1):

Formel 1 $B(AOF) = (\beta AOF - \beta BW) * D$

B(AOF) = Massenkonzentration an AOF in µg/L

βAOF = AOF-Gehalt in der Probe (µg/L), IC-Wert aus dem Chromatogramm

βBW = AOF-Gehalt der Blindwertprobe (µg/L), IC-Wert aus dem Chromatogramm

D = Verdünnungsfaktor der Probe

Die Volumenkorrektur wegen der Zugabe von 5 mL Natriumnitrat-Stammlösung (0,2 mol/L) vor der Anreicherung von 100 mL Probe und der Konzentrationsfaktor 6,67 (vgl. 3.1.4) wurden für die Berechnung des IC-Wertes für βAOF und βBW in der Software Chromeleon 7.2 (Thermo Scientific, Dreieich, Deutschland) berücksichtigt.

3.2 Ergänzende Analytik

In einigen der in der vorliegenden Arbeit bestimmten AOF-Proben wurden weitere Parameter (PFAS-Einzelstoffanalytik, anorganisches Fluorid, TOP-Assay (s. Abs. 3.2.3) in Zusammenarbeit mit anderen Laboren untersucht.

3.2.1 Bestimmung der PFAS Einzelsubstanzen

Die PFAS wurden für diese Arbeit mittels LC-MS/MS oder Ultra-Pressure-Liquid-Chromatography-Tandem-Mass-Spectrometry (UPLC-MS/MS) analysiert. Die Ergebnisse wurden mit den mittels CIC bestimmten AOF-Werten verglichen (s. Abs. 4.2). Dazu wurden der Fluor-Gehalt der mittels LC-MS/MS nachgewiesenen Substanzen berechnet, addiert und als F-PFAS (Formel 2) angegeben.

Formel 2 **F-PFAS =** $\sum_{i=1}^{j}(ni * MF/\mathrm{MPFASi}) * \beta\mathrm{PFAS}i$

F-PFAS = Summe des Fluor-Gehaltes der individuellen PFAS in µg/L
ni = Anzahl der Fluoratome im PFASi
j = Gesamtanzahl der in der Probe gemessenen PFAS
MF = Atomgewicht des Fluors in µg/µmol
MPFASi = Molekulargewicht des PFASi in µg/µmol
βPFASi = Gehalt des PFASi in der Probe in µg/L

Die LC-MS/MS-Messungen wurden in den folgenden Laboren durchgeführt:

– Landesbetrieb Hessisches Landeslabor (LHL; Frau Dr. Falk),
– Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV; Herr Dr. Hähnle, Frau Arenholz),
– SGS Institut Fresenius (SGS-IF),
– Hochschule Fresenius (Prof. Dr. Knepper, Herr Janousek).

Das LHL, LANUV und SGS-IF führten die Analytik nach DIN 38407-42 (2011) durch und bestimmten 15 (LHL), 11 (LANUV) bzw. 25 (SGS-IF) Einzelsubstanzen bei jeder Messung (Tabelle 3-4). Die Hochschule Fresenius hat ein LC-MS/MS Verfahren für die Bestimmung von 52 PFAS in wässrigen Proben entwickelt (Gremmel et al., 2017). Dieses Verfahren wurde für die Untersuchung von 46 PFAS in 10 Grundwasserproben) verwendet (s. Tab. 4 5., s. Abs.4.2.1.3). Die berichteten Messunsicherheiten lagen substanz- und laborspezifisch zwischen 20 und 30 %.

Tabelle 3-4. Untersuchte PFAS-Einzelsubstanzen in den Laboren LHL, LANUV und SGS-IF

Parameter	LHL	LANUV	SGS-IF
Perfluorbutansäure (PFBA)	x	x	x
Perfluorpentansäure (PFPeA)	x	x	x
Perfluorhexansäure (PFHxA)	x	x	x
Perfluorheptansäure (PFHpA)	x	x	x
Perfluoroctansäure (PFOA)	x	x	x
Perfluornonansäure (PFNA)	x	x	x
Perfluordecansäure (PFDA)	x	x	x
Perfluorundecansäure (PFUnDA)	x	x	x
Perfluordodecansäure (PFDoDA)	x	x	x
Perfluortridecansäure (PFTrDA)			x
Perfluortetradecansäure (PFTeDA	x		x
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	x	x	x
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	x	x	x
Perfluorheptansulfonsäure (PFHpS)			x
Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)	x	x	x
Perfluordecansulfonsäure (PFDS)	x	x	x
1H,1H,2H,2H-Perfluorhexansulfonat (4:2-FTS)			x
H4PFOS/1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonat (6:2-FTS) *	x	x	x
1H,1H,2H,2H,-Perfluordecansulfonat (8:2-FTS)			x
Perfluor-1-Octansulfonamid (FOSA)			x
N-Ethylperfluor-1-Octansulfonamid (N-Et-FOSA)			x
N-Methylperfluor-1-Octansulfonamid (N-Me-FOSA)			x
CAPSTONE A		x	
CAPSTONE B		x	
2H-Perfluoro-2-octansäure (6:2 FTUA)			x
2H-Perfluoro-2-decansäure (8:2 FTUA)			x
2H-Perfluoro-2-dodecansäure (10:2 FTUA)			x

LHL: Landesbetrieb Hessisches Landeslabor, LANUV: Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen, IF-SGS: Institut Fresenius-SGS.
*H4PFOS oder 6:2-FTS entsprechen unterschiedlichen Nomenklaturen der Labore.
Bestimmungsgrenze jeder einzelne PFAS (BG) ≤ 0,001 µg/L

Tabelle 3-5. Untersuchte PFAS-Einzelsubstanzen im Labor der Hochschule Fresenius

Parameter	Parameter
Perfluorbutansäure (PFBA)	2H-Perfluoro-2-octansäure (6:2 FTUCA)
Perfluorpentansäure (PFPeA)	2H-Perfluoro-2-decansäure (8:2 FTUCA)
Perfluorhexansäure (PFHxA)	2H-Perfluoro-2-dodecansäure (10:2 FTUCA)
Perfluorheptansäure (PFHpA)	1H,1H,2H,2H-Perfluorhexansulfonat (4:2-FTS)
Perfluoroctansäure (PFOA)	1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonat (6:2-FTS)
Perfluornonansäure (PFNA)	1H,1H,2H,2H,-Perfluordecansulfonat (8:2-FTS)
Perfluordecansäure (PFDA)	Perfluoroctylphosphonic acid (PFOPA)
Perfluorundecansäure (PFUnDA)	Perfluordecylphosphonic acid (PFDPA)
Pefluordodecansäure (PFDoDA)	Perfluorhexylphosphonic acid (PFHxPA)
Perfluortridecansäure (PFTrDA)	6:2 Fluortelomerphosphatmonoester (6:2 PAP)
Perfluortetradecansäure (PFTeDA)	8:2 Fluortelomerphosphatmonoester (8:2 PAP)
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	6:2 Fluortelomerphosphatediester (6:2 di PAP)
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	8:2 Fluortelomerphosphatediester (8:2 di PAP)
Perfluorheptansulfonsäure (PFHpS)	2H,2H,3H,3H-Perfluorhexansäure (3:3-acid)
Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)	2H,2H,3H,3H-Perfluorheptansäure (4:3-acid)
Perfluordecansulfonsäure (PFDS)	2H,2H,3H,3H-Perfluoroctansäure (5:3-acid)
Perfluor-1-Octansulfonamid (FOSA)	2H,2H,3H,3H-Perfluornonansäure (6:3-acid)
N-Methylperfluor-1-Octansulfonamid (N-Me-FOSA)	2H,2H,3H,3H-Perfluordecansäure (7:3-acid)
N-Ethylperfluor-1-Octansulfonamid (N-Et-FOSA)	1H,1H,2H,2H-Fluortelomerethoxycaboxylat (6:2-FTEOC)
Perfluor-1-Octansulfonamidoessigsäure (FOSAA)	1H,1H,2H,2H-Fluortelomerethoxycaboxylat (8:2-FTEOC)
N-Ethylperfluor-1-Octanesulfonamidoessigsäure (N-Et-FOSAA)	N-Methylperfluor-1-Octansulfonamidoessigäure (N-Me-FOSAA)
2H,2H-Perfluordecansäure (8:2-FTCA)	2-Pefluoroctylethansäure (8:2-FTCA)
2H,2H-Perfluordodecansäure (8:2-FTCA)	2,3,3,3-Tetrafluoro-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluor-propoxy) -Propionsäure (HPFO-DA)

Bestimmungsgrenze jeder einzelne PFAS (BG) ≤ 0,001 µg/L

3.2.2 Bestimmung des Fluorids

Anorganische Fluor-Verbindungen in Konzentrationen > 0,2 µg/L können die AOF-Bestimmung stören (s. Abs. 4.1.3). Daher wurde das Fluorid in allen untersuchten Matrizes nach DIN EN ISO 10304-1 (2009) mittels IC analysiert. Der Anwendungs-

bereich des LHL-validierten IC-Verfahrens zur Bestimmung des Fluorids liegt zwischen 0,1 mg/L (Bestimmungsgrenze) und 1,0 mg/L mit einer erweiterten kombinierten Messunsicherheit (s. Abs. 4.1.2.3) von 6 %.

3.2.3 TOP-Assay (PFAS-Bestimmung nach Oxidation von Präkursoren)

Verbindungen, die zu stabilen PFCA und PFSA abgebaut werden können, werden als PFAS-Präkursoren (Precursors) bezeichnet. Diese Verbindungen zeigen die gleiche Grundstruktur: $F(CF_2)_n$-R, wobei R ein Alkohol, z. B. $-(CH2)_z$-OH bei den Fluortelomeralkoholen, oder Perfluoralkansulfonyl-Reste bei den N-methylierten und N-ethylierten Vertretern der FOSA (N-Me-FOSA und N-Et-FOSA) sein kann (Held und Reinhard, 2016).

Die experimentelle Umwandlung der Präkursoren in PFAS erfolgt mittels Hydroxylradikalen in wässrigen Lösungen bei alkalischem pH. Hydroxylradikale werden durch Thermolyse mit Peroxodisulfat bei einem pH >11 *in situ* hergestellt. Unter diesen Bedingungen werden die Präkursoren oxidiert und PFAS mit kürzeren C-Kettenlängen erzeugt (Houtz und Sedlak, 2012). Ein möglicher Ablauf der Oxidation ist in Abbildung 3-4 dargestellt.

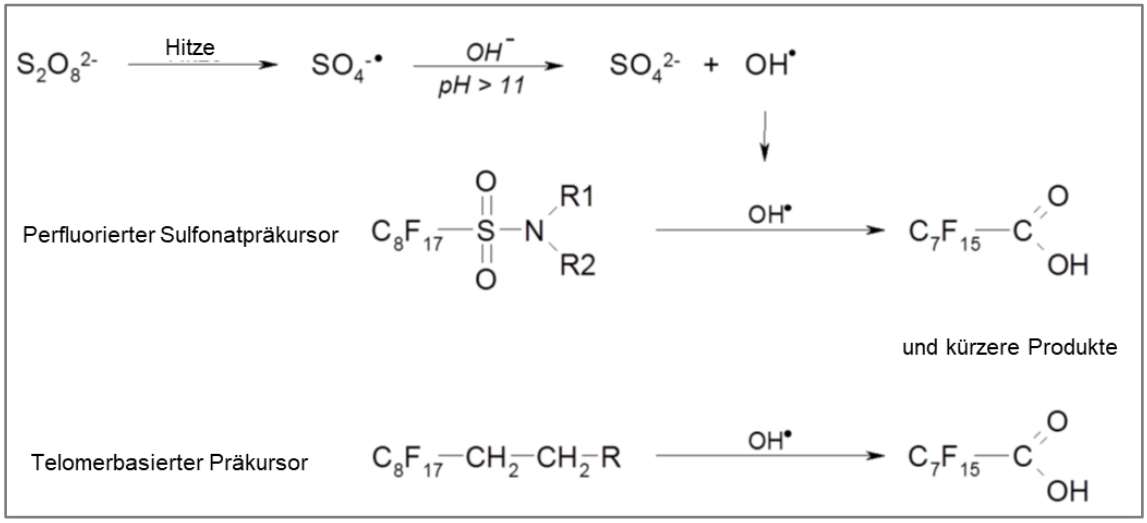


Abbildung 3-4. Schema der chemischen Oxidation der Präkursoren

Hydroxylradikale werden durch Thermolyse von Peroxodisulfat bei pH >11 *in situ* hergestellt. Diese Radikale führen zum Abbau der Präkursoren in PFAS und kürzeren Produkte (Held und Reinhard, 2016).

In kommerziellen Feuerlöschmittelprodukten können zahlreiche PFAS und Präkursoren vorhanden sein (Held und Reinhard, 2016; Baduel et al., 2017; Kotthoff und Bücking, 2018). Daher wurden im Universitätsklinikum Bonn, Institut für Hygiene und Öffentliche Gesundheit (IHPH), Abteilung Wasserhygiene Chemie, unter der Leitung von Dr. Skutlarek der PFAS-Gehalt von fünf Feuerlöschmitteln vor und nach Präkursor-Oxidation mittels LC-MS/MS gemessen (s. Abs. 4.2.3). Für die Oxidation der Präkursoren (TOP-Assay) wurden die Proben sechs Stunden mit Kaliumperoxodisulfat-Lösung (60 mmol/L) und Natriumhydroxid-Lösung (150 mmol/L) bei 85 °C behandelt (Houtz und Sedlak, 2012). Danach wurden die Proben mit HCl 37 % (HPLC-Qualität, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) neutralisiert und die PFAS mittels LC-MS/MS bestimmt. Zusätzlich wurde das AOF der originalen Feuerlöschmittel (ohne Oxidation) im LHL bestimmt. Die AOF-Resultate wurden mit den Daten der F-PFAS, mit und ohne Oxidation, verglichen (s. Abs.4.2.3).

3.2.4 Bestimmung des AOX nach DIN 9562 (2005)

Eine weitere Anwendung des in dieser Arbeit entwickelten CIC-Verfahrens ist die gleichtzeitige Bestimmung der organisch gebundenen Halogene AOCl, AOBr und AOI, zusäztlich zu den AOF Messungen. Damit wird die Berechnung des Summenparameters AOX mittels CIC (CIC-AOX) ermöglicht (s. Abs.4.5.2). Mit dem Ziel, die Eignung des CIC-Verfahrens für die Bestimmung des AOX im Vergleich zur Referenznorm (DIN 9562, 2005) zu prüfen, wurden 26 Oberflächenwasserproben durch CIC und dem normierten Verfahren für AOX parallel gemessen (s. Abs. 4.5.2).

Das AOX-Verfahren nach DIN 9562 (2005) wurde bis zum Jahr 2018 im LHL als Routinemethode für die Untersuchung von wässrigen Umweltproben verwendet. Das im Labor validierte Verfahren hatte eine Bestimmungsgrenze von 10 µg/L und eine erweiterte kombinierte Messunsicherheit (s. Abs. 4.1.2.3) von 14 %.

3.3 Auswahl der Feldproben für diese Studie

Um das validierte CIC-Verfahren (s. Abs. 4.1) zur Bestimmung von AOF und weiteren adsorbierbaren organisch Halogenverbindungen in wässrigen Umweltproben

anzuwenden, wurden verschiedene Matrizes (Oberflächenwasser, Kommunalabwasser, Deponiesickerwasser, Industrieabwasser und Grundwasser) im Zeitraum von 2014–2017 beprobt. Die Proben wurden in 1-Liter Braunglasflaschen gesammelt, mit HNO_3 65 % bei pH < 2 stabilisiert und gekühlt zum Labor transportiert. Die Proben wurden im Labor bis zur Analyse im Kühlraum (1–8 °C) aufbewahrt. Für alle Proben wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt (vgl. 3.1.4).

Ergänzend wurden Feuerlöschmittelproben auf AOF untersucht. Diese wurden nach Verdünnung mit Reinstwasser für die Messungen entsprechend der Vorgehensweise für wässrige Proben bearbeitet (vgl. Abs. 3.1.4).

4 Ergebnisse

4.1 Optimierung und Validierung

Zur Optimierung und Validierung der AOF-Messung wurde zunächst die Eignung verschiedener AK zur automatisierten Anreicherung der Proben über die Bestimmung der Blindwerte und AOF-WF (WF: Wiederfindung) analysiert (s. Abs. 4.1.1.1). Weiter wurden unterschiedliche Varianten der Probenvorbereitung getestet (s. Abs. 4.1.1.2). Anschließend wurde das Verfahren validiert (s. Abs. 4.1.2) und auf mögliche Störungen der AOF-Messungen aufgrund vorhandener anorganischer Chlor- und Fluor-Gehalte (vgl. Abs. 3.1.4) geprüft (s. Abs. 4.1.3). Auf der Basis der Ergebnisse zu den Optimierungs- und Validierungsarbeiten wurde das endgültige AOF-Verfahren zur Untersuchung der wässrigen Umweltproben festgelegt.

4.1.1 Etablierung des AOF-Verfahrens

4.1.1.1 Auswahl einer geeigneten Aktivkohle (AK) für das AOF-Verfahren

Prüfung der Blindwerte der AK

Bei der Verwendung von AK als Adsorbens für organische Halogene trat bei den CIC-Messungen stets ein Hintergrundsignal (Blindwert) auf. Zur Auswahl eines möglichst optimalen Materials wurden fünf AK-Qualitäten über das gesamte Verfahren geprüft. Tabelle 4-1 listet die mit dem CIC-System gemessenen Blindwerte bei Verwendung der getesteten AK nach der automatisierten Anreicherung von Reinstwasser auf (vgl. Abs. 3.1.3.1).

Tabelle 4-1. Blindwerte der geprüften Aktivkohle-Adsorbentien

Aktivkohle (AK)	Typ	AOF [µg/L]	SD	n
a1-AOXpack-PREMIUM *	Säule	1,5	0,1	3
Ujotit- AC-200-1200 **		1,6	0,8	3
Blücher®-SARATECH® Typ 100562 **		1,0	0,4	3
Hypercarb®**		0,7	0,3	3
BEKOlut-AK-200-1200 ®*	Kartusche	0,2	<0,1	3

Verbrennungs-Ionen-Chromatographie-(CIC) -Verfahren mit Reinstwasser und fünf verschiedenen AK (Säulen oder Kartuschen) (jeweils n = 3). SD: Standardabweichung; n: Anzahl der Messungen. * Produkt (Säule/Kartusche) kommerziell verfügbar. **Die AK-Säulen müssen im Labor manuell befüllt werden.

Von den geprüften AK lag nur die AK der Firma a1-environsciences (AOXpack-PREMIUM) als fertig gepackte Säulen vor. Die AK von Blücher® (SARATECH® Typ 100562), Ujotit (AC-200-1200) und Thermo Fischer Scientific GmbH (Hypercarb®) mussten dagegen manuell in Glassäulen gepackt werden. Die Firma BEKOlut® bietet die AK als Solid Phase Extraction (SPE) Kartuschen (AK-200-1200) an, was eine manuelle Bearbeitung der Probe bei der Anreicherung erforderte. Die geprüften AK zeigten vergleichbare AOF-Blindwerte zwischen 1,0 und 1,6 µg/L AOF). Das Material Hypercarb® wies einen niedrigen Blindwert von 0,7 µg/L AOF auf, jedoch ergab die Analyse des PFBS-Standards eine WF von nur 7 %. Aus diesem Grund wurde diese AK nicht weiterverwendet. Die AK der SPE-Kartusche BEKOlut® wies den niedrigsten Blindwert auf. Allerdings war bei der Verwendung dieser AK keine Automatisierung der Probenvorbereitung möglich.

Weiter wurde zur Identifizierung von Adsorbentien mit niedrigen Blindwerten der Feststoff der SPE-Kartuschen Oasis® WAX (Waters GmbH, Eschborn, Deutschland) ohne Anreicherungsschritt mittels CIC direkt verbrannt und gemessen (vgl. Abs. 3.1.3.2). Die gemessenen AOF-Blindwerte von 0,30 und 0,22 µg/L lagen nicht niedriger als die unter den gleichen Einstellungen beobachteten Blindwerte (0,30–0,36 µg/L AOF) mit der AK von a1-environsciences (AOXpack-PREMIUM). Darüber hinaus wurde das Verbrennungs- und Absorptionsmodul des CIC-Systems als Folge der unvollständigen Verbrennung des SPE-Materials stark verunreinigt.

Unter den verwendeten Verbrennungseinstellungen war das Oasis® WAX für die AOF-Methode deshalb nicht verwendbar.

Die Prüfung auf etwaige Blindwerteinträge durch Gase, Absorptionslösungen, weitere verwendete Lösungen und Säuren ergaben keine messbaren IC-Signale. Beiträge der verwendeten Betriebsmittel zum AOF konnten somit ausgeschlossen werden.

Einfluss der AK auf die WF von Standardsubstanzen

Zur Analyse des potenziellen Einflusses des Adsorbens auf die WF der organischen halogenierten Substanzen wurden drei kommerzielle Aktivkohlen der Hersteller Blücher®, Dr. Felgenträger & Co (Ujotit) und a1-environsciences für die Analytik über das AOF-Gesamtverfahren untersucht. Die WF wurden für die Standards PFBS, 4-Fluorbenzoesäure (4-FBE) sowie 4-Chlor-, 4-Brom- und 4-Iodbenzoesäure (4-XBE) in Reinstwasser (jeweils n = 3) geprüft. Die eingestellten Halogen-Konzentrationen entsprachen jeweils 10 µg/L[2] (F, Cl, Br und I). Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-1 dargestellt. Die AOF-Blindwerte betrugen 0,5 µg/L (Blücher®), 1,0 µg/L (Ujotit) und 1,1 µg/L (a1) (jeweils n = 2). Die AOCl-Blindwerte lagen bei 0,5 µg/L (Blücher®), 2,1 µg/L (Ujotit) und 1,2 µg/L (a1). Für AOBr und AOI lagen die Blindwerte unter der Nachweisgrenze.

Die AK von Blücher® und a1-environsciences zeigten die höchsten WF mit Werten von 105 % und 104 % für PFBS und 107 % und 94 % für 4-Fluorbenzoesäure (4-FBE). Bei der AK Blücher® waren die WF für AOCl und AOBr am höchsten. Dagegen war bei dieser AK die WF für AOI mit 73 % am geringsten. Die WF der AK von Ujotit waren mit Werten von 71–86 % für AOCl, AOBr und AOI geringer als die WF der AK von Blücher® und a1-environsciences.

[2] Auf die Angaben der molaren Konzentrationen wurde aufgrund der besseren Nachvollziehbarkeit der Experimente verzichtet.

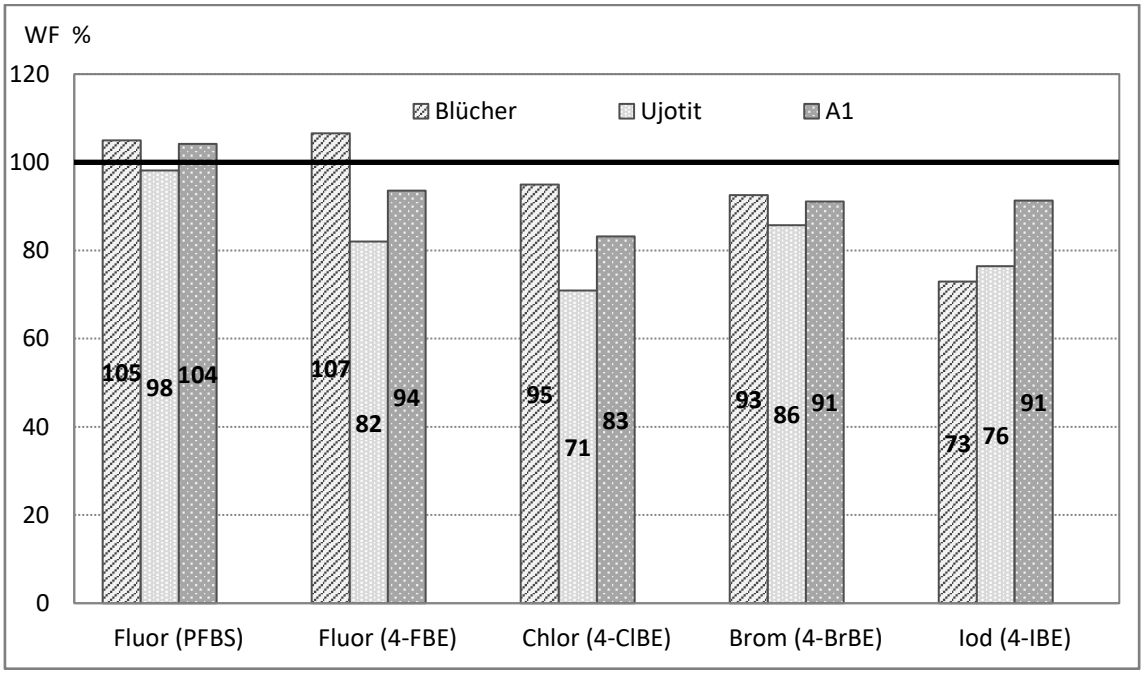


Abbildung 4-1. Einfluss der Aktivkohle (AK) auf die Wiederfindung (WF) von Standardsubstanzen

Lösungen von Perfluorbutansulfonsäure (PFBS), 4-Fluor-, 4-Chlor-, 4-Brom und 4-Iodbenzoesäure (jeweils 10 µg/L Halogen) wurden an die AK Blücher, Ujotit und A1 (a1-environsciences) adsorbiert und mittels Verbrennungs-Ionen-Chromatographie (CIC) bestimmt.

Die AK von a1-environsciences zeigte eine gute durchschnittliche WF für alle Halogene mit Werten von 83–104 % und einem WF-Mittelwert über alle geprüften Substanzen von 93 %.

Aufgrund der Ergebnisse der Blindwert- und WF-Experimente wurden die fertig gepackten AK-Säulen der Firma a1-environsciences, (AOXpack-PREMIUM) (vgl. Abs. 3.1.2) für die weitere Entwicklung der Methode sowie für die Routineuntersuchungen ausgewählt.

4.1.1.2 Varianten der Probenvorbereitung

Vergleich der Schüttelmethode zur Säulenmethode

Für Proben mit hohem Schwebstoff- oder Partikelgehalt, bei denen aufgrund einer potenziellen Verstopfung eine Anreicherung über AK-Säulen (Abbildung 3-2) nicht möglich ist, empfiehlt die AOX-Norm (DIN EN ISO 9562, 2005) eine abweichende Anreicherungsmethode. Diese Variante, in der AOX-Norm als Schüttelmethode beschrieben, wurde mit dem Säulenverfahren verglichen. Dazu wurden 100 mL Probe

und 5 mL Nitrat-Stammlösung (0,01 mol/L) mit 100 mg AK (Abimed A1TX070SCH, a1-environsciences GmbH, Düsseldorf, Deutschland) 60 min geschüttelt (Horizontalschüttler, HS 501 digital, IKA®-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Deutschland). Nach der Filtration der AK über Polycarbonat (Porengröße = 0,4 µm; 23006-47-N, Sartorius, Göttingen, Deutschland) wurde der Filterkuchen mit dem Filtermaterial verbrannt. Zwei Blindwerte (AK und Filter) wurden parallel zu jeder Messserie mitgeführt. Alle Ergebnisse wurden blindwertkorrigiert.

Zur Bestimmung möglicher Ergebnisunterschiede zwischen beiden Anreicherungsmethoden bei der AOF-Messung wurden fünf Ablaufproben von Kommunalabwasseranlagen gemessen. Die AOF-Mittelwerte der Doppelbestimmungen und die Spannweiten der Messwerte für die untersuchten Proben (A–E) sind in Abbildung 4-2 dargestellt.

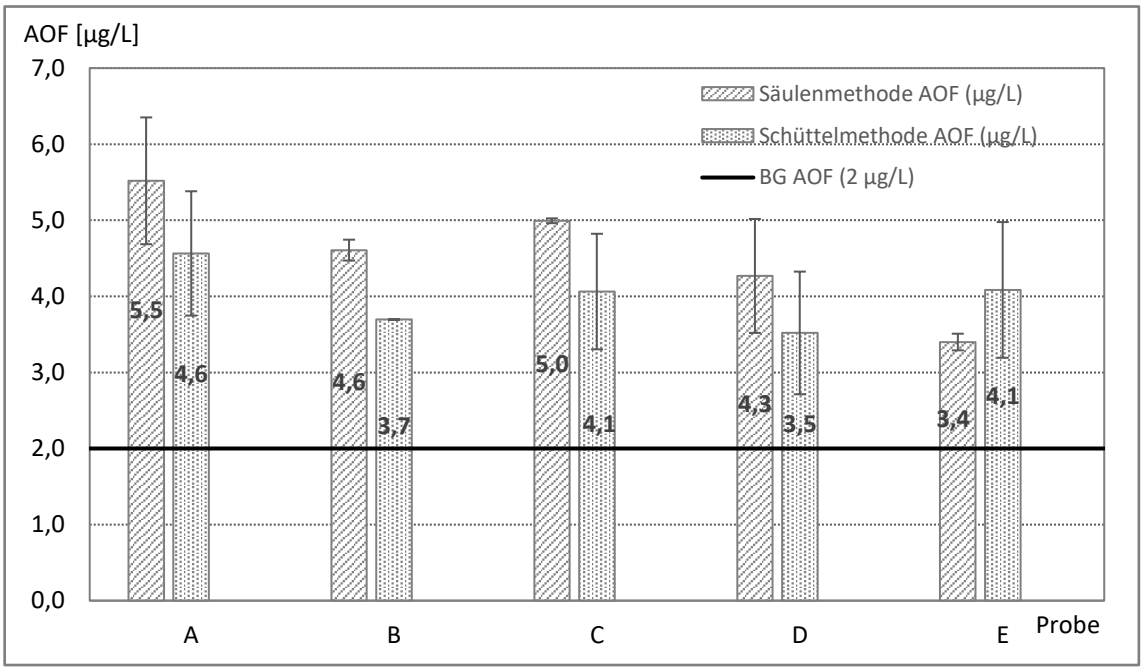


Abbildung 4-2. Vergleich der Varianten der Probenvorbereitung

AOF-Werte der Verbrennungs-Ionen-Chromatographie (CIC) von fünf Kommunalabwasserproben (A–E) nach Anreicherung mit dem Schüttel- und Säulenverfahren. Darstellung der Mittelwerte (n = 2) und Spannweiten. BG = Bestimmungsgrenze.

Die Unterschiede zwischen den AOF-Ergebnissen lagen zwischen 16–21 % für die beiden Anreicherungsverfahren. Die Blindwerte betrugen 0,7 µg/L AOF (Schüttelverfahren: SD: 0,2 µg/L; n = 4) und 1,4 µg/L AOF (Säulenverfahren: SD µg/L: 0,04; n = 5).

Eine volle Automatisierung der Anreicherung war nur mit dem Säulenverfahren möglich. Daher wurden alle weiteren Proben mittels Säulenverfahren angereichert (s. Abs. 3.1.4).

Einfluss der Filtration der Proben auf die AOF-Werte

Wässrige Umweltproben können Schwebstoffe enthalten, an denen organische Fluorverbindungen adsorbieren können. Nach dem in dieser Arbeit entwickelten Verfahren (3.1.4), werden die Proben original (unfiltriert) für die Bestimmung des AOF verwendet. Allerdings ist es eines der Ziele dieser Arbeit, die mittels CIC erarbeiteten AOF-Ergebnisse mit den mittels LC-MS/MS erarbeiteten F-PFAS-Ergebnissen zu vergleichen (Abs. 2.2 und 4.2). Mittels LC-MS/MS werden die Proben durch SPE-Extraktion bearbeitet (DIN 38407-42, 2011), auf diese Weise werden die Schwebstoffe der Probe vor der analytischen Bestimmung entfernt.

Daher wurde geprüft, ob eine Filtration der Proben (Industrieabwasser, Kommunalabwasser, Oberflächenwasser und Bodeneluat; insgesamt n = 18) die AOF-Werte beeinflusst (s. Tabelle 4-2). Die Proben wurden ohne und mit Filtration über Polycarbonatfilter mit einer Porengröße von 0,4 µm (23006-47-N, Sartorius, Göttingen, Deutschland) bearbeitet.

Die AOF-Werte der filtrierten und unfiltrierten Proben zeigten Unterschiede von 1–96 %. Schwebstoffhaltige, gefärbte oder getrübte Proben (F8, F10, F11, F16, F17, F18), zeigten unfiltriert deutlich höhere AOF-Ergebnisse als nach der Filtration.

Tabelle 4-2. Einfluss der Filtration der Proben aus Umweltmatrizes auf die AOF-Bestimmung

Probe	Matrix	AOF [µg/L]		E%
		Unfiltriert	Filtriert	
F1	Industrieabwasser	151	145	4
F2		188	189	-1
F3	Kommunalabwasser	<2	<2	NA
F4		2,3	<2	NA
F5	Oberflächenwasser	16	11	30
F6		<2	2,2	NA
F7		2,9	2,7	7
F8 *		11	4,3	61
F9		240	255	-6
F10 *		69	2,9	96
F11 *		5,3	2,6	51
F12		3,1	<2	NA
F13		2,5	<2	NA
F14		2,9	2,4	16
F15		<2	2,7	NA
F16 *		6,2	2,2	65
F17 *	Bodeneluat	38	26	32
F18 *		78	56	27

Die AOF-Werte unfiltrierter und filtrierter Proben aus vier Umweltmatrizes (n = 18) wurden verglichen, um den möglichen Einfluss der Schwebstoffe zu prüfen. *Offensichtlich vorhandene Schwebstoffe, Trübung und/oder Färbung der Probe. E% = (AOF-Unfiltriert - AOF-Filtriert) x100/ AOF-Unfiltriert. NA: nicht auswertbar da Ergebnisse < Bestimmungsgrenze.

4.1.2 Validierungskenndaten des AOF-Verfahrens

Nach der Auswahl einer geeigneten AK für die automatisierte Anreicherung der Proben (vgl. Abs. 4.1.1.1) und Festlegung aller Arbeitsbedingungen (vgl. Abs. 3.1.3 und 4.1.1) wurden die Validierungskenndaten des optimierten CIC-AOF-Verfahrens erhoben.

4.1.2.1 IC-Kalibrierung und Linearität der Kalibrierfunktion für die AOF-Bestimmung

Vor der Kalibrierung des IC-Messsystems wurde die Linearität der Kalibrierfunktion im Arbeitsbereich 2–500 µg/L Fluorid über die Punkt-zu-Punkt-Steigung nach DIN 38402-51 (2017) festgestellt. Auf der Basis der zu erwartenden AOF-Gehalte in Realproben wurde das IC-Verfahren im Arbeitsbereich von 2–100 µg/L Fluorid kalibriert. Die Herstellung der Kalibrierstandards mit Verdünnungen einer kommerziellen Fluorid-Stammlösung (1000 mg/L, 52,6 mmol/L Fluorid, vgl. Abs. 3.1.2) ist in der Tabelle 4-3 dargestellt.

Tabelle 4-3. Pipettierschema für die Herstellung der Fluorid-Kalibrierstandards zur Auswertung der AOF-Analysen

Konzentration des Kalibrierstandards		Zusatz Standardlösung 1 * (mL)	Zusatz Standardlösung 2 ** (mL)	Zusatz Reinstwasser (mL)	Endvolumen (mL)
[µg/L F]	[µmol/ F]				
2	0,11	--	1,00	4,0	5
5	0,26	--	2,50	2,5	5
10	0,53	0,50	--	4,5	5
25	1,32	1,25	--	3,75	5
50	2,63	2,50	--	2,5	5
75	3,95	3,75	--	1,25	5
100	5,26	5,00	--	0	5

*Standardlösung 1: 100 µg/L (Verdünnung der Stammlösung*** 1:100 mit Reinstwasser). **Standardlösung 2: 10 µg/L (Verdünnung der Standardlösung 1 1:10 mit Reinstwasser).***Stammlösung: 10 mg/L (Verdünnung der kommerziellen Fluorid-Lösung (s. Abs. 3.1.2) 1:100 mit Reinstwasser).

Der gleiche Konzentrationsbereich und dasselbe Pipettierschema wurden für die IC-Kalibrierung zur Auswertung der Analysen der anderen in dieser Arbeit gemessenen organisch gebundenen Halogene aufgrund der zu erwartenden Konzentrationssbereiche verwendet. Abbildung 4-3 zeigt ein Beispiel-Chromatogramm mit Detektion der Leitfähigkeit für Fluorid, Chlorid und Bromid. Für Iodid wurde eine UV-Detektion (226 nm) durgeführt (Abbildung 4-4).

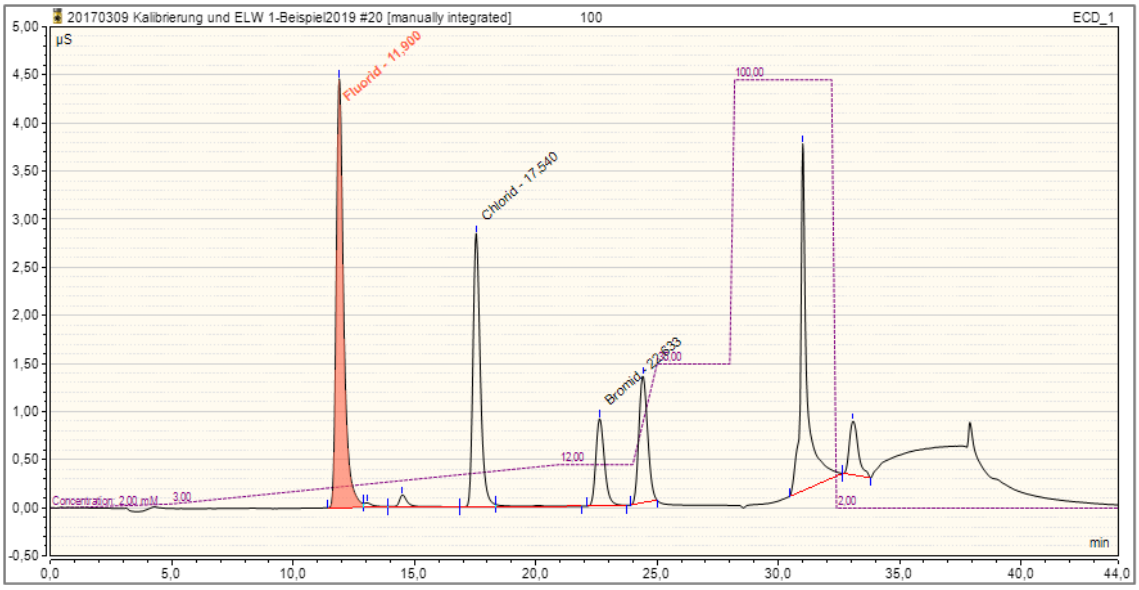


Abbildung 4-3. Beispiel eines Chromatogramms der Kalibrierung zur Bestimmung von Fluorid, Chlorid und Bromid mittels Ionenchromatographie (IC)

IC-Chromatogramm (Leitfähigkeit) der Standardlösungen 100 µg/L[3] Fluorid, Chlorid, und Bromid mit Retentionszeiten von 11,9; 17,5 und 22,8 min. Ordinate: IC-Signal (µS), Abszisse: Laufzeit (min).

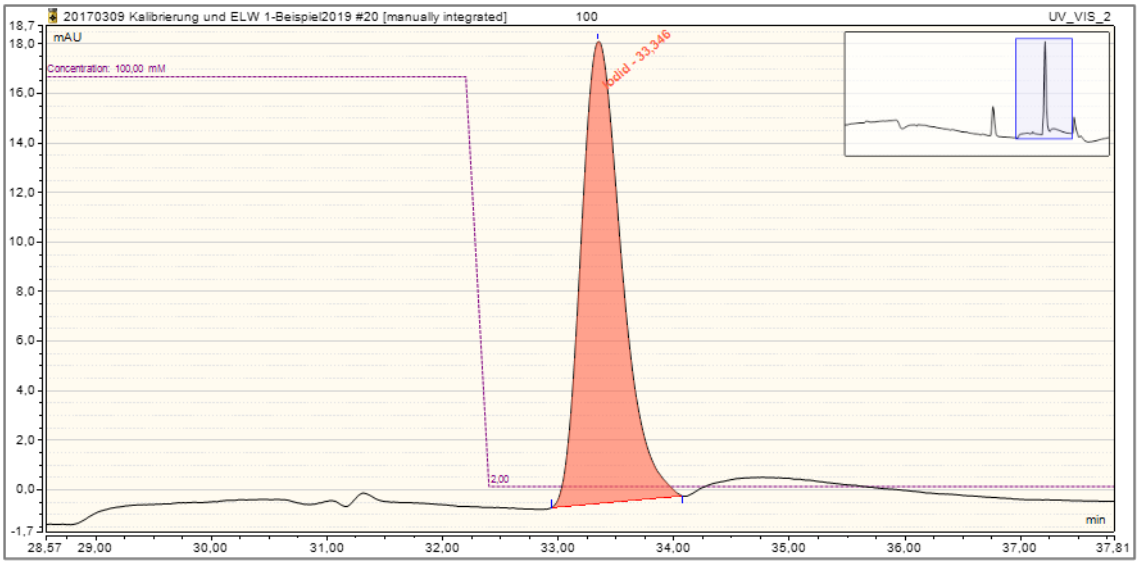


Abbildung 4-4. Beispiel eines Chromatogramms der Kalibrierung zur Bestimmung des Iodids mittels Ionenchromatographie (IC)

IC-Chromatogramm (UV-Detektion) der Standardlösung 100 µg/L[4] Iodid mit einer Retentionszeit von 33,3 min. Ordinate: IC-Signal (µS), Abszisse: Laufzeit (min).

[3] 100 mg/L Halogen entsprechen 5,26 mmol/L Fluorid, 2,82 mmol/l Chlorid und 1,25 mmol/L Bromid.
[4] 100 mg/L Halogen entsprechen 0,79 mmol/L Iodid.

4.1.2.2 Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Die Nachweis- und die Bestimmungsgrenze für AOF wurden unter Berücksichtigung der Blindwerte nach DIN 38402-60 (2013) berechnet. Die Nachweisgrenze wurde durch die Multiplikation der Wiederholstandardabweichung (s_0) der Blindwertproben (n = 10) mit 3 und Addition des arithmetischen Mittelwertes (MW) der gemessenen Blindwerte (Nachweisgrenze = $3s_0$ + MW) ermittelt. Die Bestimmungsgrenze wurde unter Berücksichtigung der Blindwerte nach der Gleichung: Bestimmungsgrenze = $k \cdot 3s_0$+MW abgeschätzt. Ein k = 3 entspricht einer relativen Ergebnisunsicherheit von 33 % auf einem Signifikanzniveau von α = 0,01. Die Berechnungen ergaben 1,3 µg/L AOF für die Nachweisgrenze und 2,0 µg/L AOF für die Bestimmungsgrenze (Tabelle 4-4).

4.1.2.3 Messunsicherheit

Die kombinierte Messunsicherheit berücksichtigt zufällige (*u(Rw)*: Präzision bzw. Reproduzierbarkeit) und systematische Abweichungen (*u(bias)*: Richtigkeit bzw. Methoden- und Labor-Bias) der Messungen. Die beiden Komponenten werden als kombinierte Messunsicherheit (u_c), nach der Gleichung $u_c=\sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2}$, berechnet. Für ein Vertrauensintervall von 95 % wird die kombinierte Messunsicherheit mit dem Faktor 2 multipliziert. Dieses Resultat entspricht der erweiterten kombinierten Messunsicherheit (U) (Nordtest TR 537; Magnusson et al., 2012).

Zur Berechnung der erweiterten kombinierten Messunsicherheit wurde die Standardabweichung aus der Mittelwert-Kontrollkarte (zufällige Abweichung, *u(Rw)* = 4,53 %) sowie WF von PFBS in Standardlösungen (n = 10) (systematische Abweichung, *u(bias)* = 4,66 %) verwendet. Die Berechnung erfolgte nach DIN ISO 11352 (2013). Danach betrug die erweiterte kombinierte Messunsicherheit 13 %. Die Validierungskenndaten des AOF-Verfahrens sind in Tabelle 4-4 zusammengefasst.

Tabelle 4-4. Validierungskenndaten des optimierten AOF-Verfahrens

Parameter	X_{NG} [µg/L]	X_{BG} [µg/L]	Vx_0 (%)	WF (%)	U (%)
AOF	1,3	2,0	1,18	100	13

XNG: Nachweisgrenze (nach DIN 38402-60, 2013); XBG: Bestimmungsgrenze (nach DIN 38402-60, 2013, Leerwertmethode); Vx0: Verfahrensvariationskoeffizient nach DIN 38402-51, Anhang A, 2017; WF: Wiederfindung aus 10 µg/L AOF (Perfluorbutansulfonsäure (PFBS), n = 10); U: erweiterte kombinierte Messunsicherheit.

4.1.2.4 Interne Qualitätssicherung

Als interne Qualitätssicherung wurden Blindwert- und Mittelwertkontrollkarten in der Routine mitgeführt.

In jeder Messserie wurden mindestens zwei CIC-Blindwertproben gemessen. Blindwertzielkarten mit einer Ausschlussobergrenze von 2 µg/L AOF wurden geführt.

Die folgenden Qualitätskontrollen wurden in jeder Messserie bestimmt:

a. Direkte Verbrennung einer PFBS-Lösung (10 µg/L AOF) zur Kontrolle des CIC-Geräts unabhängig von der Probenvorbereitung.
b. Bestimmung einer PFBS-Lösung (10 µg/L AOF) über das Gesamtverfahren.

Mittelwertkontrollkarten wurden für a. und b. durchgeführt. Als Qualitätsziel wurde eine erlaubte Abweichung von ± 15 % vom Erwartungswert festgelegt.

4.1.2.5 Externe Qualitätssicherung

Das Verfahren zur AOF-Bestimmung mittels CIC befand sich zur Zeit der Durchführung der vorliegenden Experimente in der Entwicklungs- und Implementierungsphase. Zu dieser Zeit haben nur wenige Labore AOF bestimmt. Aus diesem Grund wurden keine AOF-Ringversuche angeboten. Als Alternative wurde eine Vergleichsmessung organisiert, deren Ergebnisse in Abschnitt 4.1.4 dargestellt sind.

4.1.2.6 WF fluororganischer Verbindungen

WF ausgewählter Substanzen in Wasser

Untersucht wurden mit dem AOF-Verfahren 28 poly- und perfluorierte Substanzen, darunter zehn perfluorierte Alkylverbindungen, die gemäß der DIN 38407-42 (2011) mittels LC-MS/MS bestimmt werden können (C4–C10 Kohlenstoffatome), PFSA (C4, C6 und C8), kurzkettige Fluorverbindungen (Trifluormethansulfonsäure, Trifluoressigsäure und Pentafluorpropionsäure), 4-Fluor-, 4-Chlor-, 4-Brom-, und 4-Iodbenzoesäure sowie vier Feuerlöschmittelwirkstoffe (Capstone A®, Capstone B®, Berki Cold® und Berki Cold Premix®) (Tabelle 3-1). In Tabelle 4-5 sind die Ergebnisse für die untersuchten Substanzen dargestellt.

Von den 28 mittels CIC geprüften Verbindungen zeigten PFPeA und PFBS mit 95 % und 100 % die höchsten WF für die Gruppen der PFCA und PFSA. Auch die Perfluoralkansulfonate Natrium-Perfluor-1-Propansulfonat (PFPrS) und Natrium-Perfluor-1-Pentansulfonat (PFPS) zeigten mit 99 % und 92 % gute WF. Die Verbindungen Trifluormethansulfonsäure (TMSA) (C1), Trifluoressigsäure (TFA) (C2) und Pentafluorpropionsäure (PFPrA) (C3) wurden beim Einsatz von Konzentrationen bis zu 100 µg/L AOF nicht detektiert (WF 0 %; Werte < Nachweisgrenze). Der PFAS-Präkursor HFPO-DA zeigte eine WF von 85 %.

Für die untersuchten Feuerlöschmittel lagen die WF im Bereich von 64–121 %. Die Gehalte an Fluor dieser kommerziellen Produkte wurden nach Informationen des Herstellers kalkuliert.

Die halogenierten Benzoesäuren 4-Fluorbenzoesäure, 4-Chlorbenzoesäure, 4-Brombenzoesäure und 4-Iodbenzoesäure ergaben WF zwischen 83 % und 94 %.

Tabelle 4-5. Wiederfindung (%) der organischen fluorierten Substanzen (AOF) in Wasser

Gruppe*	Substanz	n	AOF [µg/L] dotiert	AOF [µg/L] ist	WF (%)	SD
Perfluoralkylcarboxylsäuren (PFCA)	Trifluoressigsäure (TFA)	3	100	<2	NB	NB
	Pentafluorpropionsäure (PFPrA)	3	100	<2	NB	NB
	Perfluorbutansäure (PFBA)	3	10	5,2	52	0,2
	Perfluorpentansäure (PFPeA)	3	10	9,5	95	0,2
	Perfluorhexansäure (PFHxA)	3	10	8,4	84	0,1
	Perfluorheptansäure (PFHpA)	3	10	8,2	82	0,2
	Perfluoroctansäure (PFOA)	5	10	6,4	64	0,9
	Perfluornonansäure (PFNA)	3	10	4,7	47	0,6
	Perfluordecansäure (PFDA)	3	10	4,1	41	1,1
Perfluoralkansulfonsäuren (PFSA)	Trifluormethansulfonsäure (TMSA)	3	100	<2	NB	NB
	Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	6	10	10	100	1,1
	Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	3	10	9,4	94	1,7
	Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)	2	10	6,4	64	0,7
n:2 Fluortelomer-Sulfonsäuren (n:2 FTSA)	6:2-Fluortelomer-Sulfonsäure (H4PFOS)	5	14	8,9	64	0,3
PFAS-Mix	Chiron AS	4	13	8,6	66	0,4
		3	33	20	61	0,1
Perfluoralkan-sulfonate	Natrium-Perfluor-1-Propansulfonat (PFPrS)	2	8,5	8,4	99	0,7
	Natrium-Perfluor-1-Pentansulfonat (PFPS)	2	10	9,2	91	0,1
Polyfluoralkyl-ethercarboxylsäuren	2,3,3,3-Tetrafluor-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluorpropoxy)-Propionsäure (HFPO-DA)	2	13	11	85	0,1
Perfluoralkansulfonyl-fluoride (PASF)	Perfluor-1-Butansulfonylfluorid (PBSF)	2	106	17	16	1,6
	Perfluor-1-Octansulfonylfluorid (POSF)	2	94	24	26	1,5
Feuerlöschmittel (kommerzielle Produkte)	Capstone™ 1183	3	24	16	67	0,4
	Capstone™ 1157	3	25	16	64	0,4
	Berki Cold®	2	72	49	68	1,3
	Berki Cold® Premix	2	49	60	122	3,2
Halogenierte Benzoesäuren	4-Fluorbenzoesäure	3	10	9,4	94	0,9
	4-Chlorbenzoesäure	3	10	8,3	83	0,5
	4-Brombenzoesäure	3	10	9,1	91	0,7
	4-Iodbenzoesäure	3	10	9,1	91	0,7

*Klassifizierung nach Buck et al., 2011; NB: Nicht berechenbar; SD: Standardabweichung.

WF ausgewählter Substanzen in wässrigen Umweltproben

Zur Überprüfung des potenziellen Einflusses der Matrizes wässriger Umweltproben auf die AOF-Bestimmung wurden PFBS und 4-Fluorbenzoesäure (jeweils 10 µg/L AOF) nach Dotierung von Realproben untersucht. Dazu wurden Proben der ersten Probenahmen der Matrizes Oberflächenwasser und Kommunalabwasser verwendet (s. 4.3.1, 4.3.2). Die WF in Kommunalabwasser und Oberflächenwasser lagen zwischen 91 % und 93 % (Tabelle 4-6). Die originalen AOF-Gehalte der Realproben wurden substrahiert.

Tabelle 4-6. AOF-Wiederfindung (WF) von Perfluorbutansulfonsäure (PFBS) und 4-Fluorbenzoesäure (4-FBS) in realen Matrizes

Matrix	Standard	Kürzel	n	AOF [µg/L] dotiert	WF (%)	SD
Kommunalabwasser	Perfluorbutansulfonsäure	PFBS	7	10	91	5,9
	4-Fluorbenzoesäure	4-FBS	5	10	93	19
Oberflächenwasser	Perfluorbutansulfonsäure	PFBS	8	10	99	5,6

n: Anzahl der Messungen, SD: Standardabweichung.

4.1.3 Untersuchung möglicher Störungen des AOF-Verfahrens

4.1.3.1 Anorganisches Chlor

Beim AOX-Verfahren (DIN EN ISO 9562, 2005) können Konzentrationen > 1 g/L Chlorid aufgrund der Adsorption des Chlorids an AK während der Anreicherung zu einem „AOX-Überbefund“ führen, weil das Chlorid durch die Natriumnitrat-Waschlösung (0,01 mol/L) nicht vollständig von der Säule verdrängt werden kann. In der vorliegenden Arbeit wurden die Proben in Anlehnung an das AOX-Verfahren bearbeitet (vgl. Abs. 3.1.4). Um den möglichen Einfluss des Chlorids auf die Ergebnisse des AOF-Verfahrens zu prüfen, wurden die WF der Standards PFBS und 4-Fluorbenzoesäure (jeweils 10 µg/L AOF) mit dotierten Chlorid-Konzentrationen von 0,5 g/L, 1,0 g/L und 5,0 g/L (14, 28 und 141 mmol/L Cl^-) gemessen. Die WF für

PFBS betrugen zwischen 94 und 98 %, während die Befunde für die 4-Fluorbenzoesäure von 88–94 % variierten. Im Chromatogramm wurden keine Störungen des Fluorid-Peaks durch das Chlorid-Signal beobachtet.

4.1.3.2 Anorganisches Fluor

Weiter wurde geprüft, ob die AOF-Bestimmung durch anorganische Fluor-Verbindungen beeinflusst wird. Vorläufige Untersuchungen an Reinst-, Trink- und Abwasserproben hatten ergeben, dass Fluorid in Konzentrationen < 0,2 mg/L keinen signifikanten Beitrag zum AOF leistet (Wagner et al., 2013).

Eine mögliche Anwendung des CIC-Verfahrens ist die AOF-Messung in Abwasserproben. Im Rahmen der Überwachung der Abwasserqualität sind Fluorid-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Industriebranche bis zu 50 mg/L erlaubt (z. B. „Metallbearbeitung, Metallverarbeitung“ (AbwV, 2020). Daher wurde Fluorid in Reinstwasser im Konzentrationsbereich zwischen 0,2–50 mg/L (0,01–2,6 mmol/L F) (jeweils n = 3) mittels CIC untersucht. Bei den gewählten Verfahrensbedingungen (vgl. Abs. 3.1.3) lieferte das Fluorid ab 0,2 mg/L einen nachweisbaren Beitrag zum AOF (1,6 µg/L). Der maximale Beitrag bei 50 mg/L Fluorid betrug 16 µg/L AOF (Abbildung 4-5).

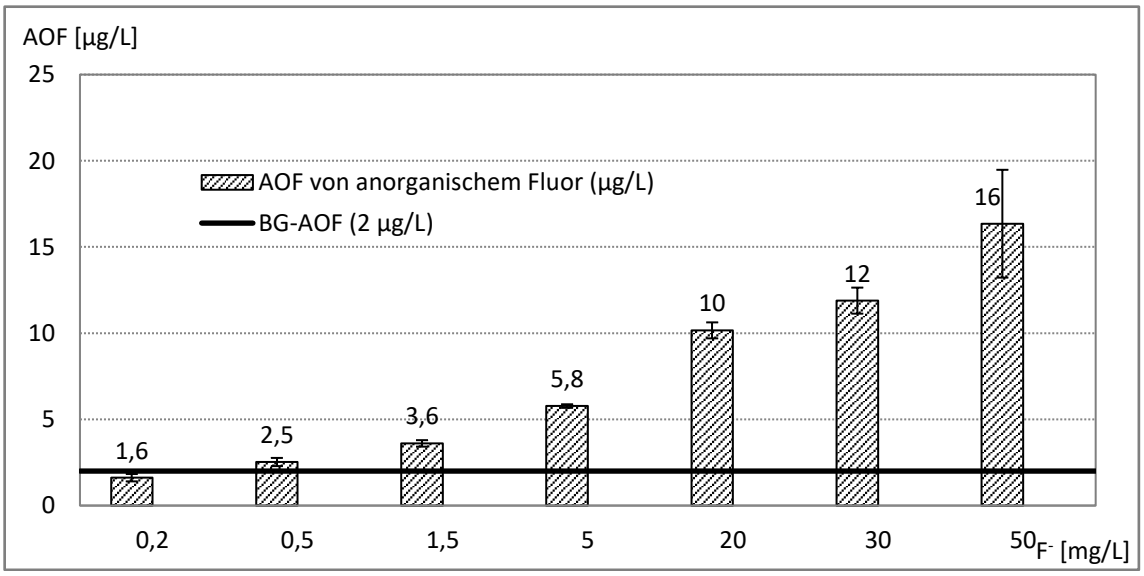


Abbildung 4-5. AOF-Beitrag durch anorganisches Fluor

Ein möglicher Beitrag von anorganischem Fluor zu den AOF-Ergebnissen wurde im Konzentrationsbereich 0,2–50 mg/L Fluorid in Reinstwasser (jeweils n = 3) mittels Verbrennungs-Ionen-Chromatographie (CIC) geprüft. Steigende Konzentrationen an Fluorid erzeugen Werte von 1,6–16 µg/L AOF. BG: Bestimmungsgrenze (schwarze Linie).

Zur weiteren Überprüfung des Einflusses von Fluorid auf die WF des organischen Fluors wurde der Waschschritt bei der Anreicherung von PFBS-Lösungen (10 µg/L AOF) mit steigenden Fluorid-Konzentrationen (0,2, 1,5 und 30 mg/L) variiert (25 ml Wasser bzw. 25 mL oder 50 mL Natriumnitrat-Waschlösung 0,01 mol/L) (vgl. Abs. 3.1.4). Zur Simulation einer möglichst natürlichen Chlorid-haltigen Matrix (z. B. Grundwasser, Oberflächenwasser, Abwasserabläufe) wurde das Experiment durch eine Probe mit 10 µg/L AOF, 0,2 mg/L Fluorid und 50 mg/L Chlorid ergänzt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-6 dargestellt.

Die WF des AOF in den fluoridfreien Proben variierte zwischen 91 % und 98 %. Durch den Waschschritt mit 25 ml Wasser wurde das Fluorid unzureichend von der AK entfernt. Fluorid-Konzentrationen von 0,2 mg/L zeigten akzeptable AOF-WF mit bis zu 107 % (laborinternes Akzeptanzkriterium ± 15 %, vgl. 4.1.2.4). Lösungen mit 1,5 und 30 mg/L Fluorid wiesen dagegen erhöhte WF bis 279 % auf, die durch die Natriumnitrat-Waschlösung nicht ausreichend reduziert werden konnten. Eine Variation der Volumina der Waschlösung und die Simulierung der chloridhaltigen Matrix hatten keinen signifikanten Einfluss auf die WF des AOF.

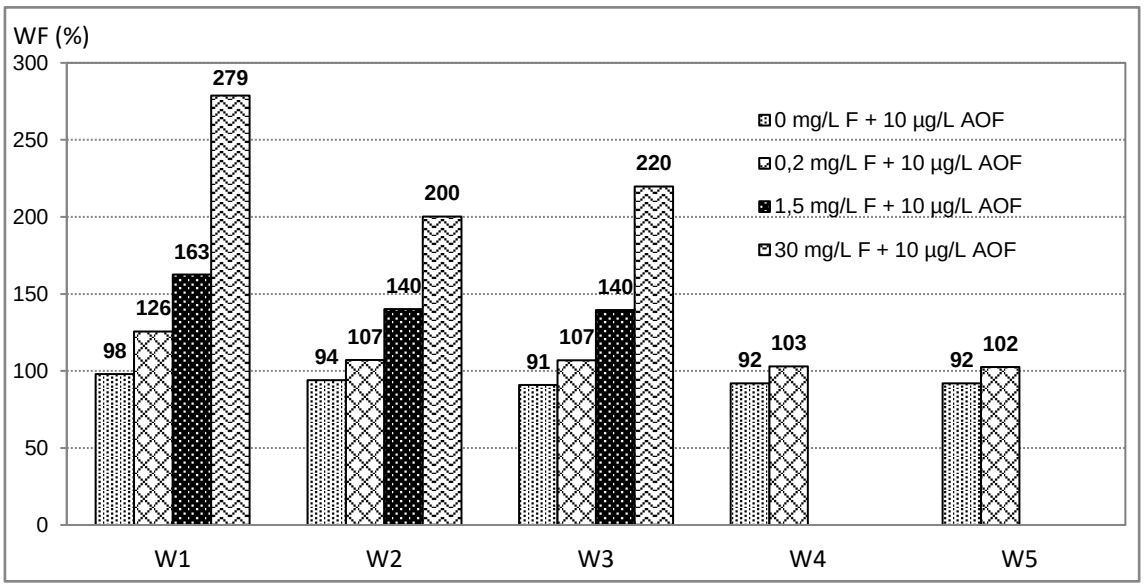


Abbildung 4-6. Wiederfindung (WF) von AOF-Standards mit steigenden Konzentrationen anorganischen Fluorids

Lösungen mit 10 µg/L AOF von Perfluorbutansulfonsäure (PFBS) und steigenden Fluorid-Konzentrationen (0,2; 1,5 und 30 mg/L) wurden mit variablen Waschschritten behandelt. W1: Waschung mit 25 ml Reinstwasser; W2: Waschung mit 25 ml Natriumnitrat-Lösung; W3: Waschung mit 50 ml Natriumnitrat-Lösung; W4: Matrix mit 50 mg/L Chlorid, Waschung mit 25 ml Natriumnitrat-Lösung; W5: Matrix mit 50 mg/L Chlorid, Waschung mit 50 ml Natriumnitrat-Lösung.

Die Fluorid-Konzentrationen der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Umweltproben wurden mittels IC (vgl. Abs. 3.2.2) gemessen und lagen in der überwiegenden Mehrzahl ≤ 0,2 mg/L, sodass letztlich ein Einfluss des Fluorids auf die AOF-Ergebnisse ausgeschlossen werden konnte. Eine Ausnahme bildeten 11 der insgesamt gemessenen Proben (n = 761) mit Befunden > 0,2 mg/L Fluorid, aber ≤ 0,4 mg/L Fluorid und AOF-Werten im niedrigen Bereich (< 10 µg/L AOF). Diese Fälle wurden individuell evaluiert: Für diese Proben konnte man einen Einfluss des Fluorid-Gehaltes auf die AOF-Werte nicht ausschliessen. Aus diesem Grund wurden diese 11 Proben mit „Matrixeffekte“ bezeichnet, und sie wurden in dieser Arbeit nicht weiter ausgewertet.

Keine Probe dieser Arbeit wies Fluorid-Befunde > 0,4 mg/L auf.

4.1.4 Vergleichsuntersuchungen mit anderen Laboren

Im März 2017 organisierte das LHL eine Vergleichsmessung für fünf Labore, die zu dieser Zeit AOF mittels CIC bestimmten. Drei Oberflächenwasserproben mit Fluorgehalten < 0,2 mg/L wurden über Polycarbonatfilter mit einer Porengröße von 0,4 µm (23006-47-N, Sartorius, Göttingen, Deutschland) filtriert. Dadurch sollten laborspezifische Abweichungen der Messergebnisse aufgrund vorhandener Schwebstoffe vermieden werden. Die zu untersuchenden Proben wurden mit Salpetersäure 65 % stabilisiert (pH < 2) und in 250 mL Flaschen an die Teilnehmer der Vergleichsmessung versandt.

Weil sich das Normungsprojekt des DIN für das AOF-Verfahren zu diesem Zeitpunkt in der Entwicklung befand, verwendeten die Labore ihre hausinternen CIC-AOF-Verfahren für diese Vergleichsmessung. Es wurden jeweils mindestens Doppelbestimmungen durchgeführt. Die blindwertkorrigierten Ergebnisse (arithmetische Mittelwerte) und Blindwerte für die verschiedenen Labore sind in Tabelle 4-7 dargestellt.

Die in den verschiedenen Laboren erhobenen Werte für Probe N°1 betrugen 54–80 µg/L AOF (SD = 15 %), für Probe N°2 7,0–15 µg/L AOF (SD = 28 %) und für Probe N°3 100–131 µg/L AOF (SD = 10 %); die Ergebnisse für alle Messungen zeigt Tabelle 4-7.

Tabelle 4-7. AOF-Vergleichsmessungen

Labor	Probe			Blindwert	Mess-unsicherheit
	1	2	3		
	AOF [µg/L]	AOF [µg/L]	AOF [µg/L]	AOF [µg/L]	%
A	65	11	113	1,3	13
B	65	10	111	1,1	KA
C1*	54	7,0	100	0,1	26
C2*	64	NM	122	0,3	KA
D	79	14	128	1,6	KA
E	80	15	131	2,7	54
n	6	5	6		
SD (%)	15	28	10		

In fünf Laboren (A, B, C, D, E) wurden drei Oberflächenwasserproben (1, 2, 3) gemessen. Die blindwertkorrigierten Ergebnisse sind in den Spalten 1–3 dargestellt. *Das Labor C verwendete zwei unterschiedliche Anreicherungsmethoden für die Analyse der Proben (C1: Adsorption an AK-Kartuschen, C2: Adsorption an AK-Säulen). n= Anzahl der Messungen jeder Probe. SD: Standardabweichung jeder Probe über alle Labore. NM: nicht gemessen; KA: keine Angabe.

Die teilnehmenden Labore arbeiteten mit ähnlichen, aber nicht identischen Methoden. Das Labor A (LHL, vorliegende Arbeit) verwendete eine vollautomatisierte Methode (vgl. Abs. 3.1.3 und 3.1.4). Die Anreicherung der Proben erfolgte über zwei kommerziell verfügbare AK-Säulen (Duplex, s. Abs. 3.1.3.1). Die AK beider Säulen wurde in einem Probenschiff gemeinsam verbrannt. In Labor B waren die Anreicherungsbedingungen mit denen in Labor A vergleichbar. Allerdings war die Verbrennungszeit (685 sec) länger. Labor C verwendete zwei alternative Anreicherungsprotokolle (C1 = Adsorption an selbst gefüllten AK-Kartuschen, C2 = Adsorption an AK-Säulen). Die Anreicherung in den AK-Kartuschen (C1) wurde manuell durchgeführt. Nach der Anreicherung wurden die Fritten, die die AK in der Kartusche fixierten, nicht mitverbrannt. Dagegen erfolgte die Verbrennung der AK mit den Keramikwattestopfen der Säulen (C2), an denen ggf. AOF-haltige Verbindungen adsorbiert waren. Diese Vorgehensweise erklärt den niedrigeren Befund von C1 im Vergleich zu C2. In Labor D wurden drei AK-Säulen für die Adsorption der organischen Fluorverbindungen verwendet. Diese wurden einzeln verbrannt und die

AOF-Ergebnisse anschließend aufsummiert. In Labor E waren die Bedingungen der Anreicherung mit denen in Labor A und B vergleichbar. Die Verbrennung wurde aber ohne Wasser (ohne Hydropyrolyse) durchgeführt.

Die berichteten Messunsicherheiten dreier Labore lagen im Bereich von 13–54 % (Tabelle 4-7).

Die Validierungskenndaten des Labors A (LHL) sind in Tabelle 4-4 dargestellt. Validierungsdaten der Labore B, C, D und E lagen nicht vor.

4.2 Vergleich der AOF- und LC-MS/MS-Ergebnisse von PFAS

In der vorliegenden Arbeit werden die CIC- und LC-MS/MS-Analytik bei der Untersuchung der PFAS verglichen. Die beiden analytischen Verfahren bestimmen die gleichen Zielsubstanzen. Die CIC erfasst anders als die LC-MS/MS das an AK adsorbierbare organische Fluor als Summenparameter (Wagner et al., 2013; Willach et al., 2016; von Abercron et al., 2019). Die Methode liefert keine Informationen über individuelle, also einzelnde Substanzen. Die LC-MS/MS ist eine etablierte, sensitive Methode zur Bestimmung einzelner PFAS (DIN 38407-42, 2011). Aufgrund der aktuell verwendeten großen Anzahl der PFAS ist eine individuelle Untersuchung aller Verbindungen aber nicht möglich (Wang et al., 2013; Held und Reinhard, 2016; OECD, 2018; Kotthoff und Bücking, 2018) (vgl. Abs. 1.1).

In der vorliegenden Dissertation wurden wässrige Umweltmatrizes sowie Feuerlöschmittel mit beiden Methoden analysiert. In diesem Kontext wurden Erklärungsmöglichkeiten für die unterschiedlichen Messergebnisse (Gap) gesucht.

4.2.1 Vergleich der AOF- und PFAS-Befunde in wässrigen Umweltmatrizes

4.2.1.1 PFAS-belastete Oberflächenwasserproben aus Nordhessen

Für die Untersuchung von mit PFAS verunreinigten Oberflächenwässern aus Nordhessen wurden Proben (n = 90) mittels LC-MS/MS (Referenzverfahren, in Zusammenarbeit mit Frau Dr. Falk, LHL) und CIC als automatisiertes Summenparameterverfahren (s. Abs. 3.1) analysiert. Die Probenahme erfolgte an 19 Messstellen in fünf halbjährigen Kampagnen, von Mai 2015 bis Oktober 2017. Die gleichen Proben wurden gemäß den etablierten Arbeitsbedingungen der CIC (vgl. Abs. 3.2.1) und der LC-MS/MS (DIN 38407-42, 2011) parallel analysiert. Die mittels LC-MS/MS untersuchten PFAS (n = 15) waren 6:2-FTS, PFBA, PFBS, PFDA, PFDoDA, PFHpA, PFHxA, PFHxS, PFNA, PFOA, PFOS, PFPeA, PFTeDA, PFUnDA und PFDS.

Ergebnisse AOF vs. F-PFAS

Die CIC-Ergebnisse und die entsprechenden LC-MS/MS-Daten sind in Tabelle 4-8 dargestellt. Die Fluor-Konzentrationen der mittels LC-MS/MS nachgewiesenen Substanzen wurden addiert und als F-PFAS angegeben (Formel 2). Aufgrund saisonal unterschiedlicher klimatischer Bedingungen war in einigen Kampagnen der Wasserpegel an bestimmten Messstellen für eine Probenahme zu gering (n = 5). Die Proben einer Messtelle wiesen in drei Messkampagnen Fluoridgehalte bis 0,3 µg/L auf. Deshalb wurden die Daten dieser Messtelle von der weiteren Auswertung ausgeschlossen.

Bei 18 Messstellen wurden AOF-Konzentrationen zwischen < 2 und 297 µg/L AOF gefunden. Die LC-MS/MS-Ergebnisse lagen im Bereich 0,001-127 µg/L F-PFAS. Die Konzentrationen beider Parameter blieben an den individuellen Messstellen im zeitlichen Verlauf im gleichen Konzentrationsbereich.

An den Messstellen OB4, OB5, OB6, OB7, OB8 und OB9 wurden AOF-Werte > 10 µg/L und F-PFAS-Ergebnisse > 5 µg/L gefunden. Diese Proben ergaben Übereinstimmungen zwischen beiden Verfahren von 20 % bis 100 % (Mittelwert: 65 %).

Tabelle 4-8. AOF- und F-PFAS-Befunde verunreinigter Oberflächenwasserproben in Nordhessen

Kampagne	K1-Mai 15		K2-Okt 15		K3-Apr 16		K4-Okt 16		K5-Apr 17	
Messstelle	AOF [µg/L]	F-PFAS [µg/L]	AOF [µg/L]	F-PFAS [µg/L]	AOF [µg/L]	F-PFAS [µg/L]	AOF [µg/L]	F-PFAS [µg/L]	AOF [µg/L]	F-PFAS [µg/L]
OB1	< 2	0,6	< 2	0,1	< 2	0,3	< 2	0,1	< 2	0,3
OB2	5	0,1	3	< 0,1*	3	0,1	6	< 0,1*	2	0,1
OB3	3	0,1	4	0,1	4	0,1	6	< 0,1*	4	0,1
OB4	18	10	47	8	23	9	10	8	30	7
OB5	14	6	12	5	19	10	15	9	15	11
OB6	14	9	17	11	24	14	15	15	18	15
OB7	36	30	51	45	58	34	63	52	51	46
OB8	58	57	136	84	81	48	108	82	117	118
OB9	297	127	KP	KP	249	118	KP	KP	KP	KP
OB10	3	< 0,1*	< 2	< 0,1*	< 2	< 0,1*	3	< 0,1*	< 2	< 0,1*
OB11	< 2	< 0,1*	4	< 0,1*	2	< 0,1*	5	< 0,1*	3	< 0,1*
OB12	2	0,1	< 2	0,1	2	0,1	3	< 0,1*	< 2	0,1
OB13	4	0,2	15	0,1	8	0,1	4	< 0,1*	3	0,1
OB14	11	0,4	KP	KP	19	0,5	KP	KP	11	1
OB15	2	0,4	< 2	0,3	3	0,0	2	0,3	< 2	0,2
OB16	2	0,3	2	0,1	6	0,5	3	0,4	2	0,1
OB17	< 2	< 0,1*	2	0,1	2	< 0,1*	< 2	< 0,1*	< 2	< 0,1*
OB18	3	1	3	2	3	1	3	2	3	1

18 Messstellen wurden zweimal im Jahr von Mai 2015 bis April 2017 beprobt. Die Proben wurden mittels Verbrennungs-Ionen-Chromatographie (CIC) für das AOF = Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor und mittels LC-MS/MS für die F-PFAS = Summe des Fluorgehaltes der individuellen PFAS, untersucht (n = 85). KP: keine Probe. * F-PFAS-Werte < 0,1 µg/L (LC-MS/MS-Daten), wurden als „<0,1“ gerundet.

AOF-Bestimmung nach SPE in Oberflächenwasserproben

Für die Untersuchung der PFAS in wässrigen Umweltproben wurden jeweils 100 mL Probe nach dem normierten DIN-Verfahren (DIN 38407-42, 2011) mittels SPE angereichert. Die SPE-Extrakte wurden mittels LC-MS/MS analysiert. Beim AOF-Verfahren werden die Proben an AK angerreichert. Bei einer nicht vollständigen

Retention der PFAS auf dem SPE-Material könnten Fluororganika die SPE-Kartuschen passieren, wodurch die mit dem LC-MS/MS-Verfahren bestimmten F-PFAS-Ergebnisse Unterbefunde ergeben könnten. Ein grundsätzliches Ziel der vorliegenden Arbeit war der Vergleich der CIC-Methode zur Ermittlung des AOF als Summenparameter und der PFAS-Analytik (LC-MS/MS). In diesem Kontext sollten auch die Ursachen für mögliche Unterschiede der Werte evaluiert werden (s. Abs. 2.2). Dazu wurden 15 Effluate der SPE-Extraktion (Oasis WAX, 60 mg, 3 ml, Waters GmbH, Eschborn, Deutschland) der Oberflächenwasserproben der Kampagne 4 (Oktober 2016) gesammelt (100 mL) und mit Hilfe des CIC-Verfahrens gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-9 dargestellt.

Tabelle 4-9. F-PFAS-Werte, AOF-Werte und AOF-Werte der Effluate der Solid Phase Extraction (SPE) in Oberflächenwasserproben

Probe	F-PFAS [µg/L]	AOF des SPE-Effluats [µg/L]	AOF [µg/L]
OB2	0,004	< 2	6,2
OB3	0,024	< 2	6,2
OB4	7,55	3,6	10
OB5	9,43	2,9	15
OB6	15,5	< 2	15
OB7	51,9	3,2	63
OB8	82,4	2,9	108
OB10	0,012	< 2	2,7
OB11	0,121	3,0	5,3
OB12	0,008	< 2	3,1
OB13	0,078	3,4	3,6
OB15	0,343	< 2	2,5
OB16	0,358	< 2	2,9
OB17	0,011	< 2	< 2
OB18	1,52	< 2	2,9

Das AOF wurde in den SPE-Effluaten (100 ml) von 15 Oberflächenwasserproben bestimmt und mit den entsprechenden AOF- und F-PFAS-Daten der gleichen Proben verglichen. AOF = Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor (Verbrennungs-Ionen-Chromatographie-(CIC)-Daten); F-PFAS (Summe des Fluorgehaltes der individuellen PFAS (LC-MS/MS-Daten, auf Zehntel gerundet).

Sechs SPE-Effluate der Proben der Kampagne Oktober 2016 wiesen AOF-Werte von 2,9–3,6 µg/L auf. Dies entsprach 3–94 % der jeweiligen AOF-Konzentration der Proben. Neun SPE-Effluate zeigten keinen AOF-Befund (Werte < 2 µg/L AOF).

4.2.1.2 Oberflächenwasserproben aus Südhessen

Zur Untersuchung des AOF- bzw. F-PFAS-Vorkommens in südhessischen Oberflächenwässern wurden 50 Fließgewässer unterschiedlicher Größen (mittlerer Abfluss (MQ) 44–3735 L/sec) quartalsmäßig im März, Mai, Juli und Oktober 2017 vom Hessischen Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie (HLNUG) beprobt (Abbildung 4-7). Aufgrund von Wassermangel konnten zwei Messstellen nicht berücksichtigt werden. Insgesamt wurden 191 Proben von 48 Messstellen ausgewertet (eine der Messstellen wurde dreimal statt viermal beprobt).

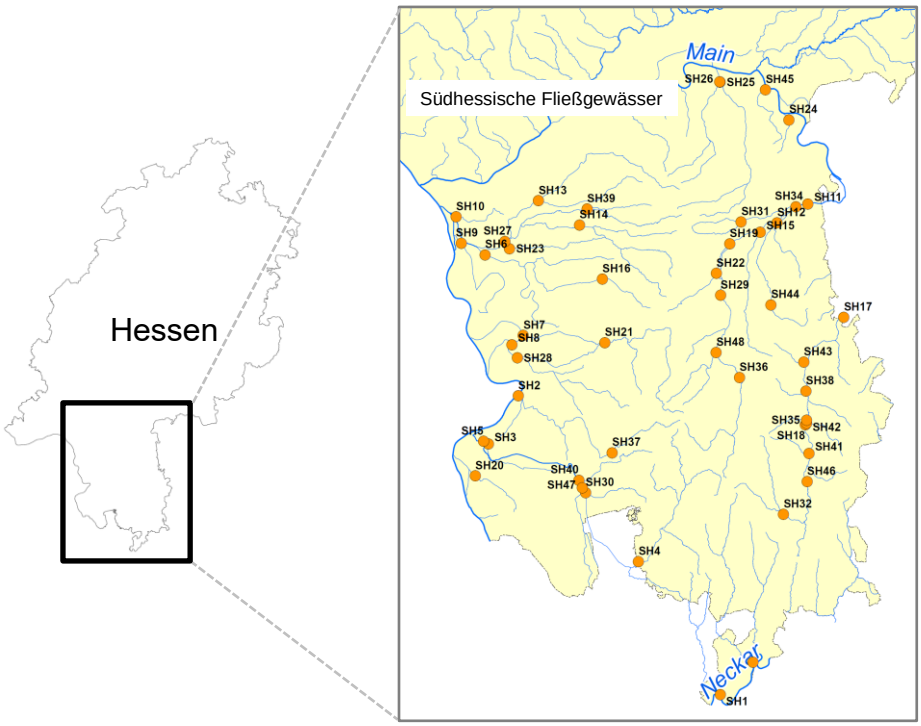


Abbildung 4-7. Messstellen zur Analyse des AOF- und PFAS-Vorkommens in Südhessen

48 südhessische Fließgewässer unterschiedlicher Größe (mittlerer Abfluss 44–3735 L/s) wurden im März, Mai, Juli und Oktober 2017 für die AOF- und PFAS-Bestimmung beprobt. Kartenmaterial: Hessische Verwaltung für Bodenmanagement und Geoinformation und Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie. AOF = Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor, PFAS = Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen.

25 PFAS (s.Tabelle 3-4) wurden mittels LC-MS/MS nach DIN 38407-42 (2014) beim SGS-IF analysiert. Für den Vergleich mit dem AOF wurden die Befunde der einzelnen PFAS addiert (F-PFAS; Formel 2). Eine vorhandene Verunreinigung der ausgewählten Fließgewässer mit PFAS war nicht bekannt.

Minimum, Mittelwert, Median und Maximum der AOF- und F-PFAS-Ergebnisse der Monate sind in Tabelle 4-10 dargestellt. Die maximalen AOF-Werte (116 µg/L, März, 33,5 µg/L Juli) traten bei derselben Messstelle auf. Eine Quelle oder Ursache für diese außergewöhnlich hohen Befunde war nicht bekannt.

Tabelle 4-10. Befunde von AOF und F-PFAS in südhessischen Fließgewässern

Kampagne	März		Mai		Juli		Oktober	
Parameter	AOF [µg/L]	F-PFAS [µg/L]	AOF [µg/L]	F-PFAS [µg/L]	AOF [µg/L]	F-PFAS [µg/L]	AOF [µg/L]	F-PFAS [µg/L]
MW	12,4	0,009	9,4	0,013	8,0	0,029	8,0	0,017
Med	6,5	0,003	7,1	0,006	6,3	0,008	5,8	0,009
Max	116	0,113	28	0,077	34	0,323	44	0,205
Min	2,2	< 0,001	3,3	< 0,001	2,5	< 0,001	2,8	< 0,001
n	48		48		47		48	

48 Messstellen wurden quartalsmäßig in 2017 beprobt. Mittelwert, Median, Maximum und Minimum der AOF und F-PFAS-Befunde jeder Kampagne sind in der Tabelle dargestellt. MW: arithmetischer Mittelwert, Med: Median, n: Anzahl der Proben.

Die F-PFAS Mediane variierten zwischen 0,003 µg/L (Kampagne März) und 0,009 µg/L (Kampagne Oktober). In allen Proben lagen die AOF-Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze von 2 µg/L AOF, 75 % der Proben zeigten AOF-Konzentrationen < 12 µg/L. Bei den F-PFAS-Werten lagen dagegen 75 % der Werte < 0,025 µg/L. Die jeweiligen Daten für die einzelnen Proben sind im Anhang der Arbeit in Tabelle 9-1, dargestellt. Die AOF-Werte waren stets deutlich höher als die der F-PFAS.

4.2.1.3 Belastete Grundwasserproben – PFAS-Überwachung nach einem Brandfall

Im Jahr 2001 kam es in den Hallen eines Lagergebäudes in Nordrhein-Westfalen zu einem Großbrand. In diesen Hallen waren Getränkekisten aus Kunststoff gelagert (ULD (Umweltamt Landeshauptstadt Düsseldorf), 2015). Bei dem Löscheinsatz wurden ca. 42 m^3 Löschschaumkonzentrat unterschiedlicher Hersteller mit unbekanntem PFOS-Anteil verwendet (Valentin, 2018). Nachdem im Bereich der Eintragsstelle eine Belastung des Bodens sowie des Grundwassers mit PFAS

nachzuweisen war, wurden Maßnahmen zur Grundwassersanierung durchgeführt (RP-online, 2016). Zur Analyse der Entwicklung der PFAS-Konzentrationen in dem betroffenen Gebiet erfolgte eine kontinuierliche Überwachung von verschiedenen Grundwassermessstellen durch das LANUV.

Im April 2016 gezogene Proben der o.g. Grundwassermessstellen (n = 10) wurden vom LHL mittels CIC untersucht. Weiter bestimmte das LANUV in den zehn Proben PFAS (PFOS, PFOA, PFBS, PFBA, PFPeA, PFHxS, PFHxA, PFHpA, PFNA, PFDA, 6:2-FTS) mittels LC-MS/MS nach DIN 38407-42 (2011) und berechnete daraus den F-PFAS (Formel 2). Abbildung 4-8 stellt die Ergebnisse dar.

Die Anzahl der vom LANUV untersuchten PFAS (n = 11) war begrenzt. Die Verbindung PFDA wurde nicht nachgewiesen. Die Existenz weiterer PFAS war aufgrund der abweichenden F-PFAS- und AOF-Ergebnisse wahrscheinlich. Daher wurde 2017 eine zusätzliche Bestimmung der PFAS in der Hochschule Fresenius nach der Methode von Gremmel et al. (2017) durchgeführt (vgl. Abs. 3.2.1). Dabei wurden in denselben Grundwasserproben 46 PFAS (vgl. Tabelle 3-5) bestimmt.

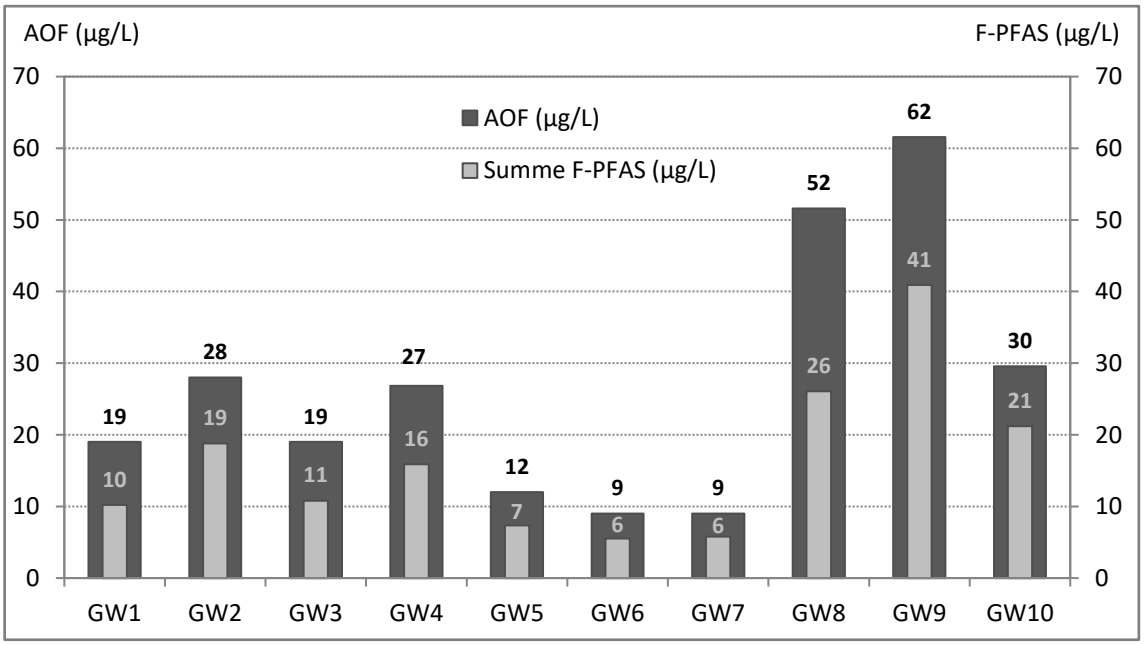


Abbildung 4-8. AOF- und F-PFAS-Werte in mit PFAS verunreinigtem Grundwasser

Überwachungsprogramm des LANUV nach einem Brandfall 2001 in Nordrhein-Westfalen. Zehn Proben aus Grundwassermessstellen dieses Programms wurden 2016 mittels AOF und F-PFAS untersucht. Die AOF-Befunde schwankten zwischen 9 und 62 µg/L und die F-PFAS-Werte zwischen 6 und 41 µg/L. AOF = Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor (Verbrennungs-Ionen-Chromatographie-(CIC)-Daten); F-PFAS (Summe des Fluorgehaltes der individuellen PFAS (LC-MS/MS-Daten)..

Die Befunde der in beiden Laboren bestimmten PFAS lagen in der gleichen Größenordnung. Die Messergebnisse der Hochschule Fresenius waren etwas niedriger als die des LANUV. Die Daten beider Labore sind im Anhang (Tabelle 9-2) dargestellt. In beiden Laboren wurden die gleichen PFAS erfasst, das Labor der Hochschule Fresenius hat jedoch zusätzliche Nachweise von PFNA, PFTeA, 8:2 Fluortelomerphosphatdiester (8:2-diPAP), 2H,2H,3H,3H-Perfluoroctansäure (5:3-acid), und 2-Perfluorhexyl-(1,2 13C2)-Ethansäure (6:2-FTCA) für die Proben GW1, GW8 und GW10 berichtet (s. Anhang, Tabelle 9-3). Die weiteren untersuchten PFAS (n=30) ergaben keine Befunde (vgl.Tabelle 3-5).

Die von der Hochschule Fresenius zusätzlich untesuchten PFAS konnten die Lücke zwischen den AOF- und F-PFAS-Messergebnissen der Proben nicht gänzlich erklären.

4.2.2 Industrieabwasserproben

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Ablauf einer Kläranlage eines Chemieunternehmens mit direkter Einleitung zu einem Fließgewässer über ein Jahr hinweg beprobt (n = 22) und auf AOF und auf PFAS-Einzelkomponenten untersucht. Die gemessenen AOF-Werte lagen zwischen 74 und 555 µg/L (arithmetischer Mittelwert: 221 µg/L, Median: 183 µg/L). In denselben Proben wurden 14 PFAS (PFBA, PFPeA, PFBS, PFHxA, PFHpA, PFHxS, 6:2-FTS, PFOA, PFNA, PFOS, PFDA, PFDeS, PFUnDA, PFDoDA) mittels LC-MS/MS nach DIN 38407-42 (2011) im Labor des LANUV untersucht. Die F-PFAS-Werte lagen zwischen 0,9 und 8,8 µg/L (arithmetischer Mittelwert: 3,1 µg/L, Median: 2,3 µg/L). Die Einzelergebnisse sind in Abbildung 4-9 dargestellt.

Die F-PFAS-Werte entsprachen 0,4–5 % der korrespondierenden AOF-Werte. Eine mögliche AOF-Störung durch anorganisches Fluor konnte ausgeschlossen werden, da alle Fluorid-Werte dieser Proben ≤ 0,1 mg/L waren (vgl. Abs. 3.2.2).

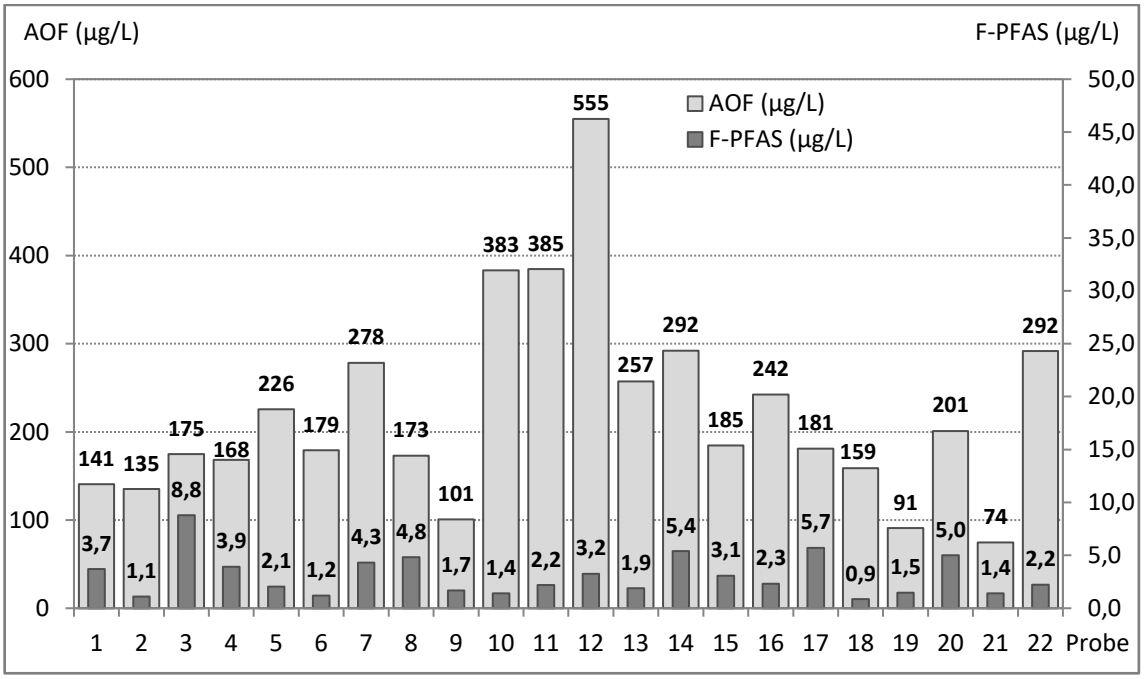


Abbildung 4-9. AOF- und F-PFAS-Konzentrationen des Ablaufs einer Industrieabwasserkläranlage

Ablaufproben eines direkten Einleiters wurden ein Jahr lang untersucht (n = 22). In der Graphik sind die Einzelwerte dargestellt. AOF = Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor (Verbrennungs-Ionen-Chromatographie-(CIC)-Daten); F-PFAS-(Summe des Fluorgehaltes der individuellen PFAS (LC-MS/MS-Daten).

4.2.3 Untersuchung des AOF und F-PFAS in Feuerlöschmitteln

Feuerlöschmittel sind eine relevante Quelle für die Belastung von Umweltmatrizes mit PFAS (vgl. Abs. 1.2.1.1). Die PFAS werden als wirksame Tenside zur Bekämpfung von Brandfällen (vgl. Abs. 1.2.1) und bei der Durchführung von Feuerwehr-Übungen eingesetzt und kontaminieren auf diese Weise die Umwelt. Ein aktuelles Beispiel ist die Belastung um den US-Militärstützpunkt in Wiesbaden-Erbenheim (Hessenschau, 2020) und zahlreicher anderer Bundeswehr-Stützpunkte in Deutschland (Deutscher Bundestag, Drucksache 19/12894, 2019).

PFAS-Präkursoren können zu PFCA und PFSA abgebaut werden (Buck et al., 2011; Held und Reinhard, 2016). Houtz und Sedlak (2012) haben ein Verfahren zur Umwandlung von Präkursoren in wässrigen Proben in bekannte PFAS entwickelt (TOP-Assay vgl. Abs. 3.2.3). Abweichende PFAS-Gehalte vor und nach der Oxidation ermöglichen bei diesem Verfahren den Nachweis von nicht identifizierten PFAS in einer Probe.

Die Beschreibung der Zusammensetzung wasserfilmbildender Schaummittel in Feuerlöschmitteln ist häufig unzureichend oder als Produktionsgeheimnis deklariert (Held, 2015). Dieser Umstand erschwert die Untersuchungen der PFAS nach Brandfallereignissen mit Hilfe der LC-MS/MS.

In fünf Feuerlöschmittelprodukten (FL1–FL5) wurde das AOF bestimmt. Die Ergebnisse wurden mit den LC-MS/MS-Ergebnissen vor und nach dem TOP-Assay verglichen. Die PFAS (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFBS, PFHxS, PFOS, 4:2-FTS, 6:2-FTS, 8:2-FTS und 10:2-FTS) wurden vor und nach der Oxidation (TOP-Assay, vgl. Abs. 3.2.3) im Universitätsklinikum Bonn, Institut für Hygiene und Öffentliche Gesundheit (IHPH), Abteilung Wasserhygiene Chemie (Dr. Skutlarek) bestimmt.

Für die untersuchten Feuerlöschmittel wurden die öffentlich zugänglichen Informationen recherchiert: FL1 ist ein teilweise fluoriertes amphoteres Tensid, das die Oberflächenspannung stark reduziert. Die Hauptwirkstoffe des Produktes sind Fluoralkylbetaine (CapstoneTM Surfactants & Repellents, 2017). Das Produkt FL2 ist eine Mischung von C6-Fluortensiden, ohne PFAS oder PFOS, das für die Herstellung von Feuerlöschschaum-Konzentraten (Aqueous Film Forming Foam (AFFF) und Alcohol-Resistant Aqueous Film Forming Foam (AR-AFFF)) entwickelt wurde. Das Produkt wird nicht zu PFOS oder PFOA in der Umwelt abgebaut. FL4 ist ein anionisches fluoriertes Schaumstabilisierungsmittel, das mit Wasser in allen Proportionen mischbar ist. Das Produkt enthält keine PFAS oder PFOS (Dynax Fluorochemicals, 2016). Informationen zu den Eigenschaften von FL3 und FL5 sind nicht bekannt.

In den untersuchten Feuerlöschmitteln wurden erwartungsgemäß mittels LC-MS/MS-Analytik kaum PFOA oder PFOS gefunden; lediglich PFOA wurde in drei Produkten in sehr niedrigen Konzentrationen (< 1 %) vor der Oxidation bestimmt. Die höchsten PFAS-Werte vor und nach der Oxidation wurden für PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA und 6:2-FTS (H4-PFOS) bestimmt. Die LC-MS/MS-Ergebnisse der PFAS der Proben sind im Anhang A, Tabelle 9-4, dargestellt.

Tabelle 4-11 zeigt die F-PFAS-Ergebnisse vor (originales Produkt) und nach der Oxidation sowie die AOF-Daten ohne Oxidation. Für die AOF-Bestimmungen waren Verdünnungen bis 1:80.000 nötig.

Tabelle 4-11. Vergleich der AOF- vs. F-PFAS-Ergebnisse vor und nach dem TOP-Assay

Lösch-mittel	F-PFAS vor Oxidation * [mg/kg] ***	F-PFAS nach Oxidation * [mg/kg] ***	AOF gemessen aus Original ** [mg/kg] ***	Ratio F-PFAS nach Oxidation / F-PFAS vor Oxidation	Ratio AOF / F-PFAS nach Oxidation
FL1	569	15700	53700	28	3
FL2	1760	61700	68300	35	1
FL3	9	25600	40700	2844	2
FL4	2	15300	15500	7650	1
FL5	3	38000	31000	12667	1

Die Tabelle zeigt die AOF- und F-PFAS-Gehalte vor und nach dem TOP-Assay von fünf kommerziellen Feuerlöschschäumen sowie die Verhältnisse der AOF- und F-PFAS-Konzentrationen vor und nach Oxidation. * Hygiene-Institut der Uni Bonn; ** Landesbetrieb Hessisches Landeslabor (LHL); ***alle Ergebnisse als mg/kg Fluor. AOF = Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor (CIC-Daten); PFAS = Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (LC-MS/MS-Daten); F-PFAS = Summe des Fluorgehaltes der individuellen PFAS.

In den originalen Feuerlöschprodukten wurden F-PFAS-Konzentrationen von 2–1760 mg/kg nachgewiesen. Nach der Oxidation der Präkursoren (vgl. Abs. 3.2.3) waren die Werte erheblich höher (Tabelle 4-11). Nach Durchführung des TOP-Assays lagen die F-PFAS-Gehalte der fünf Produkte in einer ähnlichen Größenordnung wie die AOF-Werte in den originalen Produkten.

4.3 AOF in wässrigen Umweltproben

Die AOF-Untersuchung wässriger Umweltproben wird seit einigen Jahren in wenigen deutschen Landes- und Bundeslaboren durchgeführt, zumeist lediglich auf Nachfrage der Behörden als Ergänzung zu PFAS-Studien aufgrund von „PFAS-Umweltskandalen“ (Skutlarek et al., 2006; Klatt, P, 2018; Hessenschau, 2020). Veröffentlichungen zum AOF-Gehalt in Umweltproben fehlen daher weitgehend

(vgl. Abs. 1.3, 1.4). Zur Erfassung des AOF-Vorkommens in wässrigen Umweltmatrizes wurden hessische Fließgewässer (n = 74), Grundwässer (n = 86), Kommunalabwässer (n = 116) und Industrieabwässer (n = 11) untersucht.

4.3.1 Fließgewässer

In 74 Proben größerer hessischer Fließgewässer (Fulda, Kinzig, Lahn, Main, Nidda, Schwarzbach und Werra, s. Abbildung 4-10) wurde das AOF gemessen (vgl. Abs. 3.1).

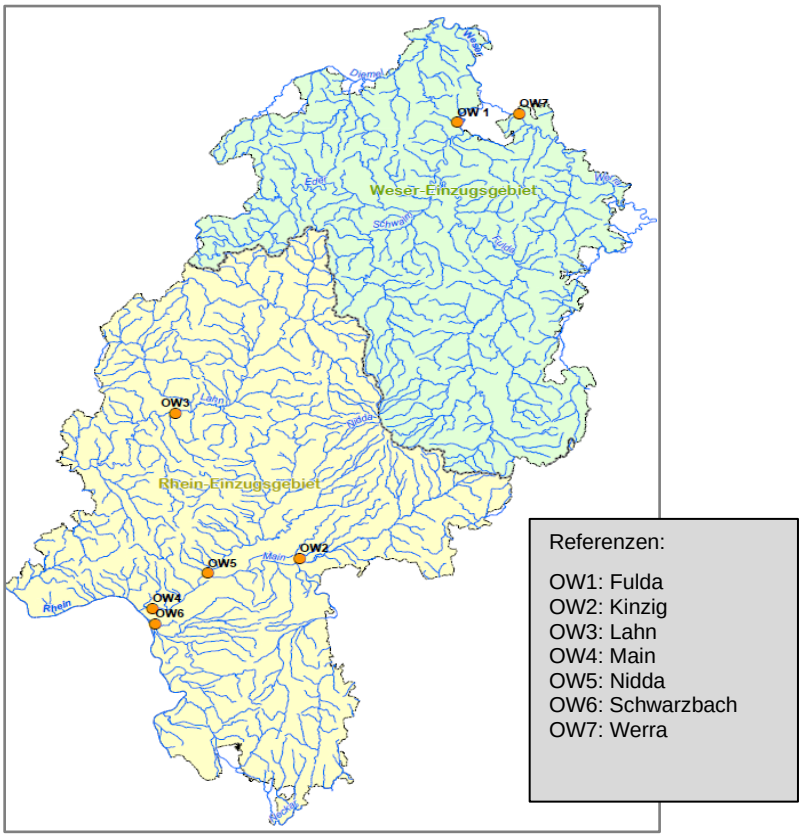


Abbildung 4-10. Messstellen an sieben repräsentativen hessischen Fließgewässern

Die hessischen Fließgewässer Fulda, Kinzig, Lahn, Main, Nidda, Schwarzbach und Werra wurden in der Periode 2015–2017 zur AOF-Bestimmung beprobt (n = 74). Kartenmaterial: Hessische Verwaltung für Bodenmanagement und Geoinformation und Hessisches Landesamt für Natur Umwelt und Geologie.

In allen untersuchten Proben lagen die AOF-Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze des Verfahrens. Die Minima, Mittelwerte, Mediane und Maxima für die Gehalte der Gewässer sind in Abbildung 4-11 dargestellt. Die AOF-Mittelwerte (jeweils

n = 9 bis n = 14) variierten zwischen 4,5 und 10,2 µg/L. Der höchste AOF-Wert wurde 2017 mit 24,5 µg/L für den Schwarzbach gemessen. Die Ergebnisse sind im Anhang, Tabelle 9-5, dargestellt.

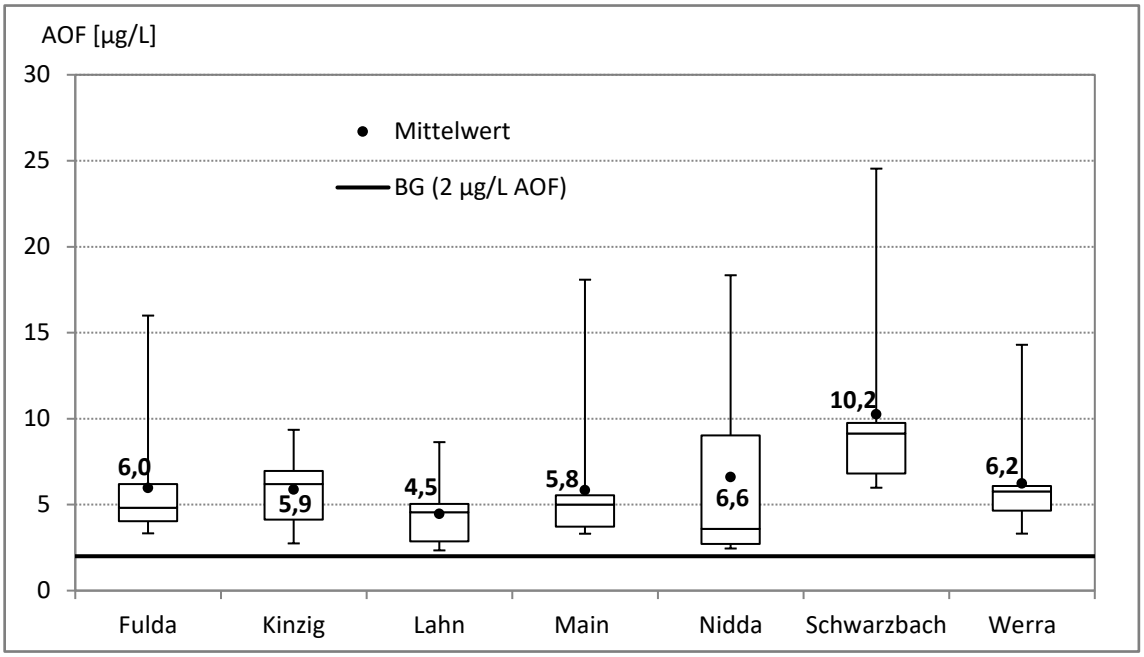


Abbildung 4-11. AOF-Befunde in sieben hessischen Hauptfließgewässern

Box-Whisker-Plots (Minimum, 1-Quartil, Median, 3-Quartil und Maximum) und AOF-Mittelwerte (Punkte) (Periode 2015–2017, n = 72). BG = Bestimmungsgrenze

Der Beitrag des Abwassers aus hessischen Kommunalkläranlagen zu den Fließgewässern Fulda, Kinzig, Lahn und Nidda betrug in der Periode 2015–2017 im Mittel geschätzte 11–25 %. Für Main, Schwarzbach und Werra waren keine Daten vorhanden. Der Anteil an Industrieabwasser in diesen Fließgewässern war ebenfalls nicht bekannt (Quelle: Anfrage an HLNUG, 2019).

4.3.2 Abwasserproben aus Kommunalkläranlagen

116 Proben aus Abläufen von Kommunalkläranlagen der Größenklassen 1–5 (entspricht Einzugsgebieten zwischen < 1000 bis > 100.000 Einwohnern) (Tabelle 4-12) wurden 2016 auf AOF untersucht.

Tabelle 4-12. Größenklassen der beprobten Kläranlagen nach Einwohnerzahl

Probengruppe	Größenklasse (GK)	Anzahl der Einwohner
AW K-1	GK1	< 1000
AW K-2	GK2	> 1000–5000
AW K-3	GK3	> 5000-10.000
AW K-4	GK4	> 10.000-100.000
AW K-5	GK5	> 100.000

In Tabelle 4-13 sind die Minima, Mittelwerte, Mediane und Maxima der AOF-Gehalte jeder Kläranlagen-Größenklasse dargestellt, die individuellen Daten befinden sich im Anhang,Tabelle 9-6.

Tabelle 4-13. AOF in Abwasserproben von Kommunalkläranlagen der Klassen 1 bis 5

Probengruppe	Mittelwert AOF [µg/L]	Median AOF [µg/L]	Minimum AOF [µg/L]	Maximum AOF [µg/L]	n
AW K-1	3,2	2,7	< 2,0	8,5	25
AW K-2	3,2	2,9	< 2,0	8,2	45
AW K-3	3,4	3,1	2,1	5,5	12
AW K-4	3,5	3,4	< 2,0	6,6	29
AW K-5	3,7	3,5	2,8	5,4	5

AOF-Mittelwerte, Mediane, Minima und Maxima jeder Größenklasse der Kommunalkläranlagen wurden dargestellt (n = 116). n: Anzahl der Proben.

Die AOF-Mittelwerte aller Kläranlagen-Größenklasse betrugen 3,2–3,7 µg/L. 85 % der Proben zeigten Befunde von 2–8,5 µg/L AOF. Bei 15 % der Proben lagen die Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze (2 µg/L AOF), eine Probe lag unterhalb der Nachweisgrenze (1,3 µg/L AOF).

4.3.3 Industrieabwasserproben in Hessen

Im Rahmen der Studie wurden auch Stichproben (n = 11) von Abwasserabläufen von hessischen Industrieanlagen gemessen. Analysiert wurden Abwasserläufe der chemischen Industrie (n = 4), das Kühlwasser einer Fabrik (n = 3), das Abwasser eines Papierwerkes (n = 2) und eines Quarztagebaus (n = 2). Die Konzentrationen lagen zwischen Werten < Bestimmungsgrenze bis zu 19 µg/L AOF. Die Ergebnisse sind im Anhang in Tabelle 9-7 dargestellt.

4.3.4 Grundwasser

Hessische Grundwasserproben von 86 Entnahmestellen wurden 2014, 2016 und 2017 auf AOF untersucht. Aufgrund der erwarteten niedrigen AOF-Werte und zur Elimination möglicher Störungen durch Fluorid (s. Abs. 4.1.3.2) wurde zusätzlich der Fluorid-Gehalt der Proben gemessen.

Die Ergebnisse mit Befunden oberhalb der Bestimmungsgrenze (AOF ≥ 2 µg/L) sind in Abbildung 4-12 dargestellt. 57 % der analysierten Grundwasserproben zeigten AOF-Gehalte unter der Bestimmungsgrenze. In 43 % der Proben (n = 37) wurden Konzentrationen zwischen 2,0 und 6,1 µg/L AOF gefunden.

Nach den Akzeptanzkriterien der AOF-Messungen dieser Arbeit (vgl. 4.1.2.4) sind Schwankungen der Bestimmungen ± 2 µg/L für AOF-Konzentrationen < 10 µg/L erlaubt. Aus diesem Grund wurden Proben mit AOF-Befunden erst ab 4 µg/L als aufällige Proben bezeichnet und auf PFAS untersucht.

Nur zwei der untersuchten Grundwasserproben wiesen mit 6,1 und 5,5 µg/L AOF-Befunde > 4 µg/L auf. Beide Proben enthielten < 0,1 mg/L Fluorid, weshalb ein Einfluß des Fluorids auf AOF ausgeschlossen wurde. Darüber hinaus zeigten diese Proben mit 0,352 µg/L und 0,112 µg/L auffällig hohe F-PFAS-Werte. Die entsprechenden PFAS-Messungen wurden beim LHL durchgeführt (Frau Dr. Falk, vgl. Abs. 3.2.1).

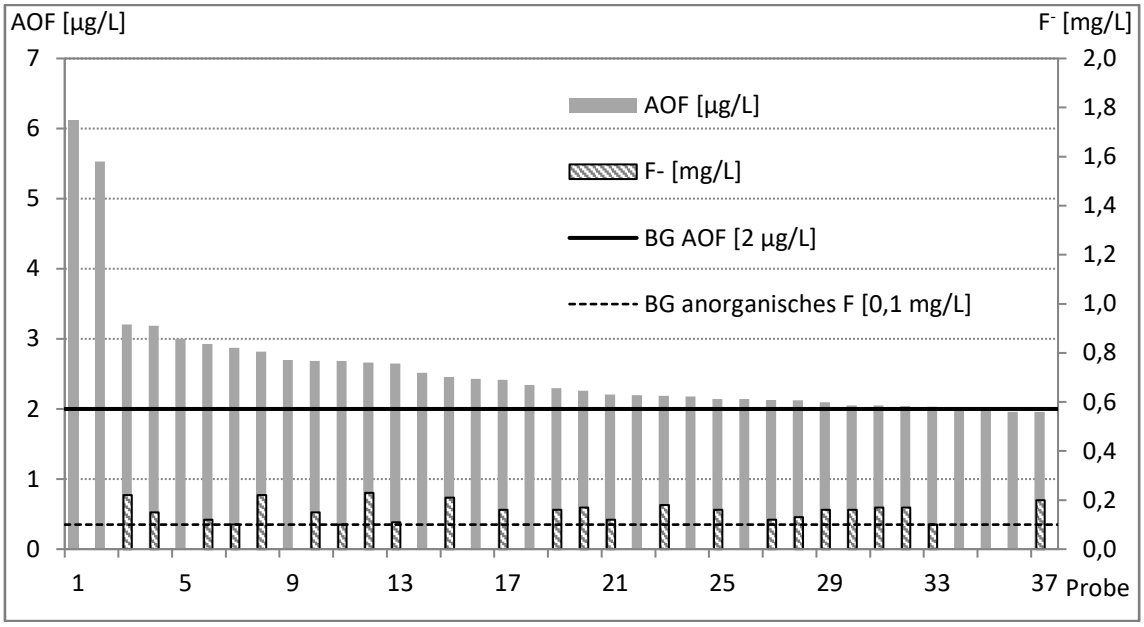


Abbildung 4-12. AOF-Konzentrationen in Grundwasserproben mit AOF-Befunden oberhalb der BG (n = 37)

Nur AOF- und Fluorid-Werte der Grundwasserproben mit AOF-Befunden oberhalb BG. (jeweils graue und gemusterte Balken) sind in der Graphik dargestellt. BG = Bestimmungsgrenze.

4.4 Effekt der Abwasserreinigung auf den AOF-Gehalt

Die AOF-Quellen in der Umwelt sind vielfältig. Substanzen, die zum AOF beitragen, sind ubiquitär verbreitet. Sie werden in der Industrie, in der Landwirtschaft, zu Hause oder im Büro verwendet. Fluorierte organische Substanzen gelangen über oberirdische Abflüsse, mit dem Abwasser der Kläranlagen und über den Abfall auf Deponien in die Umwelt (vgl. Abs. 1.2.1). In den Kläranlagen finden Reinigungs- und Abbauprozesse statt, die den AOF-Gehalt in Abwässern und Deponiesickerwässern beeinflussen können. Zur Analyse der Auswirkung von Abwasserreinigungsanlagen auf den AOF-Gehalt wurden eine Kommunalkläranlage (n = 108) und eine Deponiesickerwasserkläranlage (n = 72) beprobt.

4.4.1 Kommunalabwasser – Hauptklärwerk einer hessischen Großstadt

Rund 50 Millionen Liter Abwasser von 190.000 Einwohnern sowie Gewerbe und Industrie fließen durchschnittlich jeden Tag durch das Kanalsystem zum Hauptklär-

werk. Die Anlage hat eine Ausbaugröße für 325.000 Einwohnergleichwerte, die Gesamtbelastung der Anlage liegt bei 250.000 Einwohnergleichwerten (ELW, 2010.). Die Kläranlage verwendet mechanische und biologische Behandlungsstufen, bevor das gereinigte Abwasser in den anliegenden Fluss eingeleitet wird. Zur mechanischen Reinigung dienen Grob- und Feinrechen, sowie belüftete Sandfänge und Vorklärbecken. Zur biologischen Reinigung gehören die Belebungsbecken mit anaeroben Phosphatabbau, Denitrifikation und nachfolgender Nitrifikation. Nach der Passage der Nachklärbecken wird das behandelte Abwasser über die Mikrosiebanlage mit einer Siebmaschenweite von 20 µm filtriert (Abbildung 4-13).

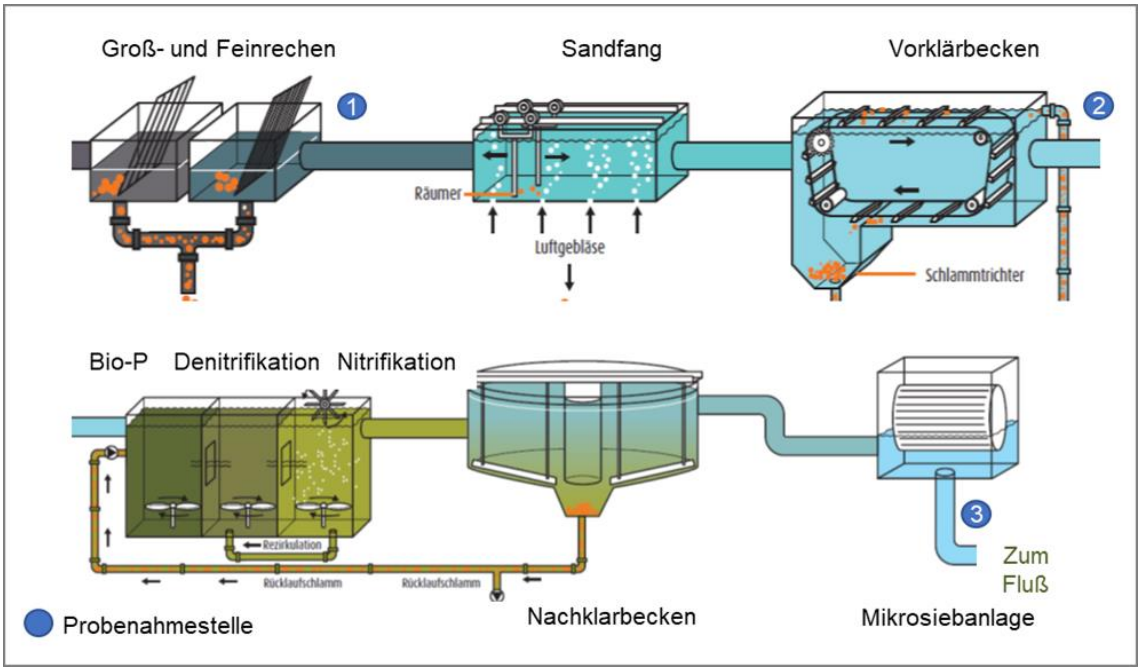


Abbildung 4-13. Schema der Kommunalkläranlage der Entsorgungsbetriebe einer hessischen Großstadt (modifiziert nach ELW, 2010)

Probenahme: 1-Zulauf, 2-Vorklärung, 3-Ablauf.

Die Aufenthaltszeit des Abwassers bei Trockenwetterzulauf beträgt etwa 1,7 Tage (Sandfang: ca. 35 min; Vorklärung: ca. 60 min; Belebung und Nachklärung, ca. 39 h).

Die Auswirkung der Abwasserreinigung auf das AOF wurde in dieser Kläranlage in zwei Experimenten untersucht. Dafür wurden Probenahmen am Zulauf (nach den

Rechen, Abwasser ohne Behandlung), in der Vorklärung (Abwasser nach der mechanischen Reinigung) und am Ablauf (gereinigtes Abwasser vor dem Abfluss in den anliegenden Fluss) der Kläranlage durchgeführt (Abbildung 4-13).

In der ersten Untersuchungsreihe wurden in 2016 24-Stunden-Mischproben im Abstand von zwei Wochen über drei Monate (September–November) auf AOF untersucht (n = 18). Die 24-Stunden-Mischproben wurden über einen automatischen Probennehmer mengenproportional, mit einem Takt von 100 mL Probe pro 100 m^3 Wasser mit den Geräten ASP 2000 (Endress+Hauser Messtechnik GmbH+Co. KG, Weil am Rhein, Deutschland) oder Hach Bühler 2000 (Hach Lange GmbH, Düsseldorf, Deutschland) gezogen. Die AOF-Werte im Zulauf schwankten im Untersuchungszeitraum zwischen 52 und 122 µg/L. Im Sandfang und Vorklärbecken (Vorklärung) betrug die AOF-Reduzierung zwischen 32 und 97 µg/L. Nach dem Durchlauf des Abwassers durch die gesamte Anlage wurden im Ablauf zwischen 3 und 6 µg/L AOF gemessen (Abbildung 4-14).

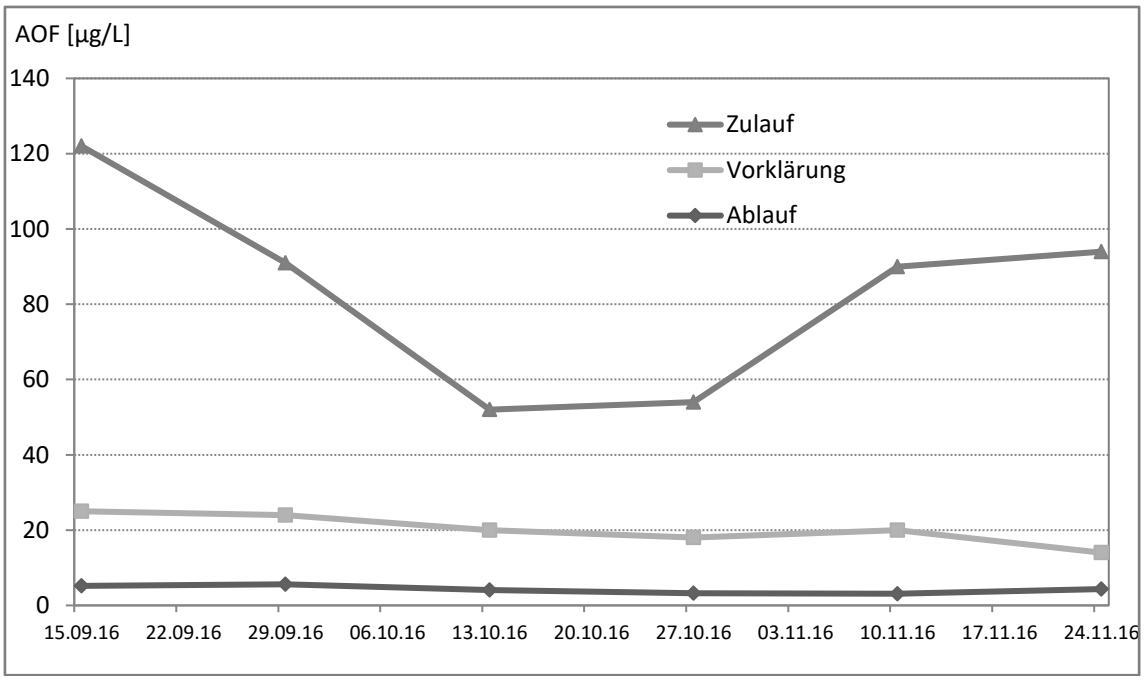


Abbildung 4-14. AOF-Werte der 24-Stunden-Mischproben in einer hessischen Großstadt

Die Messstellen Zulauf, Vorklärung und Ablauf (vgl. Schema der Kommunalkläranlage der Entsorgungsbetriebe einer hessischen Großstadt, Abb. 4-13) wurden von September-November 2016 (jeweils n = 6) im Abstand von 14 Tagen beprobt.

Die AOF-Werte nahmen zwischen Zulauf und Vorklärung maximal um einen Faktor 7 ab und zwischen Vorklärung und Ablauf noch einmal um einen Faktor 3–6. Insgesamt verringerte sich das AOF um einen Faktor 30 im Vergleich zur AOF-Ausgangskonzentration.

In einem zweiten Experiment wurden dieselben Messstellen erneut beprobt, jedoch mit einer täglichen Frequenz über 30 Tage (Zeitraum 01.03.2017 bis 31.03.2017). Die Probenahme erfolgte als 24-Stunden-Mischprobe. Damit konnte eine kontinuierliche AOF-Bestimmung über einen Monat sichergestellt werden. Am 31.03.2017 wurde keine Ablaufprobe genommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-15 und im Anhang, Tabelle 9-8, dargestellt.

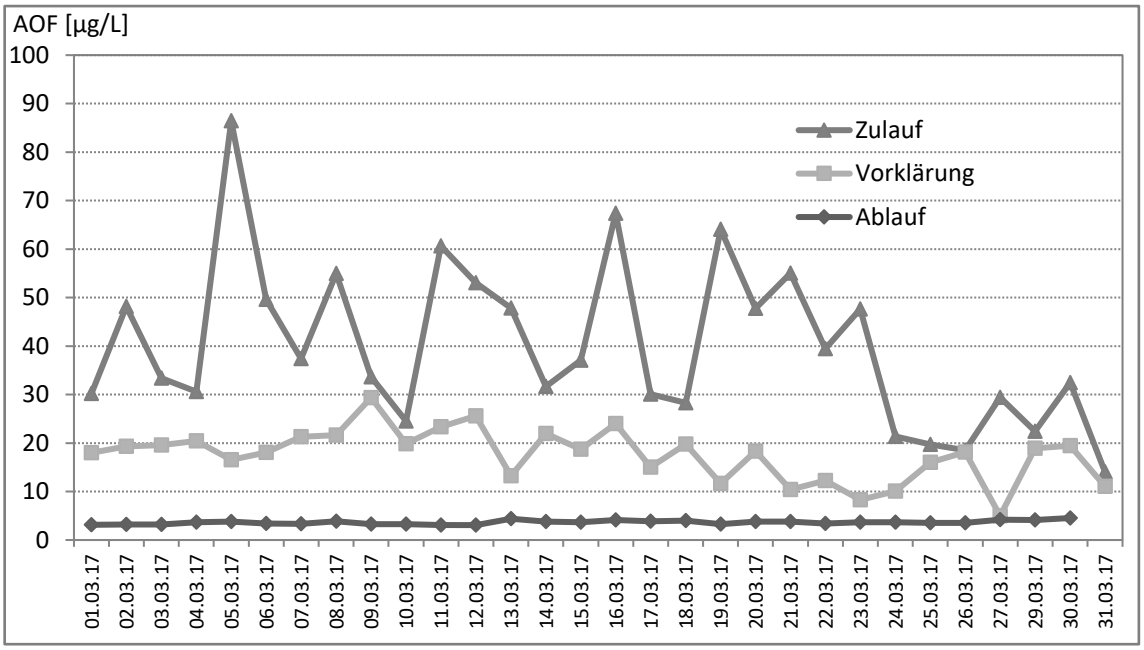


Abbildung 4-15. Tägliche AOF-Werte in 24 Stunden-Mischproben in einer hessischen Großstadt

Die Messstellen Zulauf, Vorklärung und Ablauf wurden von 01.03.2017 bis 31.03.2017 (jeweils n = 30) beprobt. Am 31.03.2017 wurde keine Ablaufprobe genommen. AOF = Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor.

Unabhängig von der Höhe der AOF-Konzentration im Zulauf der Kläranlage (14–87 µg/L) führte die Behandlung im Sandfang und im Vorklärbecken (Vorklärung) zu einer AOF-Reduzierung auf bis zu 5 µg/L (bis ca. 80 %). Nach Durchlauf des Abwassers durch die gesamte Anlage wurden AOF-Werte von 3–5 µg/L im Ablauf nachgewiesen, was einer AOF-Reduzierung um bis zu 96 % entspricht.

4.4.2 Deponiesickerwasseranlage Aßlar-Bechlingen[5]

Die Auswirkung der Behandlungsstufe einer hessischen Deponiesickerwasseranlage auf das AOF wurde zwischen April und Juni 2017 untersucht. Stichproben (n = 72) wurden wöchentlich an sechs repräsentativen Messstellen der Anlage gezogen und bis zur Analyse gelagert (vgl. 3.3).

Deponieanlagen sind eine wesentliche Quelle für versickernde Schadstoffe. Damit kein belastetes Sickerwasser ins Grundwasser gelangt, ist die geprüfte hessische Deponieanlage (Deponie Aßlar-Bechlingen, Lahn-Dill-Kreis) mit einer mehrschichtigen Basisabdichtung gemäß der Deponieverordnung für Deponieklasse II versehen (DepV, 2017). Eine Oberflächenabdichtung ist nur teilweise vorhanden, sodass bei einem Großteil der Deponiefläche Niederschlagswasser auf der offenen Fläche versickern kann. Die Basisabdichtung besteht aus einer geologischen Barriere (Lehmboden), einer mineralischen Abdichtungsschicht, Kunststoffdichtungsbahnen und einer Entwässerungs-/Drainageschicht. Die letztgenannte Schicht ist mit Drainageelementen und Sickerwasserrohren zur Sammlung und Ableitung des Sickerwassers ausgestattet. Das Sickerwasser wird in Abwasserströmen gebündelt und über einen Sammelablauf einem Speicherbecken (Gesamtvolumen 1.800 m³) zugeführt. So können Schwankungen in der Sickerwassermenge ausgeglichen und die nachgeschaltete Abwasserreinigungsanlage mit einer relativ konstanten Leistung betrieben werden (Gellrich, 2014).

In der Sickerwasserreinigungsanlage (Abbildung 4-16) wird das im Speicherbecken gesammelte Deponiesickerwasser (1) zu zwei Bioreaktoren weitergeleitet, wo biologisch abbaubare organische Substanzen und Stickstoff über eine Denitrifikation (2) und nachfolgende Nitrifikation (3) abgebaut werden. Bei der anschließenden Ultrafiltration (4) wird das biologisch vorgereinigte Sickerwasser von feinen Schwebstoffen und schwer abbaubaren Inhaltsstoffen getrennt. Schließlich reinigen AK-Filter (5) das Wasser von nicht organisch abbaubaren Stoffen, bevor es in die Kommunalkläranlage abgegeben wird. Zudem besteht die Möglichkeit einer kürzeren Behandlung über die „temporäre AK-Adsorption“ (6). In diesem Fall wird

[5] Die Bezeichnung der Anlage für diese Arbeit wurde vom Herrn Wolfgang Pfeiffer, Techn. Betriebsleiter Abfallwirtschaftszentrum Aßlar, genehmigt.

das Sickerwasser vom Speicherbecken direkt zu den AK-Filtern weitergeleitet. In einem Jahr werden in dieser Anlage ca. 80.000 m³ Deponiesickerwasser gereinigt (Deponiesickerwasseranlage des Abfallwirtschaftszentrums Aßlar, 2016).

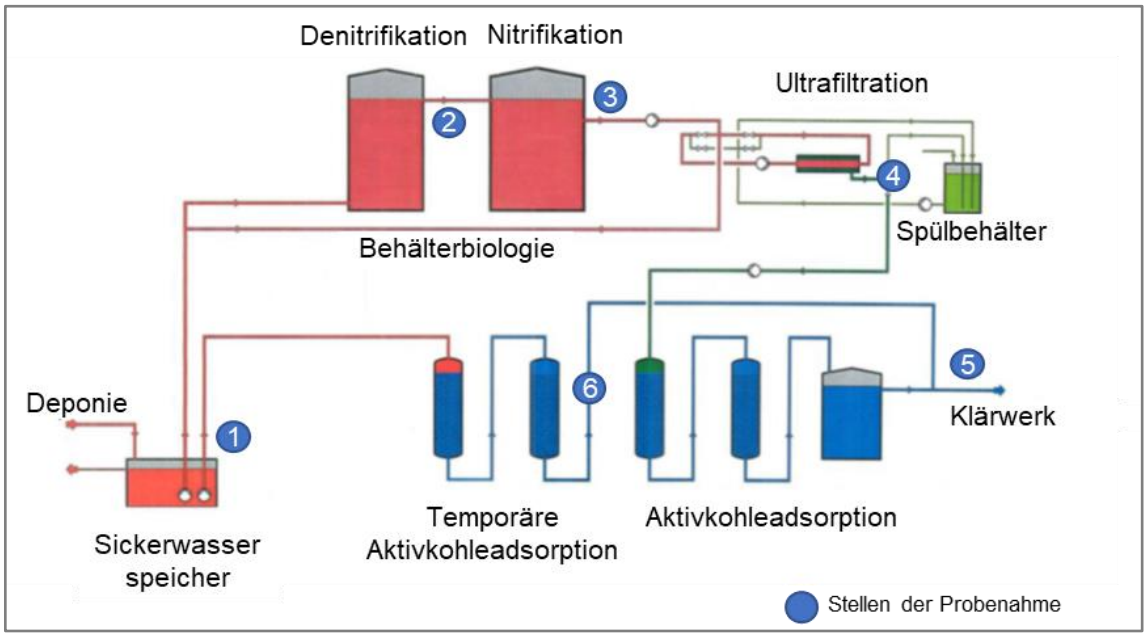


Abbildung 4-16. Schema der Deponiesickerwasseranlage der Deponie Aßlar-Bechlingen, Lahn-Dill-Kreis (modifiziert nach Gellrich, 2014)

Probenahme: 1-Speicherbecken, 2-Denitrifikation, 3-Nitrifikation, 4-Ultrafiltration, 5-Aktivkohlefilter, 6-Temporäre Aktivkohleadsorption.

Um den Einfluss der einzelnen Behandlungsstufen der Deponiesickerwasserkläranlage auf den AOF-Gehalt des Wassers zu analysieren, erfolgte eine Probenahme (Abbildung 4-16) am Zulauf (Sickerwasserspeicher), bei der Denitrifikation, der Nitrifikation, der Ultrafiltration, am Ablauf (nach den AK-Filtern) und nach der temporären AK-Adsorption.

Die AOF-Werte der Zulaufproben (Probenahmestelle N°1) schwankten im Untersuchungszeitraum von 18–55 µg/L. Nach den biologischen Behandlungsstufen Denitrifikation (Probenahmestelle N°2) und Nitrifikation (Probenahmestelle N°3) wurden vergleichsweise hohe AOF-Gehalte (81–2.103 µg/L AOF) gemessen. Diese Proben enthielten hohe Anteile an Biomasse und sonstigen Partikeln (Schwebstoffe). Um eine Verstopfung des Anreicherungsgeräts zu vermeiden, wurden diese Proben in Verdünnungen 1:50 – 1:250 für die Bestimmung des AOF analysiert. Nach der Ultrafiltrationsstufe (Probenahmestelle N°4) betrugen die AOF-Werte im Mittel 22

µg/L und nach der AK-Behandlung 20 µg/L (Probenahmestelle N°5). Die alternative Reinigung über die temporäre AK-Adsorption (Probenahmestelle N°6) ergab durchschnittliche AOF-Werte von 18 µg/L. Beide Behandlungsalternativen führten zu einer Reduzierung des AOF um etwa 50 % des Sickerwasserzulaufwertes.

Die AOF-Werte der Sickerwasserproben sind in Tabelle 4-14 zusammengefasst. Die vollständigen Daten dieser Messungen sind im Anhang, Tabelle 9-9, dargestellt.

Tabelle 4-14. AOF in Deponiesickerwasseranlage der Deponie Aßlar-Bechlingen, Lahn-Dill-Kreis

Probenahme	Zulauf AOF [µg/L] (1)	Denitrifikation AOF [µg/L] (2)	Nitrifikation AOF [µg/L] (3)	Nach UF AOF [µg/L] (4)	Ablauf (nach AK) AOF [µg/L] (5)	AK-Temporär AOF [µg/L] (6)
Mittelwert	37	438	539	22	20	18
Median	36	356	336	22	19	17
Minimum	18	94	81	15	13	11
Maximum	55	953	2103	34	36	33
SD	11	270	603	6	7	7

Wöchentliche Probenahme über 3 Monate (n = 72). Beprobte Reinigungsstufen der Kläranlage waren Zulauf, Denitrifikation, Nitrifikation, nach Ultrafiltration, Ablauf und AK-Temporär. SD: Standardabweichung; UF: Ultrafiltration, AK: Aktivkohle.

4.5 Weitere mögliche Anwendungen des CIC-Verfahrens

In der vorliegenden Arbeit wurde ein CIC-Verfahren für die Bestimmung von organischen Halogenen auf der Grundlage der standardisierten AOX-Methode DIN EN ISO 9562 (2005) optimiert und validiert. Mit dem DIN EN ISO 9562-Vorgehen können Chlor-, Brom- und Iodorganische Verbindungen erfasst und als AOX (berechnet als Chlor) bestimmt werden. Allerdings erfasst dieses Verfahren keine fluororganischen Verbindungen, da sich diese aufgrund der sehr guten Wasserlöslichkeit des bei der Titration gebildeten Silberfluorids der argentometrischen Bestimmung entziehen. Im vorliegenden CIC-Verfahren (3.1.3, 3.1.4) wurde im Unterschied zum

AOX-DIN EN ISO 9562 (2005) auf die Trocknung der Verbrennungsgase mittels H_2SO_4 verzichtet und die argentometrische Bestimmung durch die IC ersetzt. Damit wurde eine elementspezifische Bestimmung der vier halogenorganischen Verbindungen (AOF, AOCl, AOBr und AOI) durch eine einzige vollautomatisierte Analyse möglich. Dies erlaubt eine gleichzeitige Bestimmung des AOF und des AOX (CIC-AOX) in einer einzigen chromatographischen Trennung.

4.5.1 Erweiterung des CIC-Verfahrens auf die Bestimmung weiterer organischer Halogen-Verbindungen (AOCl, AOBr, AOI)

Unter den verwendeten Arbeitsbedingungen (vgl. Abs. 3.1) können mit dem CIC-Verfahren neben AOF auch AOCl, AOBr AOI bestimmt werden. Die Kalibrierungsbedingungen für Fluorid (vgl. Abs. 4.1.2.1) konnten auch für die Kalibrierungen von Chlorid, Bromid und Iodid verwendet werden. Die jeweiligen Bestimmungsgrenzen wurden nach DIN 32645 (2008) kalkuliert. Die Bestimmungsgrenzen betrugen 2,6 µg/L für AOCl, 1,8 µg/L für AOBr und 1,5 µg/L für AOI.

Durch die Berechnung und Addition der AOCl- und der AOBr- und AOI-Konzentrationen, bezogen auf das Element Chlor, ist die Angabe eines Summenwertes (CIC-AOX-Wert) möglich (Formel 3):

Formel 3 $$\text{CIC-AOX [µg/L]} = \beta\,Cl + (\beta\,Br^* EWCl/EWBr) + (\beta\,I^* EWCl/EWI)$$

β Cl: Cl-Konzentration der Probe (µg/L) (IC-Wert nach Blindwert-Korrektur)
β Br: Br-Konzentration der Probe (µg/L) (IC-Wert nach Blindwert-Korrektur)
β I: I-Konzentration der Probe (µg/L) (IC-Wert nach Blindwert-Korrektur)
EWCl: Äquivalentgewicht Cl
EWBr: Äquivalentgewicht Br
EWI: Äquivalentgewicht I

4.5.2 Anwendung der CIC zur Bestimmung von AOX

Die unterschiedlichen organischen Halogene wurden nach dem Zufallprinzip in 26 Proben aus sieben im Rahmen dieser Arbeit beprobten Fließgewässern (vgl. Abs.

4.3.1, Abbildung 4-10) im Zeitraum von 2015–2016 untersucht. Die Proben wiesen AOF-Gehalte von 2,0–13 µg/L, AOCl-Werte von 4,7–21 µg/L, AOBr-Werte 5,9–16 µg/L und AOI-Werte von 1,9–27,1 µg/L auf.

Der für jede Probe berechnete CIC-AOX-Wert wurde mit den entsprechenden AOX-Daten nach DIN ISO 9562 (2005) verglichen (vgl. 3.2.4). Die Ergebnisse der beiden Verfahren zeigten vergleichbare Werte (Abbildung 4-17), mit Abweichungen zwischen beiden Verfahren von 1% bis 51%. Die AOCl, AOBr und AOI trugen jeweils 62, 26 und 12 % (Mittelwerte, n = 26) zum gesamten CIC-AOX-Wert (vgl. Formel 3) bei. Die einzelnen Daten sind im Anhang, Tabelle 9-10, dargestellt.

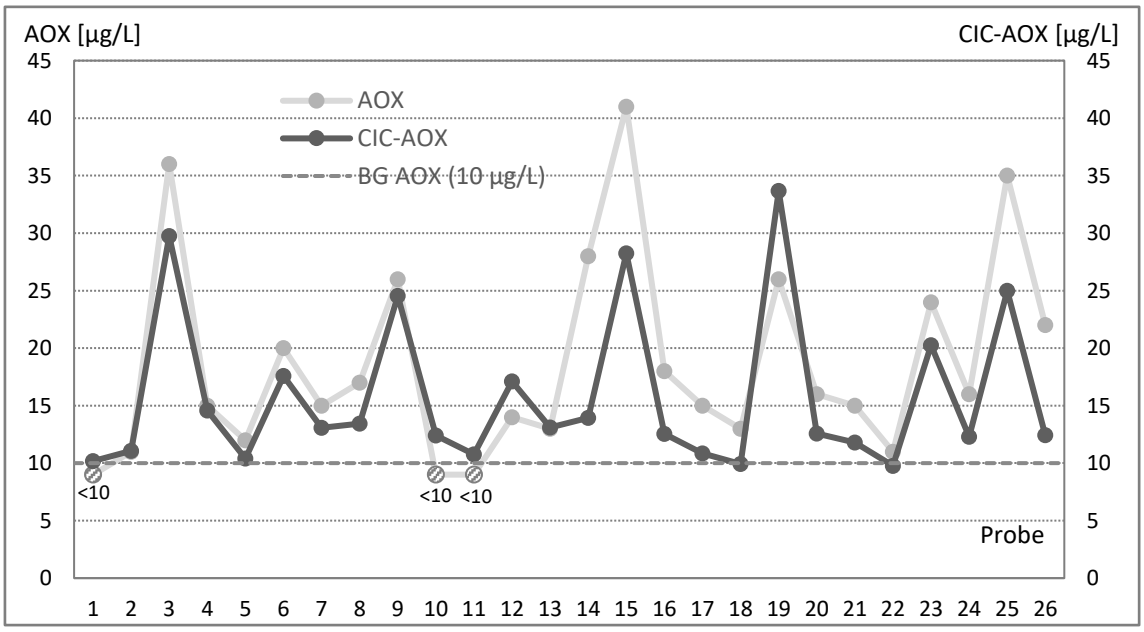


Abbildung 4-17. AOX-Werte und Verbrennungs-Ionen-Chromatographie-(CIC)-AOX-Werte in Oberflächenwasserproben (n = 26)

AOX wurde nach DIN EN ISO 9562 (2005) bestimmt. CIC-AOX wurde aus den Werten für AOCl, AOBr und AOI (CIC-Verfahren) berechnet (vgl. Abs. 4.5.1).

4.5.3 CIC-Bestimmung von Proben eines Ringversuches für AOX

Das hier entwickelte CIC-AOX-Verfahren wurde 2015 für die Bestimmung von neun AOX-Proben eines Ringversuchs für Abwassermatrixes verwendet. Diese Proben entsprachen neun unterschiedlichen Konzentration-Niveaus, die im 40. Länderübergreifenden Ringversuch – „Summenparameter in Abwasser“ (Koch, et. al.,

2016) untersucht wurden. Drei von diesen Proben (Niveaus) wurden an jeden offiziellen Teilnehmer des Ringversuchs gesendet. Die AOX-Bestimmung wurde als „erfolgreich“ für jeden Teilnehmer bezeichnet, wenn mindestens 2 von 3 der berichteten Werte des entsprechenden Labors innerhalb der Toleranzgrenzen lagen (Koch, et. al., 2016).

Im Rahmen der Entwicklung des CIC-Verfahrens für CIC-AOX wurden im Labor des LHL alle neun Niveaus außerhalb des offiziellen Ringversuchs gemessen. Acht Proben ergaben CIC-AOX-Werte im Akzeptanzbereich des Ringversuchs, eine Probe konnte aufgrund von Messstörungen (stark schwankende Werte) nicht berichtet werden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4-15 dargestellt.

Tabelle 4-15. CIC-AOX-Befunde von neun Proben eines Ringversuchs

Niveau	CIC-AOX [µg/L]	AOX Vorgabe* [µg/L]	Ausschluss-grenze unten* [µg/L]	Ausschluss-grenze oben* [µg/L]	Bewertung
1	62,4	65,14	46,79	86,46	erfolgreich
2	65,7	82,67	58,08	111,5	erfolgreich
3	110	107,5	89,96	126,5	erfolgreich
4	202	174,9	145,9	206,5	erfolgreich
5	NB	290,8	249,9	334,7	nicht möglich
6	408	435,1	367,7	508,1	erfolgreich
7	641	676,0	600,9	755,6	erfolgreich
8	910	844,7	756,2	938,1	erfolgreich
9	1050	991,3	864,7	1127	erfolgreich

CIC-AOX-Ergebnisse von neun Proben eines Ringversuchs; die entsprechenden AOX-Vorgaben und Toleranzgrenzen sind in der Tabelle dargestellt. Die CIC-Daten wurden als erfolgreich bewertet (Spalte 6), wenn diese zwischen den unteren und oberen Ausschlussgrenzen lagen. CIC-AOX: AOX-Daten mittels Verbrennungs-Ionen-Chromatographie. *AOX-Vorgabe, untere und obere Ausschlussgrenzen nach der offiziellen Berichterstattung des 40. Länderübergreifenden Ringversuchs - Summenparameter in Abwasser (Koch, et. al., 2015). NB: Nicht berichtet.

5 Diskussion der Ergebnisse

5.1 Optimierung und Validierung des AOF-Verfahrens

In der Optimierungsphase des AOF-Verfahrens (vgl. Abs. 4.1.1.1) wurden folgende Vorgaben berücksichtigt:

– Die Methode sollte in Bezug auf die Probenvorbereitung (Anreicherung) und die Durchführung der Messungen (vgl. Abs. 3.1.3, 3.1.4) vollautomatisch durchführbar sein.
– Zur Etablierung eines Screeningtests für AOF-Analysen wässriger Matrizes sollte die Methode ohne großen Aufwand und schnell in der Laborroutine einsetzbar sein.

5.1.1 Auswahl des Adsorbens

Zur automatisierten Anreicherung der Proben wurden insgesamt fünf AK und ein SPE-Material als Adsorbens geprüft (vgl. Abs. 4.1.1.1). Dazu wurden die Blindwerte der AK a1-enviroсiences, Ujotit, Blücher®, Hypercarb® und BEKOlut® und die WF der halogenierten Standards PFBS, 4-Fluorbenzoesäure (4-FBE) sowie 4-Chlor, 4-Brom- und 4-Iodbenzoesäure (jeweils 10 µg/L) (vgl. Tabelle 4-1) bestimmt. Die AK von Blücher® und a1-enviroсiences zeigten die besten Ergebnisse. Allerdings war die WF von Blücher® für 4-Iodbenzoesäure deutlich geringer als bei a1-enviroсiences (73 % vs. 91 %). Zusätzlich war die AK von Blücher nicht als fertig gepackte Säule verfügbar. Daher wurde die AK der Firma a1-enviroсiences als Adsorbens für die weiteren Experimente der vorliegenden Arbeit ausgewählt.

5.1.2 Probenvorbereitung – Säulenmethode vs. Schüttelmethode

Die Anreicherung über AK-Säulen wurde aufgrund der Möglichkeit der Automatisierung favorisiert. Wenn wässrige Umweltmatrizes viele Schwebstoffe oder ungelöste Materialien enthalten, die das Anreicherungsgerät verstopfen können, bietet die AOX-Norm (DIN ISO 9562, 2005) eine alternative Anreicherungsoption an. Die

sogenannte Schüttelmethode kann in den genannten Ausnahmefällen für das AOF-Verfahren wertvoll sein. In der vorliegenden Arbeit wurden Proben parallel mit der Säulenmethode und der Schüttelmethode angereichert und ihr AOF bestimmt (vgl. Abs.4.1.1.2). Die Variationskoeffizienten beider Anreicherungsmethoden betrugen 17–20 % und waren damit vergleichbar mit Werten für ähnliche Matrizes bei der Validierung der AOX-Norm (DIN EN ISO 9562, 2005). Folglich sind beide Anreicherungsmethoden für die Bestimmung des AOF grundsätzlich anwendbar.

5.1.3 Störungen der AOF-Messungen durch den Chlorid- oder Fluorid-Gehalt wässriger Umweltproben

Chlorid und Fluorid sind Anionen, die in wässrigen Umweltproben üblicherweise vorkommen. Wenn diese nach der AK-Anreicherung durch die Natriumnitrat-Waschlösung nicht verdrängt werden, können sie ein IC-Signal und damit Störungen oder falsch positive AOF-Messwerte verursachen (s. Abs. 3.1.3.1). Weiter können hohe Konzentrationen dieser Anionen potenziell mit der Adsorption der organischen Fluorverbindungen an die AK konkurrieren.

Um das Störpotenzial des Chlorids für AOF-Messungen zu analysieren, wurden die Standards PFBS und 4-Fluorbenzoesäure (4-FBE) (jeweils 10 µg/L AOF in Reinstwasser) mit steigenden Chlorid-Konzentrationen dotiert und analysiert (s. Abs. 4.1.3.1). Chloridgehalte von 0,5–5 g/L verursachten keine Störung des IC-Signals bei der Fluorid-Bestimmung. Somit stören Chlorid-Gehalte bis 5 g/L die AOF-Befunde nicht.

Wagner et al. (2013) schlossen Störungen der Messungen durch einen Fluorid-Gehalt wässriger Proben bis 0,2 mg/L aus. Die Fluorid-Konzentrationen der Fließgewässer variieren meistens zwischen 0,05 mg/L und 0,1 mg/L (Schneider et al., 2003). In Grundwasser, Trinkwasser und Abwasser kommen aber durchaus höhere Fluorid-Konzentrationen vor. Die Trinkwasserverordnung erlaubt Werte bis 1,5 mg/L Fluorid (TrinkwV, 2018), und je nach Industriebereich können Abwässer bis 50 mg/L Fluorid enthalten (vgl. Abs.1.2.1.3). Daher wurden in der vorliegenden Arbeit Konzentrationen von 0,2–50 mg/L Fluorid in Reinstwasser und in synthetischen wässrigen Matrizes geprüft (vgl. Abs. 4.1.3.2). Ab 0,2 mg/L Fluorid kann es zu

falsch hohen AOF-Werten kommen. Steigende Fluorid-Konzentrationen in Reinstwasser zeigten ab 0,5 mg/L Fluorid AOF-Werte (2,5 µg/L) oberhalb der Bestimmungsgrenze (2 µg/L, vgl. Abs. 4.1.2.2) des Verfahrens. Die maximal gemessenen Werte betrugen 16 µg/L AOF (50 mg/L Fluorid-Lösung) (Abbildung 4-5).

Weiter kam es auch in PFBS-Lösungen (10 µg/L als AOF) mit steigenden Fluorid-Konzentrationen (in Reinstwasser oder in einer 50 mg/L Chlorid-Matrix) zu falsch hohen AOF-Werten (s. Abs. 4.1.3.2, Abbildung 4-6). Diese fehlerhaften AOF-Befunde aufgrund der Anwesenheit anorganischen Fluorids (1,5–30 mg/L) konnten auch durch alternative Waschprotokolle (Standard: 25 ml Natriumnitrat-Waschlösung 0,01 mol/L) (vgl. Abs. 3.1.4) nicht verhindert werden.

In den Proben der vorliegenden Studie wurden meistens Fluorid-Konzentrationen ≤ 0,2 mg/L mittels IC (s. Abs. 3.2.2) nachgewiesen. Ausnahmen waren Konzentrationen bis maximal 0,4 mg/L Fluorid in 1 % der Proben. Damit wurden Störungen der AOF-Messungen aufgrund von Fluorid-Signalen ausgeschlossen (s. Abs. 4.1.3.2). Gleichwohl ist bei allen AOF-Proben eine zusätzliche Bestimmung des Fluorids zu empfehlen, um eine mögliche Störung auszuschließen.

5.1.4 WF von fluororganischen Verbindungen mittels CIC

Die WF von 28 fluororganischen Verbindungen wurden mittels vorliegendem CIC-Verfahren geprüft (vgl. Tabelle 4-5). Die untersuchten PFCA (C-4-C10) und PFSA (C4-C8) zeigten WF von 41% (PFDA) bis 100 % (PFBS). Unter den verwendeten Arbeitsbedingungen (AK-Anreicherung bei pH < 2, vgl. Abs. 3.1.3.1) war die WF umso höher, je kürzer die Kohlenstoffkette der untersuchten perfluorierten Alkylcarbonsäuren war. Eine Ausnahme bildete PFBA mit einer WF von 52%. Die Verbindungen Trifluormethansulfonsäure (TMSA), Trifluoressigsäure (TFA) und Pentafluorpropionsäure (PFPrA) (C1-C3) wurden nicht erfasst. Ob diese an der AK wegen ihrer Polarität nicht zurückgehalten oder aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit verloren gingen, wurde in dieser Arbeit nicht geprüft.

Natrium-Perfluor-1-Propansulfonat (PFPrS) und Natrium-Perfluor-1-Pentansulfonat (PFPS) ergaben WF von 99 % und 92 %. HFPO-DA zeigte eine WF von 85 %

und 4-Fluorbenzoesäure von 94 %. Damit wurden Verbindungen mittels CIC erfasst, die bei der Analytik der Einzelstoffe selten untersucht werden (Heydebreck, et al, 2015; Kaboré, et al, 2018).

Bei Feuerlöschmitteln (WF 64–121 %) wurde der Fluor-Anteil nach der Information des Herstellers (Rezeptur) berechnet. Häufig sind die Angaben zur Zusammensetzung der wasserfilmbildenden Schaummittel unzureichend oder als Produktionsgeheimnis deklariert (Held und Reinhard, 2016). Dies könnte zur Unterschätzung bei der Berechnung des Fluor-Anteils im Produkt geführt haben, was die WF von 121 % für das Berki Cold Premix erklären könnte.

Für PFBS und 4-Fluorbenzoesäure wurden in den realen Matrizes Kommunalabwasser und Oberflächenwasser WF zwischen 91 % und 93 % festgestellt (vgl.Tabelle 4-6).

5.1.5 Vergleichsuntersuchungen mit anderen Laboren

In Abschnitt 4.1.4 wurden die AOF-Ergebnisse verschiedener deutscher Labore, die eine unterschiedliche Methodik zur Bestimmung des AOF verwendeten, verglichen. Diese vorläufigen Ergebnisse zeigten eine gute Übereinstimmung aller Daten (Tabelle 4-7).

Derzeit ist die Anzahl der Labore, die eine AOF-Bestimmung anbieten, gering. Daher nahmen nur fünf Labore an dem Vergleichsversuch teil. Aus diesem Grund reichen die Daten für eine vollständige statistische Auswertung, wie es die Normen zur Auswertung von Ringversuchen DIN 38402-A45 oder ISO 13528 voraussetzen, nicht aus. Diese Normen verwenden robuste Kenngrößen für mit Ausreißern belasteten Grundgesamtheiten zur Auswertung der Daten. Allerdings werden diese Kriterien für sehr kleine Datensätze nicht empfohlen. Daher wurden in der vorliegenden Arbeit die arithmetischen Mittelwerte und Standardabweichungen für die Auswertung der Ergebnisse berücksichtigt.

In Abbildung 5-1 sind die AOF-Ergebnisse der Proben N°1, N°2 und N°3 der Labore A, B, C, D und E sowie die arithmetischen Mittelwerte ± Standardabweichungen der Ergebnisse aller Labore dargestellt.

Die graphische Darstellung zeigt, dass die Daten für alle drei Proben der beteiligten Labore im Bereich des arithmetischen Mittelwertes ± Standardabweichung lagen. Danach sind die AOF-Ergebnisse der Proben zwischen den Laboren vergleichbar.

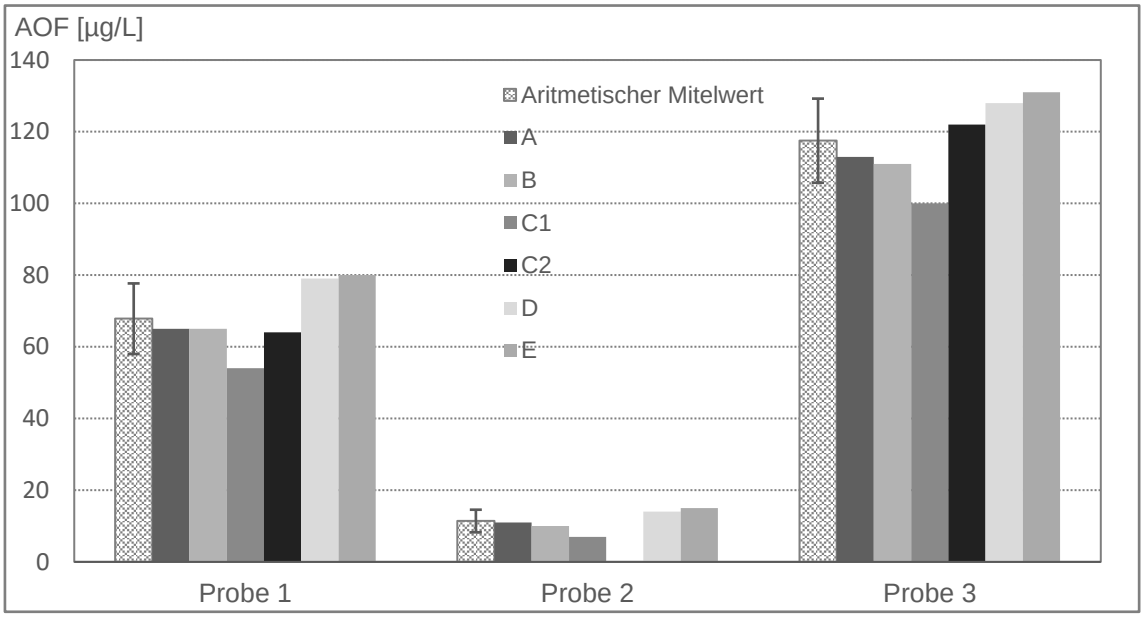


Abbildung 5-1. Vergleich der AOF-Ergebnisse verschiedener Labore

AOF-Ergebnisse der Proben N°1, N°2 und N°3 der Labore A, B, C, D und E (graue Säulen) und die arithmetischen Mittelwerte ± Standardabweichungen (gemusterte Säulen). Das Labor C verwendete zwei Verfahren zur AOF-Bestimmung (C1, C2).

Das in der vorliegenden Arbeit optimierte und validierte Verfahren (vgl. Abs. 3.1 und 4.1) zur AOF-Bestimmung ist inzwischen im LHL als Hausmethode etabliert und wird dort erfolgreich als Routineverfahren zur Untersuchung von Oberflächen- und Grundwässern sowie von Kommunal- und Industrieabwässern eingesetzt. Die hier erarbeitete AOF-Methodik soll nach einer Interlabor-Validierung mit Teilnahme weiterer Labore in eine DIN-Norm aufgenommen werden (DIN-Arbeitskreises NA 119-01-03-01-12 AK).

5.1.6 Vorteile des in dieser Arbeit entwickelten AOF-Verfahrens

Das von Wagner et al. (2013) entwickelte CIC-Verfahren wurde von verschiedenen Autoren (Willach et al., 2016; Bach et al., 2017; Dauchy et al., 2017) für die AOF-Analyse von Grund-, Oberflächen- und Abwassermatrizes verwendet. Bei der Me-

thode von Wagner et. al. werden die Proben in AK-Kartuschen handgeführt bearbeitet. Die AK-Kartuschen (6 mL PE-Röhrchen) werden manuell mit der AK zwischen zwei Fritten befüllt und für die Anreicherung vorbereitet. Dieses Prozedere bedeutet einen vergleichsweise großen personellen und zeitlichen Aufwand. Eine schnelle Bearbeitung von zahlreichen Proben, wie für eine Routineuntersuchung erforderlich, ist nicht möglich. Wagner et al. (2013) verwenden ein Ensemble aus zwei AK-Kartuschen. Nach der Anreicherung wird die AK jeder Kartusche in ein Probenschiff gesetzt und individuell verbrannt. Zur Generierung des AOF-Wertes werden die Ergebnisse der beiden Verbrennungen addiert.

Im Vergleich zur Methode von Wagner et al. (2013) zeigt das in der vorliegenden Arbeit entwickelte AOF-Verfahren folgende Vorteile:

– Zur Anreicherung werden kommerziell verfügbare AK-Säulen verwendet (vgl. Abs. 4.1.1.1), wodurch Zeit und Personalkosten bei der Anfertigung des Adsorbens gespart werden. Darüber hinaus werden die Handhabung der AK im Labor und der Kontakt mit der Laborluft vermieden und folglich auch mögliche Kontaminationen des Materials und Verschmutzung des Labors mit AK-Staub.
– Die Anreicherung der Proben ist komplett automatisiert (vgl. Abs. 3.1.3.1). Dadurch wird die Probenvorbereitung schneller, einfacher und besser reproduzierbar. Die von der Anwesenheit von Laborpersonal unabhängige Anreicherung kann auch in den Nachtstunden erfolgen und so können Fehler bei der Handhabung der Proben während der Anreicherung und analytischen Bestimmung des AOF vermieden werden.
– Die beiden als Adsorbens verwendeten AK-Säulen („Duplex-Ensemble“) (vgl. Abbildung 3-2) werden in ein Probenschiff eingesetzt. Das CIC-Ergebnis jeder Probe wird somit nach einer einzigen Verbrennung ermittelt (vgl. Abs. 3.1.4). Damit halbiert sich im Vergleich zur Methode von Wagner et al. (2013) die für jede CIC-Messung benötigte Zeit und es werden etwaige Abweichungen der Messwerte vermieden.
– Das in dieser Arbeit entwickelte Verfahren hat die Adsorptionsbedingungen entsprechend den Vorgaben der AOX-Norm berücksichtigt, weshalb das AOF-Verfahren um die Bestimmung der AOCL, AOBr und AOI erweitert werden

konnte und letztere durch Umrechnung und Additon zum CIC-AOX Ergebnis führen (vgl. Abs. 4.5.1).

5.2 AOF- vs. F-PFAS-Ergebnisse wässriger Umweltproben

5.2.1 Oberflächenwasserproben mit PFAS-Belastung

Die CIC-Daten von belasteten Oberflächenwasserproben in Nordhessen (vgl. Abs. 4.2.1.2) zeigten im Vergleich zu den LC-MS/MS-Daten für die einzelnen Messstellen ähnliche oder höhere AOF-Werte (Tabelle 4-8). Die Unterschiede betrugen bis zu 98 % (Messstelle OB15). Meist lagen die F-PFAS-Gehalte jedoch im Bereich von 40–60 % der AOF-Gehalte. Ein ähnliches Verhältnis fanden Willach et al. (2016), die mit Feuerlöschschäumen verunreinigte Grundwässer untersuchten, in denen der Summenparameter F-PFAS bis zu 50 % der AOF-Befunde abdeckte. Weiter beschrieben die Autoren Abweichungen von über 95 % zwischen den AOF- und F-PFAS-Werten in drei Oberflächenwasser- und einer Kommunalabwasser-Probe mit diffusen Quellen für fluororganische Verbindungen. Beim Vergleich des Summenparameters extrahierbares organisch gebundenes Fluor (EOF) (s. Abs. 1.3) und F-PFAS im Seewasser (Miyake et al., 2007a) und Oberflächenwasser (Koch et al., 2019) deckten die F-PFAS Befunde ebenfalls 55–92 % des EOF ab.

Die Befunde sprechen dafür, dass mittels CIC fluorhaltige Substanzen erfasst werden, die mit dem LC-MS/MS-Verfahren derzeit nicht bestimmt werden können. Bei der Interpretation der Daten müssen die prinzipiellen Unterschiede der analytischen Verfahren (Summenparameter vs. Einzelstoffbestimmung) berücksichtigt werden, die zu den Abweichungen der Messergebnisse beitragen können (s. Abs. 5.3).

5.2.2 Untersuchung von Fließgewässern in Südhessen

Die Quartalsmessungen über ein Jahr von Proben aus südhessischen Fließgewässern ergaben AOF-Werte zwischen 2,1 µg/L und 116 µg/L AOF. Die F-PFAS-Werte dieser Proben lagen zwischen ≤ 0,001 µg/L und 0,323 µg/L (vgl. Abs. 4.2.1.2). Trotz der Zeit-, Verfahrens- und Messstellenunterschiede waren die AOF- und F-PFAS-

Resultate mit den Befunden anderer Autoren aus Oberflächenwässern vergleichbar. Bei Wagner et al. (2013) lagen die AOF-Werte zwischen 0,93 und 1,03 µg/L und die F-PFAS Befunde zwischen 0,020 und 0,040 µg/L für zwei Proben vom Rhein. Willach et al. (2016) fanden an Messstellen am Rhein (n = 3), Neckar (n = 3), Steinlach (n = 2), Main, Donau, Jagst und Kocher (jeweils n = 1) AOF-Werte ≤ 1,47 µg/L und F-PFAS ≤ 0,030 µg/L.

Vergleichbare PFAS-Ergebnisse von anderen hessischen Oberflächenwässern wurden von Gellrich (2014) veröffentlicht (n = 72). Die Autorin untersuchte 17 PFAS (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTeDA, PFBS, PFHxS, PFOS, PFDS, PFHpA, 6:2-FTS und FOSA). PFUnDA, PFDoA, PFTeDA und PFDS wurden nicht erfasst. Die medianen Konzentrationen der untersuchten PFAS lagen zwischen 0,0012 und 0,0084 µg/L (Gellrich, 2014).

An allen untersuchten Messstellen wurden F-PFAS Konzentrationen < 1 µg/L gemessen. In Übereinstimmung mit publizierten Daten lagen die Ergebnisse meist im ng/L-Bereich (Willach et al., 2016; Gellrich, 2014). Es ist davon auszugehen, dass die untersuchten Fließgewässer keine dauerhafte PFAS-Verunreinigung aufwiesen. Dennoch wurde die ubiquitäre Präsenz von PFAS in diesen Oberflächenwasserproben bestätigt.

Die AOF-Werte aller Proben (s. Anhang, Tabelle 9-1) lagen stets höher als die gemessenen F-PFAS-Werte. Diese Differenz zwischen den CIC- und der LC-MS/MS-Daten kann nicht ausschließlich durch die unterschiedliche Bearbeitung der Proben oder Analytik erklärt werden (s. Abs. 5.3.1). Falsch hohe AOF-Messwerte wurden ebenfalls ausgeschlossen (s. Abs. 5.1.3). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass bei der Einzelanalytik nicht bestimmbare PFAS und andere adsorbierbaren fluororganischen Verbindungen (non-PFAS) einen relevanten Beitrag zum AOF leisten (Abs. 1.2.2).

5.2.3 Belastete Grundwasserproben nach Brandfall

Auch bei den nach einem Brandfall PFAS-belasteten Grundwasserproben (vgl. Abs. 4.2.1.3) lagen die AOF-Ergebnisse deutlich höher als der Gehalt an organischem Fluor bei der F-PFAS-Bestimmung. Letzterer bildete lediglich zwischen 28 % und 49 % des AOF-Gehalts ab.

Zur Identifikation weiterer PFAS und zur Analyse des „Gap“ zwischen den AOF- und F-PFAS-Befunden wurden dieselben Proben mit einem erweiterten LC-MS/MS-Verfahren (Gremmel et al., 2017) in der Hochschule Fresenius gemessen. Trotz unterschiedlicher Messzeitpunkte (Aufbewahrung der Proben über ein Jahr), abweichender LC-MS/MS-Verfahren und den zu erwartenden Messunsicherheiten im Bereich von 30 % (vgl. Abs. 3.2.1) waren die von beiden Laboren (LANUV/Hochschule Fresenius) berichteten PFAS-Konzentrationen vergleichbar. Dieser Befund zeigt, dass der detektierte Unterschied zwischen den AOF- und F-PFAS-Befunden auf dem Vorhandensein anderer PFAS oder Präkursoren beruht (Ruan et al., 2015; Gebbink et al., 2017; Nakayama et al., 2019), die mittels LC/MS-MS nicht bestimmt werden.

5.2.4 Industrieabwasserproben

Die F-PFAS-Ergebnisse der untersuchten Industrieabwasserproben eines Direkteinleiters (vgl. Abs. 4.3.3) betrugen 0,4–5 % der korrespondierenden AOF-Werte. Von den 14 untersuchten PFAS wurden nur PFBA, Pentafluorpropionsäure (PFPrA), PFBS, PFHxA, H4-PFOS (6:2-FTS) und PFDA nachgewiesen. Die AOF-Befunde belegen, dass weitere, nicht-identifizierte fluorierte Verbindungen vorhanden sein müsssen.

In Abwässern von Fluoropolymer-Herstellern aus Südfrankreich (n = 2) wurden 35 bis 84 % der AOF-Konzentrationen durch identifizierte PFAS abgedeckt (Bach et al., 2017). Eine weitere Arbeit beschreibt die Messung von 51 PFAS in Abwässern einer nordfranzösischen Industriekläranlage. Die gebildete F-PFAS-Summe deckte 52 % der AOF-Konzentration ab. Die PFAS 6:2-Fluortelomer-Sulfonamid-Alkylbetain (6:2-FTAB) und 6:2-Fluortelomer-Sulfonamid-Propyl-N,N-Dimethylamin

(M4) machten 75 % des F-PFAS-Wertes aus (Dauchy et al. 2017). Auch diese Befunde unterstützen die These, dass die Differenz zwischen den AOF- und F-PFAS-Daten auf mit LC/MS-MS nicht untersuchten PFAS beruht.

5.2.5 Feuerlöschmittel

Tabelle 4-11 zeigt, dass die Messwerte von fünf Feuerlöschmitteln nach Durchführung des TOP-Assays (vgl. Abs. 3.2.3) verglichen mit den F-PFAS-Messwerten vor Durchführung des TOP-Assays um das 28- bis zu 12.700-fache höher lagen. Dieser Befund lässt darauf schließen, dass die in den kommerziellen Produkten vorhandenen PFAS instrumentell-analytisch nicht vollständig erfasst werden können.

Die AOF-Werte der originalen Proben waren mit den F-PFAS-Werten nach dem TOP-Assay vergleichbar (Tabelle 4-11, Ratio AOF/F-PFAS nach Oxidation). Offenbar erfasst das CIC solche organische Fluortenside bzw. Präkursoren als organisches Fluor, die mittels LC-MS/MS nicht detektiert werden, die aber durch Oxidation zu bekannten kurzkettigen PFAS (C4–C7) und 6:2-FTS (Anhang A, Tabelle 9-4) umgewandelt werden. Die Befunde bestätigen zugleich die Aussage in der Literatur, dass die große Anzahl unbekannter PFAS und Präkursoren in PFAS-haltigen industriellen Produkten eine relevante Quelle für das AOF sind (Dauchy et al., 2017; Bach et al., 2017; Kotthoff und Bücking, 2018; Nakayama et al., 2019).

AOF-Bestimmungen nach dem TOP-Assay wurden in dieser Arbeit nicht durchgeführt. Aufgrund der neu auftretenden PFAS in der Probe nach Oxidation ist eine Veränderung der AOF-Werte wahrscheinlich. Eine potenzielle Korrelation zwischen den F-PFAS- und AOF-Werten nach einer Oxidation wäre zu prüfen.

5.3 Potenzielle Ursachen für den „Gap“ zwischen den AOF- und LC-MS/MS-Ergebnissen

Die CIC und das LC-MS/MS-Verfahren basieren auf unterschiedlichen analytischen Verfahren. In der vorliegenden Arbeit wurden beide Methoden für die Bestimmung

organischer Fluorverbindungen in wässrigen Umweltmatrizes eingesetzt. Die Ergebnisse der AOF- (CIC) und der F-PFAS-Bestimmung (LC-MS/MS) (s. Abs.4.2) unterschieden sich häufig. Um die Gründe für die abweichenden Befunde der beiden analytischen Verfahren zu identifizieren, wurden potenzielle Ursachen geprüft:

– Beeinflussung der Messergebnisse durch die Vorbereitung und Bearbeitung der Proben.
– Erfassung von mittels LC-MS/MS nicht detektierten Stoffen in der CIC.
– Erhöhung der AOF-Messwerte durch anorganische Fluoride.

5.3.1 Einfluss der Vorbereitung und Bearbeitung der Proben auf die Messergebnisse

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden aus folgenden Gründen als „original“ (unfiltriert) bearbeitet: Die Analyse der gesamten Probe liefert Informationen bezüglich der gelösten und ungelösten AOF-Gehalte und damit die maximal mögliche Konzentration des Parameters in der Probe. Die gültigen UQNs für PFOS in Oberflächenwasser (ObwV, 2016) beziehen sich auf die gesamte (unfiltrierte) Probe (vgl. 1.2.1.3). Die Probenvorbereitung für die AOF-Bestimmung erfolgt nach Vorgaben der AOX-Norm DIN EN ISO 9562 (2005) (vgl. 3.1.3.1), bei denen die Proben routinemäßig unfiltriert bearbeitet werden. Bei dem LC-MS/MS-Referenzverfahren (DIN 38407-42, 2011) werden die Proben unfiltriert bearbeitet.

5.3.1.1 CIC-AOF- vs. LC-MS/MS-Verfahren

Die Probenvorbereitung unterscheidet sich beim CIC- und LC-MS/MS-Verfahren deutlich. Bei der CIC werden die Proben homogenisiert (geschüttelt) und ohne Filtration an AK adsorbiert. Danach wird das Anreicherungsmaterial (AK + Keramikwattestopfen) für die AOF-Quantifizierung verbrannt (vgl. Abs. 3.1.4). Bei der LC-MS/MS werden die Proben in SPE-Kartuschen angereichert, extrahiert und analysiert (DIN 38407-42, 2011). Bei der SPE könnten die SPE-Kartuschen PFAS zurückhalten, oder auch nicht sorbieren, die dann in der LC-MS/MS Analytik nicht mehr erfasst werden (Koch et al., 2019). Bei einer automatischen SPE-Anreicherung werden die Proben durch eine Fritte ins Anreicherungsgerät gesaugt.

Ein eventuell dabei auftretender Filtereffekt könnte ebenfalls zu einer PFAS-Unterschätzung beitragen.

Ein deutlicher Effekt der unterschiedlichen Behandlungen der Proben vor den CIC- und LC-MS/MS-Messungen ist, dass bei der CIC-Methode vorhandene Schwebstoffe in der Probe verbleiben, während sie bei der LC-MS/MS Methode durch das SPE-Material und/oder die Fritten des Anreicherungsgeräts zurückgehalten werden.

5.3.1.2 Filtrierung der Proben

Der Einfluss der Probenfiltrierung auf die AOF-Ergebnisse wurde durch eine parallele Bestimmung filtrierter und unfiltrierter Proben geprüft (vgl. Abs. 4.1.1.2). Dabei zeigten schwebstoffhaltige, gefärbte oder getrübte Proben im unfiltrierten Zustand bis zu 96 % höhere AOF-Werte als filtrierte Proben (Tabelle 4-2). Bei Proben ohne offensichtliche Schwebstoffe, Farbstoffe oder Trübungen variierten die Werte zwischen filtrierten und unfiltrierten Proben lediglich bis zu ca. 30 %.

Die Befunde legen nahe, dass aufgrund der an Schwebstoffen adsorbierten fluororganischen Substanzen beim CIC-Verfahren im Vergleich zur LC-MS/MS-Methode höhere AOF-Werte zu erwarten sind. Für Proben ohne ungelöste Stoffe liegen die Ergebnisse trotz unterschiedlicher Probenvorbereitung und Analytik im Bereich der Messunsicherheit der beiden Verfahren (AOF 13 %, vgl. Abs. 4.1.2.3; und LC-MS/MS 30 %, vgl. Abs. 3.2.1).

Damit lassen sich Abweichungen von bis zu ca. 100 % zwischen den CIC- und LC-MS/MS-Ergebnissen auf Verfahrensunterschiede bzw. die Anreicherung und Filtrierung der Proben erklären.

5.3.1.3 Erfassung von Stoffen als AOF, die bei der Probenvorbereitung für die LC-MS/MS (SPE) nicht zurückgehalten werden

Um zu prüfen, ob das Effluat der SPE Stoffe enthält, die zum AOF beitragen können, wurden einige Proben (n = 16) daraufhin untersucht (vgl. 4.2.1.1).

Der AOF-Nachweis im Bereich von 2,9–3,6 µg/L in 38 % der untersuchten SPE-Effluat (Tabelle 4-9) unterstützt diese These. Die AOF-Befunde der Effluate dieser Proben konnten die Unterschiede (Gap) zwischen den AOF- und F-PFAS-Werten bis zu 100% reduzieren. Allerdings lagen die AOF-Konzentrationen der Effluate – unabhängig vom PFAS-Gehalt der Probe – im niedrigen µg/L-Bereich. Dieser Befund deutet darauf hin, dass die mittels SPE nicht extrahierten Substanzen nur dann wesentlich zur Differenz zwischen den CIC- und F-PFAS beitragen, wenn die AOF-Konzentrationen im Bereich weniger µg/L liegen.

5.3.2 Erfassung von mittels LC-MS/MS nicht detektierten Stoffen in der CIC

Während in der LC-MS/MS nur Einzelstoffe, für die das Verfahren kalibriert wurde, analysiert werden, lassen sich mittels CIC alle fluorierten organischen Verbindungen, die an AK adsorbieren, als Summenparameter bestimmen. Die Bestimmung der AOF mittels CIC ermöglicht nicht nur die Detektion von PFAS und deren Präkursoren, sondern auch weiterer organischen Fluorverbindungen wie Pflanzenschutzmittel oder Arzneimittel (vgl. Abs. 1.2.2). Die chemische Industrie stellt seit mehr als 80 Jahren immer neue fluororganische Wirkstoffe her, die als Antibiotika, Schmerzmittel, Anästhetika, Herbizide und Insektizide verwendet werden und in die Umwelt gelangen (Okazoe, 2009). Produkte der Pharmaindustrie (Müller et al., 2007) und der Landwirtschaft (Jeschke, 2004; 2017), die organisches Fluor enthalten, können bei der AOF-Bestimmung mittels CIC erfasst werden und zu den Unterschieden zwischen den beobachteten CIC- und LC-MS/MS-Ergebnissen beitragen.

Aufgrund der Entwicklung in der chemischen Industrie steigt die Zahl der PFAS stetig an (vgl. Abs. 1.2.1). In den vergangenen Dekaden wurden PFOS und PFOA weitgehend ersetzt (Abs. 1.2.1.3), so dass zunehmend alternative PFAS in der wässrigen Umwelt nachgewiesen werden. Eine Studie zur Verteilung neuer PFCA und PFSA in China, Europa, den USA und Nordkorea konnte HFPO-DA (2,3,3,3-Tetrafluor-2-(1,1,2,2,3,3,3-Heptafluorpropoxy)-Propionsäure), HFPO-TA (Perfluor-2,5-dimethyl-3,6-dioxanonansäure), 3H-Perfluor-(3-Methoxy-Propoxy)-Propansäure (ADONA), 6:2-Chlor-Polyfluoriertethersulfonsäure (6:2-Cl-PFESA) und 6:2-

Polyfluoriertethersulfonsäure (6:2-PFESA) im Oberflächenwasser nachweisen (Pan et al., 2018). Laut Boiteux et al. (2017) ist 6:2-Fluortelomer-Sulfonamid-Alkylbetain (6:2-FTAB) das dominante PFAS in einem Oberflächenwasser in der Nähe einer chemischen Industrieanlage. Nach Houtz und Sedlak (2012) machen Präkursoren in Abwasserproben bis zu 63 % der PFAS-Befunde aus.

Auch Pestizide (z. B. Flufenacet, Flurtamon) oder Arzneimittel (z. B. Ciprofloxacin, Fluoxetin, Pantoprazol) wurden mittels CIC als AOF erfasst (Willach et al., 2016).

In der vorliegenden Arbeit wurden Substanzen wie Natrium-Perfluor-1-Pentansulfonat (PFPS), Natrium-Perfluor-1-Propansulfonat (PFPrS), HFPO-DA, Perfluor-1-Butansulfonylfluorid (PBSF), Perfluor-1-Octansulfonylfluorid (POSF) und 4-Fluorbenzoesäure sowie Feuerlöschmittelprodukte, die mittels LC-MS/MS üblicherweiserweise nicht untersucht werden (DIN 38407-42, 2011), mit WF zwischen 16 und 121 % bestimmt (vgl. Abs. 4.1.2.6).

Diese Datenlage zeigt, dass neue und/oder nicht untersuchte PFAS einen relevanten Beitrag zur AOF-Nachweislücke zwischen dem CIC- und LC-MS/MS-Verfahren darstellen.

5.3.3 Erhöhung der AOF-Messwerte durch anorganisches Fluor

Die vorliegende Arbeit belegt, dass anorganisches Fluor AOF-Signale in der CIC verursachen kann (s. Abs. 4.1.3.2 und 5.1.3). Störungen bei den AOF-Messungen durch Fluorid treten insbesondere bei Konzentrationen > 0,2 mg/L und bei AOF-Werten im Bereich der Bestimmungsgrenze (2 µg/L AOF) auf. Auf der Basis der vorliegenden Befunde (Abs. 4.1.3.2) kann folgende Empfehlung ausgesprochen werden: Fluorid-Gehalte, die einen AOF-Beitrag ≤ 15 % für AOF-Werte ≥ 10 µg/L, oder ≤ 2 µg/L (ca. 0,4 mg/L F^-, vgl. Abbildung 4-5) für AOF < 10 µg/L zum AOF liefern, können akzeptiert werden. Anderenfalls sollte der Fluorid-Matrixblindwert analog ISO EN DIN 9562 (2005) berücksichtigt werden. Dazu sollte Reinstwasser auf den Fluorid-Gehalt der Probe dotiert werden (Matrixblindwert). Die AOF-Konzentration dieses Matrixblindwertes sollte dann vom AOF-Gehalt der Probe abgezogen werden.

Die in dieser Arbeit ausgewerteten Proben zeigten Fluorid-Konzentrationen meistens unter 0,2 mg/L F und stets < 0,4 mg/L F; damit wurden störende Fluoridgehalte ausgeschlossen.

5.4 AOF-Befunde in Fließgewässern, Abwasser und Grundwasser

In der vorliegenden Arbeit wurde die AOF-Messung als praxistauglicher Screeningtest zur Untersuchung der PFAS etabliert (Abs. 4.1.1) und für wässrige Umweltproben (Oberflächenwasser, Kommunalabwasser, Grundwasser) angewendet.

5.4.1 AOF in Oberflächenwasser

Die untersuchten Fließgewässer (Fulda, Kinzig, Lahn, Main, Nidda, Schwarzbach und Werra) zeigten in einem Zeitraum von drei Jahren (2015–2017) im Mittel AOF-Werte von 4,5–12 µg/L (n = 74; Abs. 4.3.1). Andere Autoren fanden AOF-Konzentrationen von < 0,7–1,47 µg/L in Wasserproben vom Rhein (n = 2) und im Rhein-Neckar-Gebiet (n = 22) (Wagner et al., 2013; Willach et al., 2016). AOF-Daten von Stichproben von Mainwasser (n = 13) variierten zwischen 2,1 und 9,9 µg/L AOF (Kraus et al., 2014). Trotz der unterschiedlichen Messstellen für die Probenahme und erheblicher Unterschiede beim Zeitpunkt der Probenahme und bei den verwendeten analytischen CIC-Verfahren liegen die Ergebnisse in einer vergleichbaren Größenordnung. Auch die in der vorliegenden Arbeit untersuchten südhessischen Fließgewässer zeigten ähnliche AOF-Gehalte (Abs. 4.2.1.2).

5.4.2 AOF in Abwasser

Die AOF-Konzentrationen der Proben in hessischen Kommunalkläranlagen (n = 116) variierten zwischen Werten unterhalb der Bestimmungsgrenze (AOF < 2 µg/L) und 8,5 µg/L; die Mittelwerte lagen bei 3,2–3,7 µg/L (vgl. Abs. 4.3.2). Diese Daten sind mit denen einer Kommunalkläranlage in Karlsruhe (n = 2) mit Gehalten von 2,0 µg/L AOF (Wagner et al., 2013; Willach et al., 2016) vergleichbar.

Die AOF-Werte der Abläufe der Kommunalkläranlagen lagen unter den AOF-Werten der repräsentativen hessischen Fließgewässer (2,3–25 µg/L) (Abs. 4.3.1). Eine ähnliche Beobachtung wurde 2016 in dem Gebiet Hessisches Ried gemacht (Berthold et al., 2016). In dieser Studie zeigten die mittels LC-MS/MS ermittelten PFAS (PFOS, PFOA, PFHxA, PFHxS, PFBS und PFBA) Konzentrationen von 0,02–0,05 µg/L in den Vorfluterproben. Die zeitgleich bestimmten PFAS (PFOS, PFOA, PFPeA, PFHxA und PFHxS) in Proben von Kommunalkläranlagenabläufen lagen im Bereich von 0,003–0,008 µg/L.

Diese Befunde lassen vermuten, dass der Beitrag des Wassers aus Kommunalkläranlagen zu den AOF-Werten in den Fließgewässern gering ist. Sie widersprechen der Aussage von Willach et al. (2016), dass Kommunalkläranlagen eine wichtige AOF-Quelle in Fließgewässern sein können. Jedoch wurde diese These von den genannten Autoren nicht experimentell bestätigt. Darüber hinaus müssen aus hiesiger Sicht die Bauart bzw. die Art und die Anzahl der Reinigungstuffen der untersuchten Kläranlagen berücksichtigt werden. Die bei Berthold et al. (2016) und in der vorliegenden Arbeit beobachteten Zahlen lassen das Vorhandensein weiterer Quellen für die Einträge organischer Fluorverbindungen vermuten. Mögliche Einträge sind Industrieabwasserkläranlagen (Dauchy, et. al., 2017), Flughäfen und Feuerwehrübungsplätze (Koch, et. al, 2019), Regenwasserabflüsse oder diffuse Quellen (Furl et al., 2011; Murakami et al., 2009; Zushi et al., 2008; Zushi und Masunaga, 2009; Houtz und Sedlak, 2012).

In der vorliegenden Arbeit wurden zusätzlich die AOF-Werte einer Industrieabwasserkläranlage mit direkter Einleitung zum Fließgewässer bestimmt. Die maximalen AOF-Werte lagen bei 555 µg/L (Abs. 4.2.2). Hohe AOF-Werte (1.400 µg/L und 18.500 µg/L) wurden auch in Abwasserproben zweier Fluorpolymerer-Hersteller nachgewiesen (Bach et al., 2017). Dauchy et al. (2017) berichteten von AOF-Konzentrationen von 5.100–11.400 µg/L im Abwasser einer Industriekläranlage der Chemie-Branche.

Diese Daten lassen darauf schließen, dass Wasser aus Industrieabwasseranlagen eine wesentliche Quelle für den AOF-Gehalt von Fließgewässer sein können.

5.4.3 AOF im Grundwasser

In der vorliegenden Arbeit lag die AOF-Konzentration im Grundwasser mit Werten < 2,0 µg/L meist im unteren Anwendungsbereich des Verfahrens (vgl. Abs. 4.3.4). In Grundwasserproben mit den höchsten AOF-Werten fielen auch die mittels LC-MS/MS erhobenen PFAS-Gehalte auf. Nur zwei der untersuchten Grundwasserproben zeigten mit 6,1 und 5,5 µg/L auffällige AOF-Befunde > 4 µg/L (vgl. Abbildung 4-12). Beide Proben enthielten < 0,1 mg/L Fluorid, weshalb ein Beitrag des Fluorids zum AOF ausgeschlossen werden konnte. Weiter zeigten diese Proben mit 0,352 µg/L und 0,112 µg/L auffällige hohe F-PFAS-Werte. Der Vergleich der AOF- und F-PFAS-Analytik belegt, dass das AOF-Verfahren organische Fluor-Verbindungen erfasst, die sich der PFAS-Einzelkomponenten-Analytik entziehen. Somit ist das AOF-Verfahren als schneller und kostengünstiger Screenigtest zur Abschätzung von PFAS-Belastungen im Grundwasser geeignet.

In der Studie von Wagner et al. (2013) lagen die AOF-Werte (1,31–2,46 µg/L) anderer Grundwässer (n = 3) in der gleichen Größenordnung. Willach et al. (2016) fanden dagegen in Grundwasserproben (n = 4) eines deutschen Flughafens, auf dem Brandfallschutzübungen mit Feuerlöschmitteln durchgeführt wurden, Werte von 162–782 µg/L AOF. Auch in der vorliegenden Arbeit wies das aufgrund eines Brandfalles PFAS-belastete Grundwasser vergleichbare AOF-Werte (62 µg/L) auf (vgl. Abs.4.2.1.3).

5.5 Effekt der Abwasserreinigung auf den AOF-Gehalt

5.5.1 Kommunalkläranlage

Das Muster der AOF-Konzentrationen der beiden Untersuchungen im Klärwerk einer hessischen Großstadt (vgl. Abs. 4.4.1) waren trotz des zeitlichen Abstands (2016, 2017) und der Frequenzunterschiede bei der Probenahme in den Behandlungsstufen der Kläranlage vergleichbar (vgl. Abbildung 4-14 und Abbildung 4-15). Die abnehmende AOF-Belastung (Zulauf ≫ Vorklärung ≫ Ablauf) belegt, dass

diese Kommunalkläranlage hinsichtlich des AOF eine wesentliche Abwasser-Reinigungsleistung aufweist. Die AOF-Rückhaltequote der Anlage betrug in beiden Jahren bis zu 97 %. Der überwiegende Anteil der AOF-Verbindungen wird offenbar an Schwebstoffe gebunden, die bei den Sandfängen und Vorklärbecken, und später bei der Mikrosiebfiltration zurückgehalten werden. Zum Einfluss der biologischen Behandlungsstufe und der Nachklärung auf die AOF-Konzentration lieferte die vorliegende Arbeit keine Informationen.

Die dargestellten Ergebnisse sind die ersten öffentlich zugänglichen Daten zur Auswirkung der Stufen einer Kommunalkläranalage auf das AOF.

5.5.2 Deponiesickerwasseranlage

Die AOF-Rückhaltequote bzw. Retentionsquote der Deponiesickerwasseranlage in Aßlar-Bechlingen lag zwischen 22–74 % (Mittelwert 43 %) (Abs.4.4.2).

Die nach der biologischen Behandlung (Probenahme-Stellen 2 und 3) steigenden AOF-Werte lassen vermuten, dass die AOF-Verbindungen in bzw. an der Biomasse adsorbiert und somit angereichert (Faktor 22–27) werden. Diese Behandlungsstufen zeigten keinen AOF-Reinigungseffekt. In dem schwebstoff- und mikroorganismenhaltigen Milieu der Denitrifikation- und Nitrifikationsstufen findet vermutlich ein biologischer Abbau von Präkursoren statt (Bach et al., 2017; Dauchy et al., 2017). Es ist davon auszugehen, dass primär die mechanischen Behandlungsstufen (Stufen 4, 5 und 6, vgl. Abs.5.5.2) und die Filtrierung über AK für die beobachtete AOF-Retention verantwortlich sind.

Gellrich (2014) berichtete für einzelne PFAS im Zeitraum von 2010–2012 in der gleichen Deponiesickerwasserkläranlage an den Probenahme-Stellen 1, 4, 5 und 6 (Speicherbecken, Ultrafiltration, AK-Filter und „temporäre AK-Adsorption) (vgl. Abbildung 4-16) von vergleichbaren Rückhaltequoten (n = 88). Diese betrugen für PFBA, PFPeA, PFHpA und PFBS zwischen Zulauf und Ablauf (nach AK-Filter) 37 %, 40 %, 46 % und 69 % (Tabelle 5-1.Dies entspricht einer durchschnittlichen PFAS-Reduzierung um 48 % (vorliegende Arbeit 43 % AOF).

Ähnliche Ergebnisse wurden für den Ablauf nach temporärer AK-Adsorption erfasst.

Die vorliegenden Daten sind die ersten öffentlichen Nachweise der Auswirkung der Behandlungsschritte einer Deponiesickerwasseranlage auf das AOF.

Tabelle 5-1. Mittelwerte der PFAS-Konzentrationen an verschiedenen Entnahmepunkten der Abwasserreinigungsanlage der Deponie Aßlar-Bechlingen, Lahn-Dill-Kreis (Modifiziert nach Gellrich, 2014)

PFAS	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFTeDA	PFBS	PFHxS	PFOS	PFDS
Probe	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]
Speicher-becken	1,6	0,5	0,9	< 0,2	0,9	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	5,1	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Ultrafiltra-tion	1,4	0,4	1,0	< 0,2	0,8	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	4,4	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Nach AK-Filter	1,0	0,3	0,5	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	1,6	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Nach tem-porärer AK-Adsorption	1,0	0,2	0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,4	< 0,2	< 0,2	< 0,2

Mittelwerte der PFAS-Konzentrationen an vier Probenahme-Stellen (Speicherbecken, Ultrafiltration, AK-Filter und temporäre AK-Adsorption) über 22 Monate (2010–2012). AK: Aktivkohle.

5.6 Anwendung des CIC-Verfahrens für die Bestimmung des AOX

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Möglichkeit der zusätzlichen Anwendung der CIC zur Bestimmung von AOX in Oberflächenwasserproben (n = 26) überprüft (vgl. Abs. 4.5.2). Die CIC-AOX-Ergebnisse waren mit den nach der DIN EN ISO 9562 (2005) bestimmten AOX-Werte der parallel untersuchten Proben vergleichbar (Abbildung 4-17). Auch Kinani et al. (2018) und Kraus et al. (2014) fanden vergleichbare AOX- und CIC-AOX-Werten in Oberflächenwasser- und Abwasserproben. Allerdings verwendeten beide Studien keine automatisierte Anreicherung

für die Wasserproben. Das in der vorliegenden Studie eingesetzte automatisierte Anreicherungsverfahren bedeutet für Routineuntersuchungen eine deutliche Zeitersparnis.

Die vorliegenden Befunde belegen, dass das CIC-Verfahren für die parallele Bestimmung der Summenparameter AOF, AOCl, AOBr und AOI eingesetzt werden kann, was eine schnelle und ökonomische Bewertung der Gewässerbelastung mit halogenorganischen Verbindungen (AOX) in wässrigen Proben ermöglicht.

6 Fazit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Verfahren zur Untersuchung von AOF in wässrigen Umweltproben optimiert und validiert (Abs. 4.1.1). Im Unterschied zu anderen AOF-Methoden (Wagner et al., 2013) erlaubt das hier entwickelte Verfahren eine schnelle und vollautomatisierte AOF-Analyse der Proben.

Die durchgeführten Experimente belegen eine mögliche Störung der AOF-Analytik aufgrund von Fluorid-Konzentrationen > 0,2 mg/L. Hohe Fluorid-Konzentrationen können aufgrund einer unvollständigen Verdrängung dieses Ions während der Anreicherung einen Überbefund des AOF verursachen. Die in der Arbeit untersuchten Feldproben wiesen jedoch nur geringe Fluorid-Konzentrationen auf (überwiegend < 0,2 mg/L) und waren daher von dieser Störung nicht betroffen.

Ein Hauptziel dieser Arbeit war der Vergleich der AOF-Ergebnisse mit Daten der PFAS-Einzelstoffanalytik, um die Eignung des AOF-Verfahrens als Screeningtest für wässrige Umweltproben zu prüfen. Bei F-PFAS-Werten im µg/L-Bereich lagen die AOF-Ergebnisse, unter Berücksichtigung der jeweiligen analytischen Unterschiede, in der gleichen Größenordnung (Abs. 4.2.1.1, 4.2.1.3, 4.2.2). Wie in anderen Untersuchungen entsprachen die F-PFAS-Werte bis zu 60 % den AOF-Werten (Willach et al., 2016; Dauchy et al., 2017). Bei F-PFAS-Werten im ng/L Bereich (Abs. 4.2.1.2) lagen die AOF-Resultate im niedrigen µg/L Bereich (< 10 µg/L).

Als mögliche Gründe für die abweichenden AOF- und F-PFAS-Befunde („Gap“) wurden verschiedene Hypothesen geprüft (Abs.5.3). Die unterschiedliche Vorbereitung und Bearbeitung der Proben (Adsorption vs. SPE) und in der SPE nicht zurückgehaltene PFAS können Differenzen zwischen den AOF- und F-PFAS in der Größenordnung von bis zu ca. 100 % erklären, mit einem Faktor: AOF/F-PFAS = ca. 1 (vgl. Abs. 5.3.1).

Die Tatsache, dass mittels AOF Stoffe erfasst werden, die bei der LC-MS-MS nicht untersucht werden, hat jedoch den größten Einfluss auf die Unterschiede zwischen den AOF- und F-PFAS-Messergebnissen (vgl. Abs. 5.3.2). Aktuell werden laut Literatur weltweit mehr als 4700 PFAS (OECD, 2018) verwendet, die aufgrund methodischer Grenzen mittels LC-MS/MS nicht alle untersucht werden können. Dazu

gehören Verbindungen wie Polyfluoralkylphosphorsäureester (PAP), Fluortelomersulfonsäuren (FTSA), Perfluoralkansulfonamide (FASA) oder 6:2-Fluortelomer-Sulfonamid-Alkylbetain (6:2-FTAB) (Heydebreck et al., 2015; Dauchy et al., 2017; Boiteux et al., 2017). In der vorliegenden Arbeit wurden durch die CIC Methode 4-Fluorbenzoesäure und weitere Verbindungen wie Polyfluoralkylethercarboxylsäuren (HFPO-DA), Perfluoralkansulfonylfluoride (Perfluor-1-Butansulfonylfluorid (PBSF), Perfluor-1-Octansulfonylfluorid (POSF) und Feuerlöschmittelprodukte erfasst, die mittels LC-MS/MS nicht oder nur selten berücksichtigt werden.

Eine Differenz aufgrund von „Überbefunden“ der AOF-Konzentrationen infolge des Vorhandenseins anorganischen Fluorids wurde für die untersuchten Matrizes dieser Arbeit („Feldproben“) ausgeschlossen (Abs. 5.1.3).

Die Untersuchung von Oberflächenwasser, Kommunalabwasser und Grundwasser (Abs.4.3) ergab, dass AOF im niedrigen µg/L Bereich in wässrigen Umweltmatrizes ohne bekannte PFAS-Belastung messbar ist. Kommunalkläranlagen stellen überraschenderweise keine substanzielle Quelle für AOF in Fließgewässern dar (Abs. 5.4.2). AOF-Werte von bis zu 555 µg/L in Abwasserproben einer chemischen Industrieanlage weisen auf die mögliche Bedeutung dieser Abwasser-Einleiter für das AOF in Fließgewässer hin. Im Grundwasser liegen die AOF-Werte nach den hier vorliegenden Resultaten meistens unter der Bestimmungsgrenze (< 2 µg/L AOF).

Das in dieser Arbeit entwickelte CIC-Verfahren ermöglicht es, parallel zum AOF auch AOCl, AOBr und AOI zu bestimmen. CIC-AOX-Werte von Oberflächenwasserproben stimmten gut mit den entsprechenden AOX-Ergebnissen nach der DIN EN ISO 9562 (2005) überein. Darüber hinaus wurden Proben eines AOX-Ringversuchs erfolgreich mittels CIC bearbeitet. Diese Befunde lassen darauf schließen, dass das etablierte AOF-Verfahren zur gleichzeitigen Untersuchung des AOX und des organisch gebundenen Chlors, Broms und Iods in wässrigen Umweltmatrizes geeignet ist. Die zeitgleiche Bestimmung von AOF und CIC-AOX in einem Verfahren ist für die Umweltanalytik von großem Vorteil.

7 Literaturverzeichnis

AbwV (2020). Abwasserverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 17. Juni 2004 (BGBl. I S. 1108, 2625), die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 16. Juni 2020 (BGBl. I S. 1287) geändert worden ist.

Bach C, Dauchy X, Boiteux V, Colin A, Hemard J, Sagres V, Rosin C, Munoz JF (2017). The impact of two fluoropolymer manufacturing facilities on downstream contamination of a river and drinking water resources with per- and polyfluoroalkyl substances. Environ Sci Pollut Res 24 (5): 4916–4925.

Baduel C, Mueller JF, Rotander A, Corfield J, Gomez Ramos MJ (2017). Discovery of novel per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) at a fire fighting training ground and preliminary investigation of their fate and mobility. Chemosphere 185: 1030–1038.

Bao Z, Wei J, Wenxing W, Yongfeng L, Ting R, Guibin J (2019). Occurrence and degradation potential of fluoroalkylsilane substances as precursors of perfluoroalkyl carboxylic acids. Environ Sci Technol 53 (9): 4823–4831.

Begley T, Hsu W, Noonan G, Diachenko G (2008). Migration of fluorochemical paper additives from food-contact paper into foods and food simulants. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess, 25 (3): 384–390.

Benninghoff A, Orner G, Buchner C, Hendricks J, Duffy A, Williams D (2012). Promotion of hepatocarcinogenesis by perfluoroalkyl acids in rainbow trout. Toxicol Sci 125: 69–78.

Berthold, Schlösser-Kluger, Seel (2016). Projektbericht des HLNUG für die Arbeitsgruppe beim RP Darmstadt. Kläranlageneinleitungen in oberirdische Gewässer und dadurch bedingte Spurenstoffeinträge in das Grundwasser im Hessischen Ried“. http://www.hlnug.de/themen/wasser/grundwasser/berichte/projektbericht-spurenstoffe.html. Abgerufen am 03.07.2020.

Boiteux V, Dauchy X, Bach C, Colin, A, Hemard, J, Sagres, V, Rosin, C, M, J-F. (2017). Concentrations and patterns of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in a river and three drinking water treatment plants near and far from a major production source. Sci Total Environ 583: 393–400.

Boucher JM, Cousins IT, Scheringer M, Hungerbühler K, Wang Z (2019). Toward a comprehensive global emission inventory of C4–C10 Perfluoroalkanesulfonic acids (PFSAs) and related precursors: focus on the life cycle of C6- and C10-Based products. Environ Sci Technol Lett 6(1): 1–7.

Brendel S, Fetter E, Staude C, Vierke L, Biegel-Engler A (2018). Short-chain perfluoroalkyl acids: environmental concerns and a regulatory strategy under REACH. Environ Sci Eur 30: 9.

Buck RC, Franklin J, Berger U, Conder JM, Cousins IT, de Voogt P, Jensen AA, Kannan K, Mabury SA, van Leeuwen SP (2011). Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. Integr Environ Assess Manag 7 (4): 513–541.

Burriss A, Edmunds AJ, Emery D, Hall RG, Jacob O, Schaetzer J (2017). The importance of trifluoromethyl pyridines in crop protection. Pest Manag Sci 74 (6): 1228–1238.

CapstoneTM Surfactants & Repellents (2017). A new generation of short-chain repellents ans surfactants. © 2017 The Chemours Company FC, LLC. https://www.chemours.com/Capstone/en_US/index.html. Abgerufen am 03.07.2020.

Chen H, Zhang L, Li M, Yao Y, Zhao, Z, Munoz G, Sun, H (2019). Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in precipitation from mainland China: Contributions of unknown precursors and short-chain (C2–C3) perfluoroalkyl car-boxylic acids. Water Res. 153: 169–177.

Clayden J (2019). Fluorine and amide groups together at last. Nature 573(7772): 37–38.

D'Agostino LA, Mabury SA (2017a). Aerobic biodegradation of 2 fluorotelomer sulfonamide-based aqueous film-forming foam components produces perfluo-roalkyl carboxylates. Environ Toxicol Chem 36 (8): 2012–2021.

D'Agostino LA, Mabury S (2017b). Certain perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances associated with aqueous film forming foam are widespread in Canadian surface waters. Environ Sci Technol 51 (23): 13603–13613.

D'Agostino LA, Mabury SA (2014). Identification of novel fluorinated surfactants in aqueous film forming foams and commercial surfactant concentrates. Environ Sci Technol 48 (1): 121–129.

Dassuncao C Hu XC, Nielsen F, Weihe P, Grandjean P, Sunderland EM (2018). Shifting global exposures to poly- and perfluoroalkyl substances (pfass) evident in longitudinal birth cohorts from a seafood-consuming population. Environ Sci Technol 52 (6): 3738–3747.

Dauchy X (2019). Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water: Current state of the science. Curr Opin Environ Sci Health 7: 8–12.

Dauchy X, Boiteux V, Bach C, Colin A, Hemard J, Rosin C, Munoz JF (2017). Mass flows and fate of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the wastewater treatment plant of a fluorochemical manufacturing facility. Sci Total Environ 576: 549–558.

Del Vento S, Halsall C, Gioia R, Jones K, Dachs J (2012). Volatile per- and polyfluoroalkyl compounds in the remote atmosphere of the western Antarctic Peninsula: an indirect source of perfluoroalkyl acids to Antarctic waters? Atmos Pollut Res 3 (4): 450–455.

Deponiesickerwasseranlage des Abfallwirtschaftszentrums Aßlar (2016). www.awld.de/AWLD-Broschuere-2016/files/assets/basic-html/page10.html. Abgerufen am 03-03-2019.

DepV (2017). Deponieverordnung vom 27. April 2009 (BGBl. I S. 900), die zuletzt durch Artikel 2 der Verordnung vom 27. September 2017 (BGBl. I S. 3465) geändert worden ist. https://www.gesetze-im-internet.de/depv_2009/BJNR090010009.html. Abgerufen am 05.07.2020.

Deutscher Bundestag (2019). Antwort der Bundesregierung auf die Kleine Anfrage der Abgeordneten Ralph Lenkert, Nicole Gohlke, Dr. Gesine Lötzsch, weiterer Abgeordneter und der Fraktion DIE LINKE.– Drucksache 19/12284 –Per- und polyfluorierte Chemikalien im Umfeld militärischer Liegenschaften https://dipbt.bundestag.de/doc/btd/19/128/1912894.pdf. Abgerufen am 05.07.2020.

DIN 32645:2008-11 (2008). Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen. – Begriffe, Verfahren, Aus-wertung. Ausgabedatum: November 2008.

DIN 38402-45 (2014). Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Allgemeine Angaben (Gruppe A) – Teil 45: Ringversuche zur Eignungsprüfung von Laboratorien (A 45).

DIN 38402-51 (2017). Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Allgemeine Angaben (Gruppe A) – Teil 51: Kalibrierung von Analysenverfahren – Lineare Kalibrierfunktion (A 51).

DIN 38402-60 (2013). Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Allgemeine Angaben (Gruppe A) – Teil 60: Analytische Qualitätssicherung für die chemische und physikalisch-chemische Wasseruntersuchung (A 60).

DIN 38407-42 (2011). Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 42: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen in Wasser – Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) nach Fest-Flüssig-Extraktion (F42).

DIN 38409-29 (1996). Entwurf –Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) – Teil 29: Bestimmung der gelösten, adsorbierbaren organisch gebundenen Fluorverbindungen (AOF) (H 29).

DIN EN ISO 10304-1 (2009). Bestimmung der gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie – Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat.

DIN EN ISO 9562 (2005). Wasserbeschaffenheit – Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX) (ISO 9562:2004); Deutsche Fassung EN ISO 9562:2004.

DIN ISO 11352 (2013). Wasserbeschaffenheit – Abschätzung der Messunsicherheit beruhend auf Validierungs- und Kontrolldaten (A 0-4).

Dynax Fluorochemicals (2016). Products. Fire-fighting foam applications. © DYNAX 2016. https://dynaxcorp.com/products/fire-fighting-foam-applications. Abgerufen am 05.07.2020.

ECHA (European Chemical Agency) (2020). Annex III und Annex XVII. https://echa.europa.eu/de/list-of-substances-subject-to-pops-regulation. Abgerufen am 05.07.2020.

EEA (European Environmental Comission) (2019). Emerging chemical risks in Europe – 'PFAS'. https://www.eea.europa.eu/themes/human/chemicals/emerging-chemical-risks-in-europe. Abgerufen am 05.07.2020.

Eriksson U, Haglund P, Kärrman A (2017). Contribution of precursor compounds to the release of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) from waste water treatment plants (WWTPs). J Environ Sci (China) 61: 80–90.

Furl CV, Meredith CA, Strynar MJ, Nakayama SF (2011). Relative importance of wastewater treatment plants and non-point sources of perfluorinated compounds to Washington State rivers. Sci Total Environ 409 (15): 2902–2907.

Gebbink WA, van Asseldonk L, van Leeuwen S (2017). Presence of emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in river and drinking water near a fluorochemical production plant in the Netherlands. Environ Sci Technol 51 (19): 11057–11065.

Gellrich V, Brunn H, Stahl T (2013). Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in mineral water and tap water. J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng 48 (2):129–135.

Gellrich, V. (2014). Sorption und Verbreitung per- und polyfluorierter Chemikalien (PFAS) in Wasser und Boden. Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.) an der Justus-Liebig-Universität Gießen.

Ghisi R, Vamerali T, Manzetti S (2019). Accumulation of perfluorinated alkyl substances (PFAS) in agricultural plants: A review. Environ Res 169: 326–341.

Gremmel C, Frömel T, Knepper TP (2017). HPLC-MS/MS methods for the determinaton of 52 perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in aqueous samples. Anal Bioanal Chem 409 (6): 1643–1655.

Hagmann WK (2008). The many roles for fluorine in medicinal chemistry. J Med Chem 51 (15): 4359–4369.

ELW (2010). Sauber in den Rhein. https://www.elw.de/die-elw/abwasserreinigung. Abgerufen am 06.07.2020.

Hequet E, Henoumont C, Muller RN, Laurent S (2019). Fluorinated MRI contrast agents and their versatile applications in the biomedical field. Future Med Chem 11 (10):1157–1175.

Held T (2015). LABO, Boden- und Grundwasserkontaminationen mit PFC bei altlastverdächtigen Flächen und nach Löschmitteleinsätzen. Arbeitshilfe zur flächendeckenden Erfassung, standortbezogenen historischen Erkundung und zur orientierenden Untersuchung. https://www.hlnug.de/fileadmin/dokumente/altlasten/PFC/LABO-B-4-14-PFC_Handbuch.pdf. Abgerufen am 06.07.2020.

Held T, Reinhard M (2016). Analysierte PFAS – die Spitze des Eisbergs? Altlasten Spektrum 5: 173–186.

Hessenschau (2020). Umweltgefahr in Wiesbaden. US-Militärstützpunkt mit giftigen Schadstoffen belastet. Veröffentlicht am 10.02.20 um 13:10 Uhr. https://www.hessenschau.de/gesellschaft/us-militaerstuetzpunkt-mit-giftigen-schadstoffen-belastet,pfc-belastung-erbenheim-100.html. Abgerufen am 06.07.2020.

Heydebreck F, Tang J, Xie Z, Ebinghaus R (2015). Alternative and legacy perfluoroalkyl substances: differences between European and Chinese river/estuary systems. Environ Sci Technol 49 (14): 8386–8395.

Houtz EF, Sedlak D (2012). Oxidative conversion as a means of detecting precursors to perfluoralkyl acids in urban runoff. Environ Sci Technol 46 (17): 9342–9349.

Inoue M, Sumii Y, Shibata N (2020). Contribution of organofluorine compounds to pharmaceuticals. ACS Omega 5 (19):10633-10640.

ISO 13528 (2015). Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche. (Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison).

Janousek R, Mayer J, Knepper T (2019). Is the phase-out of long-chain PFASs measurable as fingerprint in a defined area? Comparison of global PFAS con-centrations and a monitoring study performed in Hessen, Germany from 2014–2018. TrAC Trends Anal Chem, 120.

Jeschke P (2004). The unique role of fluorine in the design of active ingredients for modern crop protection. Chembiochem 5 (5): 570–589.

Jeschke P (2017). Latest generation of halogen-containing pesticides. Pest Manag Sci 73 (6): 1053–1066.

Kaboré HA, Vo Duy S, Munoz G, Méité L, Desrosiers M, Liu J, Sory TK, Sauvé S (2018). Worldwide drinking water occurrence and levels of newly-identified perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances. Sci Total Environ 616–617:1089–1100.

Kinani A, Sa Lhi H, Bouchonet S, Kinani S (2018). Determination of adsorbable organic halogens in surface water samples by combustion-microcoulometry versus combustion ion-chromatography titration. J Chromatogr A 1539: 41–52.

Klatt, P. (2018). Der PFC-Skandal in Mittelbaden. Ein „Freilandexperiment“ mit unbekanntem Ausgang. https://www.landkreis-rastatt.de/site/kreis-rastatt/get/documents_E-1905316678/kreis-rastatt/Objekte/03_Aktuelles/PFC/HB%20RA%202018 Der_PFC-Skandal_in_Mittelbaden_Patricia%20Klatt.pdf. Abgerufen am 06.07.2020.

Knutsen HK, Alexander J, Barregård L, Bignami M, Brüschweiler B, Ceccatelli S, Cottrill B, Dinovi M, Edler L, Grasl-Kraupp B, Hogstrand C, Hoogenboom LR, Nebbia CS, Oswald IP, Petersen A, Rose M, Roudot A-C, Vleminckx C, Vollmer G, Wallace H, Bodin L, Cravedi J-P, Haldorsson TI, Haug LS, Johansson N, van Loveren H, Gergelova P, Mackay K, Levorato S, van Manen M, Schwerdtle T (2018). Risk to human health related to the presence of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid in food. EFSA Journal 2018 16 (12):5194.

Koch A, Kärrman A, Yeung LWY, Jonsson M, Ahrens L, Wang T (2019). Point source characterization of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) and extractable organofluorine (EOF) in freshwater and aquatic invertebrates. Environ Sci Process Impacts 21 (11): 1887–1898.

Koch M, Baumeister F, Marić B (2016). 40. Länderübergreifender Ringversuch-Summenparameter in Abwasser - Offizielle Berichterstattung. AOX, CSB, BSB5,TNb, TOC. RV 8/15 40. LÜRV https://aqs.iswa.uni-stuttgart.de/rv/index.php. Abgerufen am 06.07.2020.

Kotthoff M, Bücking M (2018). Four chemical trends will shape the next decade’s directions in perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances. Research. Front Chem 6: 103.

Kraus C, Bauer KH, Huschens O (2014). Die Bestimmung des AOCl, AOBr, AOI und AOF mit Combustion IC. Hessenwasser GmbH & CO.KG, Zentrallabor, Darmstadt. https://docplayer.org/19309063-Die-bestimmung-des-aocl-aobr-aoi-und-aof-mit-combustion-ic.html. Abgerufen am 06.07.2020.

Laschka D, Jandel B, Trenél J (1996). Bestimmung adsorbierbarer organischer Fluorverbindungen (AOF) – bisherige Erfahrungen. Vom Wasser 87: 89–100.

LAWA (2017). Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser – Per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC). https://www.lawa.de/documents/03_anlage_3_bericht_gfs_fuer_pfc_endfassung_22_11_2017_2_1552302208.pdf. Abgerufen am 06.07.2020.

Magnusson B, Näykki T, Hovind H, Krysell M (2012). Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories. Nordtest TR 537 edition 3.1.

Martin D, Munoz G, Mejia-Avendaño S, Duy S, Yao Y, Volchek K, Brown C, Liu J, Sauvé S (2019). Zwitterionic, cationic, and anionic perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances integrated into total oxidizable precursor assay of contaminated groundwater. Talanta 195: 533–542.

Mejia-Avendaño S, Liu J (2015). Production of PFOS from aerobic soil biotransformation of two perfluoroalkyl sulfonamide derivatives. Chemosphere 119: 1084–1090.

Metzger M, Ley P, Sturm M, Meermann B (2019). Screening method for extractable organically bound fluorine (EOF) in river water samples by means of high-resolution–continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry (HR-CS GF MAS). Anal and Bioanal Chem 411(19): 4647–4660.

Miyake Y, Yamashita N, Rostkowski P, So MK, Taniyasu S, Lam PK, Kannan K (2007a). Determination of trace levels of total fluorine in water using combustion ion chromatography for fluorine: a mass balance approach to determine individual perfluorinated chemicals in water. J Chromatogr A 1143(1-2): 98–104.

Miyake Y, Yamashita N, So MK, Rostkowski P, Taniyasu S, Lam PK, Kannan K (2007b). Trace analysis of total fluorine in human blood using combustion ion chromatography for fluorine: a mass balance approach for the determination of known and unknown organofluorine compounds. J Chromatogr A 1154 (1-2): 214–221.

Müller K, Faeh C, Diederich F (2007). Fluorine in pharmaceuticals: looking beyond intuition. Science 317(5846): 1881–1886.

Murakami M, Nishikori H, Sakai H, Oguma K, Takada H, Takizawa SI (2013). Formation of perfluorinated surfactants from precursors by indigenous microorganisms in groundwater. Chemosphere 93 (1): 140–145.

Murakami M, Shinohara H, Takada H (2009). Evaluation of wastewater and street runoff as sources of perfluorinated surfactants (PFSs). Chemosphere 74(4): 487–493.

Nakayama S, Yoshikane M, Onoda Y, Nishihama Y, Iwai-Shimada M, Takagi M, Kobayashi Y, Isobe T. (2019. Worldwide trends in tracing poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in the environment. TRAC- Trend Anal Chem 121: 115410.

OECD (2018). Toward a new comprehensive global database of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs): Summary report on updating the OECD 2007 list of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs). https://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=ENV-JM-MONO(2018)7&doclanguage=en. Abgerufen am 06.07.2020.

OGewV (2016). Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer. Oberflächengewässerverordnung vom 20. Juni 2016 (BGBl. I S. 1373).

Okazoe T (2009). Overview on the history of organfluorine chemistry from the viewpoint of material industry. Proc Jpn Acad Ser B Phys Biol Sci 85 (8): 276–289.

Pan Y, Zhang H, Cui Q, Sheng N, Yeung LWY, Sun Y, Guo Y, Dai J (2018.) worldwide distribution of novel perfluoroether carboxylic and sulfonic acids in surface water. Environ Sci Technol 52 (14): 7621–7629.

Rauert C, Shoieb M, Schuster JK, Eng A, Harner T (2018). Atmospheric concentrations and trends of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) and volatile methyl siloxanes (VMS) over 7 years of sampling in the Global Atmospheric Passive Sampling (GAPS) network. Environ Pollut 238: 94–102.

RP-online (2016). Gerresheim. PFT-Sanierung in Gerresheim hat begonnen (11.05.2016). https://rp-online.de/nrw/staedte/duesseldorf/stadtteile/gerresheim/pft-sanierung-in-gerresheim-hat-begonnen_aid-9641757. Abgerufen am 06.07.2020.

Ruan T, Lin Y, Wang T, Liu R, Jiang G (2015). identification of novel polyfluorinated ether sulfonates as PFOS alternatives in municipal sewage sludge in China. Environ Sci Technol 49 (11): 6519−6527.

Schaider L, Balan S, Blum A, Andrews DQ, Strynar MJ, Dickinson ME, Lunderberg DM, Lang JR, Peaslee GF (2017). Fluorinated compounds in U.S. fast food packaging. Environ Sci Technol Lett 4 (3): 105–111.

Schneider P¸ Neitzel PL, Schaffrath M, Schlumprecht H (2003). Leitbildorientierte physikalisch-chemische Gewässerbewertung–Referenzbedingungen und Qualitätsziele. Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Forschungsbericht 200 24 226 UBA-FB 000322. Texte 15-03. ISSN 0722-186X.

Schrenk, D, Bignami, M, Bodin, L, Chipman, JK, del Mazo, J, Grasl-Kraupp, B, Hogstrand, C, Hoogenboom, L, Leblanc, JC, Nebbia, CS, Nielsen, E, Ntzani, E, Petersen, A, Sand, S, Vleminckx, C, Wallace, H, Barregård, L, Cravedi, JP, Haldorsson TI, Småstuen Haug, L, Johansson, N, Knutsen, HK, Rose, M, Roudot, AC, Van Loveren, H, Vollmer, G, Mackay, K, Riolo, F, Schwerdtle, T (2020). Risk to human health related 1 to the presence of perfluoroalkyl substances in food. Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM Panel). EFSA Journal, Draft. http://www.efsa.europa.eu/sites/default/files/consultation/consultation/PFAS_Draft_Opinion_for_public_consultation_Part_I.pdf. Abgerufen am 06.07.2020.

Sedlak MD, Benskin JP, Wong A, Grace R, Greig DJ (2017). Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in San Francisco Bay wildlife: Temporal trends, exposure pathways, and notable presence of precursor compounds. Chemosphere 185: 1217–1226.

Skutlarek D, Exner M, Färber H (2006). Perfluorinated surfactants (PS) in surface and drinking waters. Environ ScI Poll Res 13 (5): 299–307.

Söhlmann R, Striegel G, Lange, FT (2018). Die Anwendung der Summenparameter EOF und AOF bei der Untersuchung der Tiefenverlagerung von Perfluoralkyl- und Polyfluoralkylverbindungen (PFAS) in belasteten Böden in Mittelbaden. Mitt Umweltchem Ökotox 2018 (4): 89–91.

Song X, Vestergren R, Shi Y, Huang J, Cai Y (2018). Emissions, transport, and fate of emerging per- and polyfluoroalkyl substances from one of the major fluoropolymer manufacturing facilities in China. Environ Sci Technol 52 (17): 9694–9703.

Stahl T, Heyn J, Thiele H, Hüther J, Failing K, Georgii S, Brunn H (2009). Carryover of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) from soil to plants. Arch Environ Contam Toxicol 57 (2): 289–298.

Stahl T, Mattern D, Brunn H (2011). Review: Toxicology of perfluorinated compounds. Environ Sci Eur 23: 38.

Stahl T, Riebe RA, Falk S, Failing K, Brunn H (2013). Long-term lysimeter experiment to investigate the leaching of perfluoroalkyl substances (PFASs) and the carry-over from soil to plants: results of a pilot study. J Agric Food Chem 61 (8): 1784–1793.

Sunderland EM, Hu XC, Dassuncao C, Tokranov AK, Wagner CC, Allen JC (2019). A review of the pathways of human exposure to poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) and present understanding of health effects. J Expo Sci Environ Epidemiol 29(2): 131–147.

Sznajder-Katarzyńska K, Surma M, Cieślik I (2019). A review of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in terms of sources, applications, human exposure, dietary intake, toxicity, legal regulation, and methods of determination. J Chem, 2019.

TrinkwV (2018). Trinkwasserverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 10. März 2016 (BGBl. I S. 459), die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Januar 2018 (BGBl. I S. 99) geändert worden ist.

ULD (Umweltamt Landeshauptstadt Düsseldorf) (2015). Anlage 1 – PFT-Informationsblatt. https://www.duesseldorf.de/fileadmin/Amt19/umweltamt/altlasten/pdf/pft_infopapier_hb118.pdf. Abgerufen am 26.03.2020.

UNEP/POPS (2020). Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Annex A, B and C. http://chm.pops.int/ Abgerufen am 06.07.2020.

US-EPA, United States Environmental Protection Agency (2006). Fact sheet: 2010/2015 PFOA stewardship program. https://www..epa.gov/assessing-and-managing-chemicals-under-tsca/fact-sheet-20102015-pfoa-stewardship-program. Abgerufen am 06.07.2020.

Valentin I (2018). PFOS-Kontaminationen aus der Verwendung von Feuerlöschschäumen. Informationsveranstaltung der SBB Sonderabfallgesellschaft Brandenburg/Berlin 21.06.2018. https://www.sbb-mbh.de/fileadmin/media/publikationen/seminarunterlagen/2018-06-21/1_pop_18_web_valentin.pdf. Abgerufen am 06.07.2020.

von Abercron E, Falk S, Stahl T, Georgii S, Hamscher G, Brunn H, Schmitz F (2019). Determination of adsorbable organically bound fluorine (AOF) and adsorbable organically bound halogens as sum parameters in aqueous environmental samples using combustion ion chromatography (CIC). Sci Total Environ 673: 384–391.

von der Trenck KT, Konietzka R, Biegel-Engler A, Brodsky J, Hädicke A, Quadflieg A, Stockerl R, Stahl T (2018). Significance thresholds for the assessment of contaminated groundwater: perfluorinated and polyfluorinated chemicals. Environ Sci Eur 30 (1): 19.

Wagner A, Raue B, Brauch HJ, Worch E, Lange FT (2013). Determination of adsorbable organic fluorine from aqueous environmental samples by adsorption to polystyrene-divinylbenzene based activated carbon and combustion chromatography. J Chromatogr A 1295: 82–89.

Wang J, Sánchez-Roselló M, Aceña JL, del Pozo C, Sorochinsky AE, Fustero S, Soloshonok VA, Liu H (2014). Fluorine in pharmaceutical industry: fluorine-containing drugs introduced to the market in the last decade (2001-2011). Chem Rev 114 (4):2432-2506

Wang Z, Cousins IT, Scheringer M, Buck RC, Hungerbühler K (2014a). Global emission inventories for C4–C14 perfluoroalkyl carboxylic acid (PFCA) homologues from 1951 to 2030, Part I: production and emissions from quantifiable sources. Environ Int 70: 62–75.

Wang Z, Cousins IT, Scheringer M, Buck RC, Hungerbühler K (2014b). Global emission inventories for C4–C14 perfluoroalkyl carboxylic acid (PFCA) homologues from 1951 to 2030, part II: The remaining pieces of the puzzle. Environ Int 69: 166–176.

Wang Z, Cousins IT, Scheringer M, Hungerbühler K (2013). Fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs), perfluoroalkane sulfonic acids (PFSAs) and their potential precursors. Environ Int 60: 242–248.

Wang, Z, DeWitt, JC, Higgins CP, Cousins IT (2017). A Never-ending story of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)? Environ Sci Technol 51(5): 2508–2518.

Willach S, Brauch HJ, Lange F (2016). Contribution of selected perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances to the adsorbable organically bound fluorine in German rivers and in a highly contaminated groundwater. Chemosphere 145: 342–350.

Yeung LW, De Silva AO, Loi EI, Marvin CH, Taniyasu S, Yamashita N, Mabury SA, Muir DC, Lam PK (2013). Perfluoroalkyl substances and extractable organic fluorine in surface sediments and cores from Lake Ontario. Environ Int 59: 389–397.

Yeung LW, Miyake Y, Li P, Taniyasu S, Kannan K, Guruge KS, Lamb PK, Yamashita N (2009a). Comparison of total fluorine, extractable organic fluorine and perfluorinated compounds in the blood of wild and perfluorooctanoate (PFOA)-exposed rats: evidence for the presence of other organofluorine compounds. Anal Chim Actam 635 (1): 108–114.

Yeung LW, Miyake Y, Wanga Y, Taniyasu S, Yamashita N, Lam PK (2009b). Total fluorine, extractable organic fluorine, perfluorooctane sulfonate and other related fluorochemicals in liver of Indo-Pacific humpback dolphins (Sousa chinensis) and finless porpoises (Neophocaena phocaenoides) from South China. Environ Pollut 157 (1): 17–23.

Zarei MH, Hosseini Shirazi SF, Aghvami M, Pourahmad J (2018). Perfluorooctanesulfonate (PFOS) Induces Apoptosis Signaling and Proteolysis in Human Lymphocytes through ROS Mediated Mitochondrial Dysfunction and Lysosomal Membrane Labialization. Iran J Pharm Res 17 (3):995–1007.

Zushi Y, Masunaga S (2009). Identifying the nonpoint source of perfluorinated compounds using a geographic information system-based approach. Environ Toxicol Chem 28 (4): 691–700.

Zushi Y, Takeda T, Masunaga S (2008). Existence of nonpoint source of perfluorinated compounds and their loads in the Tsurumi River basin, Japan. Chemosphere 71 (8): 1566–1573.

8 Veröffentlichungen

Publikationen

von Abercron E, Neist U, Klocke I, Georgii S, Brunn, H, Jensen D (2020) Customer application note 73481 AOF by combustion IC -non-targeted complemental determination of PFAS in aqueous samples. https://appslab.thermofisher.com/App/4445/aof-by-combustion-ic.

von Abercron E, Falk S, Stahl T, Georgii S, Hamscher G, Brunn H, Schmitz F (2019). Determination of adsorbable organically bound fluorine (AOF) and adsorbable organically bound halogens as sum parameters in aqueous environmental samples using combustion ion chromatography (CIC). Sci Total Environ, 673: 384–391.

Tagungsbeiträge

von Abercron E, Jensen D, Neist U, Klocke I, Georgii S, Brunn, H, (2020). AOF by Combustion IC – Non-Targeted Complemental Determination of PFAS in Aqueous Samples. Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in the Environment. National environmental monitoring conference (USA), Oral Presentation Online (D. Jensen), 20. August 2020. https://nemc.us/meting/2020/load_abstract.php? id=89#.

von Abercron E (2017). Anwendung der Combustion-IC in der Umweltanalytik – Bestimmung von adsorbierbaren organischen Halogenen (AOF, AOX, AOI) in wässrigen Proben. Ionenchromatographie-Seminar. Thermo Scientific. Mainz, 19. Juni 2017.

Moschione E, König S, Stahl T, Schmitz F (2015). Combustion ion chromatography (CIC) applied to environmental monitoring and water analysis. Development of new methods for the determination of organic halogens. IV Scientific Conference Monitoring and Water Analysis. Chromatographic Methods for the Determination of Ionic Compounds. Torun (Polen), 15.- 17. März 2015.

Poster

Moschione E, Falk S, Kämmerer D, Stahl T, Hamscher G, Brunn H, Schmitz F (2016) Bestimmung von perfluorierten Chemikalien (PFC) als adsorbierbare organische Fluorverbindungen mittels Combustion Ion Chromatography (CIC) - Vergleich der neuen CIC-Summenparametermethode mit einem standardisierten LC-MS/MS-Verfahren. Kolloquium LC-MS in der Umweltanalytik 2016. 6. bis 7. Juni, Helmholz Zentrum für Umweltforschung, Leipzig. https://www.ufz.de/index.php?de=39050.

Moschione E, Moll F, Brunn H, Schmitz, F (2016) Comparison of adsorbent performances of different active carbon qualities and different adsorption techniques for the analysis of organic halogenated compounds using combustion ion chromatography (CIC). XI International Conference Ion Chromatography and related techniques April 20-21, 2016 Zabrze, Polen. http://docplayer.pl/57537422-Xi-international-conference-ion-chromatography-and-related-techniques-april-20-21-2016-zabrze-poland.html.

Moschione E, Neist U, Stein A, König S, Stahl T, Georgii S, Brunn H, Schmitz F (2015). Determination of organic fluorine and chlorine compounds in raw water by LC-MS/MS and GC-ECD. Comparison of the results with those obtained using combustion ion chromatography (CIC) as a new analytical method. 4th. Conference: Monitoring and Water Analysis. Chromatographic Methods for the Determination of Ionic Substances. 15.-17. März 2015, Łysomice, Polen.

Moschione E, Neist U, Stein A, König S, Stahl T, Georgii S, Brunn H, Schmitz F (2014). Bestimmung von organischen Fluor- und Chlorverbindungen im Rohwasser mittels LC-MS/MS und GC-ECD - Vergleich der Ergebnisse mit denen der Combustion Ion Chromatography (c-IC) als neuer Summenparametermethode. 43. Deutscher Lebensmittelchemikertag, Gießen, 22.– 24.September (2014). Abstractbook ATW 050 202. ISBN 978-3-936028-87-4.

König S, Moschione E, Neist, U, Stein A, Stahl T, Georgii S, Brunn H, Hamscher G, Schmitz F (2014). Adsorbierbare organische Iod-Verbindungen (AOI) in Roh- und Trinkwasser: Spurenanalytische Bestimmung mittels Combustion Ionenchromatographie (CIC). 43. Deutscher Lebensmittelchemikertag, Gießen (Deutschland), 22. – 24.September (2014). Abstractbook ATW 036 188. ISBN 978-3-936028-87-4.

9 Anhang

Tabelle 9-1. AOF- und F-PFAS-Befunde in südhessischen Fließgewässern

Probe	AOF-März [µg/L]	F-PFAS März [µg/L]	AOF-Mai [µg/L]	F-PFAS Mai [µg/L]	AOF-Juli [µg/L]	F-PFAS Juli [µg/L]	AOF-Okt [µg/L]	F-PFAS Okt [µg/L]
SH1	3,5	0,008	4,9	< 0,001*	5,6	0,001	4,0	< 0,001*
SH2	16	< 0,001*	8,1	0,010	3,9	0,009	5,3	0,002
SH3	3,9	0,014	5,3	0,072	2,6	0,025	4,2	0,032
SH4	8,1	< 0,001*	6,5	0,006	19,5	0,003	5,3	< 0,001*
SH5	36	< 0,001*	23,0	0,009	4,1	0,009	5,3	0,009
SH6	30	0,080	19,6	0,077	6,5	0,299	13,4	0,205
SH7	3,8	< 0,001*	3,4	0,002	5,8	0,010	3,9	0,009
SH8	9,7	0,009	4,4	0,016	9,9	0,007	6,9	0,011
SH9	12	0,010	4,8	0,016	2,5	0,017	8,1	0,027
SH10	4,5	0,008	7,8	0,023	4,4	0,024	7,4	0,016
SH11	13	0,003	8,8	0,017	9,3	0,027	9,1	0,009
SH12	12	0,006	15,3	0,020	11,0	0,027	8,7	0,009
SH13	3,9	0,016	3,3	0,024	10,8	0,019	3,1	0,024
SH14	3,0	0,002	3,5	0,005	11,2	0,009	2,9	0,014
SH15	4,6	< 0,001*	13,1	0,003	14,5	0,001	5,0	< 0,001*
SH16	116	0,113	5,9	0,060	16,4	0,323	44	0,128
SH17	2,6	< 0,001*	10,1	< 0,001*	6,2	0,001	6,6	0,010
SH18	2,6	< 0,001*	6,2	< 0,001*	3,4	0,001	4,3	< 0,001*
SH19	41	< 0,001*	6,2	0,009	6,4	0,067	4,8	0,034
SH20	23	0,008	26,1	0,013	8,5	0,025	12,0	0,008
SH21	3,4	0,005	5,5	0,005	3,8	0,007	6,0	0,009
SH22	11	0,031	3,8	0,025	7,0	0,203	5,4	0,052
SH23	6,5	0,005	6,1	0,038	4,8	0,043	7,8	0,021
SH24	3,4	< 0,001*	8,2	0,005	8,6	0,001	3,6	< 0,001*
SH25	11	0,011	9,6	0,013	5,7	0,015	6,6	0,026
SH26	7,5	0,005	5,3	0,026	3,9	0,020	4,8	0,015
SH27	3,9	0,009	12,3	0,026	4,0	0,017	4,5	0,026
SH28	5,9	0,008	5,7	0,011	9,4	0,015	12,5	0,031
SH29	6,8	< 0,001*	27,6	0,004	14,2	0,005	9,4	0,003
SH30	6,6	0,007	20,1	0,023	7,9	0,005	22,1	0,016
SH31	4,4	0,022	3,8	0,022	14,2	0,034	7,8	0,028
SH32	6,9	< 0,001*	3,3	< 0,001*	5,3	0,002	10,3	0,002
SH33	4,1	< 0,001*	4,5	< 0,001*	6,0	0,002	15,2	0,002
SH34	7,5	0,004	13,8	0,012	12,4	0,025	6,2	0,011
SH35	3,7	< 0,001*	5,9	< 0,001*	6,2	< 0,001*	2,8	0,001
SH36	12	< 0,001*	10,7	< 0,001*	10,1	< 0,001*	4,6	< 0,001*
SH37	7,6	< 0,001*	4,6	< 0,001*	4,5	< 0,001*	3,6	< 0,001*
SH38	72	< 0,001*	14,0	< 0,001*	5,5	< 0,001*	2,9	< 0,001*
SH39	5,3	0,016	6,4	0,023	33,5	0,034	4,4	0,021
SH40	9,2	< 0,001*	11,5	< 0,001*	8,8	< 0,001*	5,8	< 0,001*
SH41	5,7	0,003	10,7	0,002	12,7	< 0,001*	18,8	< 0,001*
SH42	3,5	< 0,001*	6,2	< 0,001*	3,4	0,006	3,5	0,002
SH43	14	< 0,001*	14,4	0,001	8,2	0,001	4,9	< 0,001*
SH44	5,0	< 0,001*	15,9	< 0,001*	8,3	0,005	10,8	0,001
SH45	14	0,023	11,1	0,005	3,0	0,006	4,2	0,005
SH46	2,4	0,005	5,2	< 0,001*	4,2	0,002	5,9	< 0,001*
SH47	2,2	0,002	7,8	0,004	KM	KM	14,4	0,015
SH48	6,4	< 0,001*	8,8	< 0,001*	2,8	0,003	10,8	< 0,001*
SH49	3,0	0,008	KM	KM	2,1	0,026	KM	KM

AOF = Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor (Verbrennungs-Ionen-Chromatographie-(CIC)-Daten); F-PFAS (Summe des Fluorgehaltes der individuellen PFAS (LC-MS/MS-Daten). KM: keine Messung. *F-PFAS-Werte < 0,001 µg/L (LC-MS/MS-Daten), wurden als „< 0,001“ gerundet.

Tabelle 9-2. PFAS-Befunde belasteter Grundwasserproben nach Brandfall (Ergebnisse der Labore HSF und LANUV)

Parameter		PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	6:2 FTS	FOSA	F-PFAS
Probe	**Labor**	**[µg/L]**	**[µg/L]**	**[µg/L]**	**[µg/L]**	**[µg/L]**	**[µg/L]**	**[µg/L]**	**[µg/L]**	**[µg/L]**	**[µg/L]**	**[µg/L]**	**[µg/L]**	**[µg/L]**	**[µg/L]**
GW1	HSF	NN	0,95	1,89	0,53	0,88	NN	NN	0,49	5,75	0,33	6,19	0,74	0,05	12,8
	LANUV	0,40	0,72	1,6	0,48	0,82	0,011	< 0,010	0,57	3,7	NB	7,2	0,43	NB	10,2
GW2	HSF	0,24	2,16	3,39	0,76	1,04	NN	NN	1,08	9,61	0,33	4,9	NN	0,02	15,2
	LANUV	0,77	2	3,7	0,64	1,2	0,011	< 0,010	1,3	8	NB	11	0,83	NB	18,8
GW3	HSF	0,15	1,55	2,21	0,57	0,67	NN	NN	0,66	6,82	0,18	3,08	0,05	0,04	10,3
	LANUV	0,59	1,7	2,4	0,4	0,67	< 0,010	< 0,010	0,73	4,7	NB	5	0,85	NB	10,8
GW4	HSF	0,09	1,19	1,62	0,37	0,26	NN	NN	0,49	5,76	0,28	9,37	0,39	0,02	12,8
	LANUV	0,45	0,92	1,5	0,3	0,44	0,011	< 0,010	0,53	3,2	NB	17	0,52	NB	15,9
GW5	HSF	0,08	1,07	1,71	0,42	0,34	NN	NN	0,71	4,98	0,09	0,89	NN	0,01	6,7
	LANUV	0,46	1,2	2	0,38	0,66	< 0,010	< 0,010	0,85	4	NB	1,6	0,43	NB	7,3
GW6	HSF	NN	0,96	1,2	0,44	0,51	NN	NN	0,26	3,59	0,09	0,93	0,02	0,04	5,2
	LANUV	0,31	0,97	1,4	0,29	0,48	< 0,010	< 0,010	0,33	2,8	NB	1,5	0,61	NB	5,5
GW7	HSF	NN	0,94	1,06	0,54	0,15	NN	NN	0,27	3,05	0,07	0,82	NN	0,03	4,5
	LANUV	0,32	1,1	1,5	0,3	0,48	< 0,010	< 0,010	0,34	3	NB	1,5	0,61	NB	5,8
GW8	HSF	0,56	2,46	4,51	1,12	1,63	NN	NN	1,57	15,82	1,16	18,62	1,6	0,02	31,8
	LANUV	0,86	2,1	4,4	0,71	1,8	0,025	< 0,010	1,6	8,2	NB	20	1,1	NB	26,1
GW9	HSF	0,9	2,99	6,42	1,45	2,42	0,03	NN	1,88	21,66	1,3	19,28	1,73	0,03	38,9
	LANUV	1,3	3,4	6,5	1,2	3,1	0,032	< 0,010	2,3	15	NB	29	2,2	NB	40,9
GW10	HSF	0,05	1,52	2,95	0,66	1,29	NN	NN	0,91	8,37	0,51	8,61	0,23	0,04	16,3
	LANUV	0,65	1,5	3,4	0,67	1,3	0,015	< 0,010	1,1	7,6	NB	16	0,88	NB	21,2

HSF: Hochschule Fresenius. LANUV. Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen NN: Nich nachgewiesen. NB: Nicht bestimmt.

Tabelle 9-3. PFAS- Befunde in belasteten Grundwasserproben nach Brandfall. Zusätzliche nachgewiesene PFAS (Labor HSF)

Probe / Parameter		GW1	GW8	GW10
PFTeA	[µg/L]	NN	10	10
8:2 diPAP	[µg/L]	NN	10	NN
5:3-acid	[µg/L]	30	NN	NN
6:2-FTCA	[µg/L]	1970	NN	NN
HFPO-DA	[µg/L]	NN	NN	10

Die Tabelle zeigt die PFAS der Proben GW1-GW10, die nur im Labor der Hochschule Fresenius (HSF) bestimmt wurden und Befunde ergaben. Die HSF hat insgesamt 48 PFAS bestimmt. Die am häufigsten gefundenen Verbindungen (n = 13) sind in der Tabelle 9-2 dargestellt. Die restlichen 30 Substanzen (vgl. Tabelle 3-5) wurden nicht nachgewiesen. NN: Nicht nachgewiesen.

Tabelle 9-4. F-PFAS in Feuerlöschmitteln – Befunde vor und nach Oxidation (TOP-Assay)

PFAS		FL1		FL2		FL3		FL4		FL5	
		vor Oxidation	nach Oxidation	vor Oxidation	nach Oxidation	vor Oxidation	nach Oxidation	vor Oxidation	nach Oxidation	vor Oxidation	nach Oxidation
Perfluorbutansäure (PFBA)	[mg/kg]	1,4	2300	11	6600	0,3	3100	0,1	3400	0,1	4900
Perfluorpentansäure (PFPeA)	[mg/kg]	2,5	5700	1,4	16000	0,1	7000	0,2	7500	0,1	9200
Perfluorhexansäure (PFHxA)	[mg/kg]	32	7300	22	8800	0,5	3600	2,3	3000	2,1	4500
Perfluorheptansäure (PFHpA)	[mg/kg]	0,2	1600	0,3	2300	< 0,3	<1000	0,03	<1000	< 0,3	<1000
Perfluoroctansäure (PFOA)	[mg/kg]	0,3	<1000	0,1	<2000	0,1	<1000	< 0,3	<1000	< 0,3	<1000
Perfluornonansäure (PFNA)	[mg/kg]	< 0,3	<1000	< 0,3	<2000	< 0,3	<1000	< 0,3	<1000	< 0,3	<1000
Perfluordecansäure (PFDA)	[mg/kg]	< 0,3	<1000	< 0,3	<2000	< 0,3	<1000	< 0,3	<1000	< 0,3	<1000
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	[mg/kg]	< 0,3	<1000	< 0,3	<2000	< 0,3	<1000	< 0,3	<1000	< 0,3	<1000
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	[mg/kg]	< 0,3	<1000	< 0,3	<2000	< 0,3	<1000	< 0,3	<1000	< 0,3	<1000
Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)	[mg/kg]	< 0,3	<1000	< 0,3	<2000	< 0,3	<1000	< 0,3	<1000	< 0,3	<1000
1H,1H,2H,2H-Perfluorhexansulfonat (4:2 FTS)	[mg/kg]	3,9	<1000	10	<2000	< 0,3	<1000	< 0,3	<1000	< 0,3	<1000
1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonat (6:2 FTS)	[mg/kg]	940	8000	3000	69000	15	29000	0,2	11000	2,7	45000
1H,1H,2H,2H,-Perfluordecansulfonat (8:2 FTS)	[mg/kg]	0,3	<1000	0	<2000	< 0,3	<1000	< 0,3	<1000	< 0,3	<1000
1H,1H,2H,2H,-Perfluordodecansulfonat (10:2 FTS)	[mg/kg]	< 0,3	<1000	< 0,3	<2000	< 0,3	<1000	< 0,3	<1000	< 0,3	<1000
Summe PFAS	[mg/kg]	981	24900	3045	102700	16	42700	3	24900	5	63600

Die LC-MS/MS-Analyse wurden im Universitätsklinikum Bonn, Institut für Hygiene und Öffentliche Gesundheit (IHPH), Abteilung Wasserhygiene Chemie (Dr. Skutlarek) durchgeführt. FL: Feuerlöschmittel.

Tabelle 9-5. AOF-Befunde von hessischen Fließgewässern zwischen 2015–2017

Probe	Datum der Probenahme	AOF [µg/L]	Probe	Datum der Probenahme	AOF [µg/L]
OW 1	15.09.2015	4,0	OW4	21.12.2015	5,3
	29.09.2015	3,4		18.01.2016	18
	19.01.2016	16		12.09.2016	5,4
	13.09.2016	4,6		24.10.2016	4,1
	25.10.2016	3,3		27.03.2017	3,7
	28.03.2017	4,8		10.04.2017	3,6
	11.04.2017	6,3		24.04.2017	3,3
	25.04.2017	5,2		08.05.2017	4,7
	09.05.2017	6,2	OW5	14.09.2015	2,9
OW2	03.08.2015	5,5		28.09.2015	2,7
	14.09.2015	2,7		12.10.2015	2,7
	28.09.2015	3,7		23.11.2015	14
	12.10.2015	3,3		18.01.2016	11
	07.12.2015	6,4		12.09.2016	3,6
	21.12.2015	6,3		24.10.2016	18
	18.01.2016	9,4		27.03.2017	4,9
	12.09.2016	8,6		10.04.2017	2,5
	12.09.2016	6,1		24.04.2017	2,4
	24.10.2016	5,5		08.05.2017	6,7
	27.03.2017	7,1	OW6	14.09.2015	13
	10.04.2017	8,2		28.09.2015	6,0
	24.04.2017	2,9		12.10.2015	6,8
	08.05.2017	6,6		18.01.2016	9,8
OW3	28.09.2015	2,3		24.10.2016	9,4
	12.10.2015	2,5		27.03.2017	9,1
	07.12.2015	8,6		10.04.2017	7,4
	21.12.2015	5,2		24.04.2017	6,2
	18.01.2016	4,5		08.05.2017	25
	12.09.2016	4,7	OW7	15.09.2015	4,7
	24.10.2016	6,2		29.09.2015	3,3
	27.03.2017	2,8		13.10.2015	6,1
	10.04.2017	3,1		13.09.2016	5,9
	24.04.2017	4,6		25.10.2016	5,8
OW4	03.08.2015	3,5		28.03.2017	14
	14.09.2015	7,3		11.04.2017	7,2
	12.10.2015	5,6		25.04.2017	3,9
	07.12.2015	5,5		09.05.2017	4,9

OW1: Fulda, OW2: Kinzig, OW3: Lahn, OW4: Main, OW5: Nidda, OW6: Schwarzbach, OW7: Werra. AOF = Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor.

Tabelle 9-6. Einzelne AOF- Befunde hessischer Kommunalkläranlagen

Probe	AOF [µg/L]	Größen-klasse	Probe	AOF [µg/L]	Größen-klasse	Probe	AOF [µg/L]	Größen-klasse	Probe	AOF [µg/L]	Größen-klasse
AW1	2,9	K-1	AW30	2,7	K-2	AW59	3,7	K-2	AW88	2,5	K-4
AW2	2,3	K-1	AW31	3,6	K-2	AW60	5,8	K-2	AW89	3,2	K-4
AW3	2,1	K-1	AW32	1,7	K-2	AW61	0,7	K-2	AW90	1,3	K-4
AW4	1,9	K-1	AW33	3,5	K-2	AW62	1,2	K-2	AW91	2,2	K-4
AW5	2,2	K-1	AW34	2,4	K-2	AW63	3,5	K-2	AW92	2,9	K-4
AW6	1,8	K-1	AW35	1,9	K-2	AW64	2,9	K-2	AW93	4,6	K-4
AW7	3,3	K-1	AW36	1,6	K-2	AW65	3,0	K-2	AW94	5,0	K-4
AW8	1,9	K-1	AW37	2,0	K-2	AW66	2,5	K-2	AW95	3,4	K-4
AW9	2,1	K-1	AW38	1,7	K-2	AW67	2,6	K-2	AW96	3,6	K-4
AW10	1,7	K-1	AW39	3,1	K-2	AW68	2,1	K-2	AW97	6,3	K-4
AW11	2,0	K-1	AW40	2,0	K-2	AW69	8,2	K-2	AW98	6,6	K-4
AW12	2,7	K-1	AW41	4,3	K-2	AW70	1,6	K-2	AW99	5,0	K-4
AW13	4,5	K-1	AW42	1,9	K-2	AW71	4,3	K-3	AW100	4,9	K-4
AW14	1,3	K-1	AW43	5,8	K-2	AW72	3,4	K-3	AW101	5,1	K-4
AW15	3,4	K-1	AW44	4,7	K-2	AW73	2,1	K-3	AW102	4,1	K-4
AW16	8,5	K-1	AW45	8,0	K-2	AW74	5,5	K-3	AW103	3,4	K-4
AW17	4,9	K-1	AW46	2,7	K-2	AW75	4,3	K-3	AW104	3,3	K-4
AW18	3,7	K-1	AW47	3,5	K-2	AW76	2,1	K-3	AW105	2,0	K-4
AW19	3,6	K-1	AW48	3,8	K-2	AW77	5,1	K-3	AW106	5,8	K-4
AW20	5,2	K-1	AW49	4,2	K-2	AW78	3,3	K-3	AW107	3,4	K-4
AW21	5,1	K-1	AW50	4,6	K-2	AW79	2,8	K-3	AW108	3,4	K-4
AW22	4,4	K-1	AW51	4,8	K-2	AW80	2,5	K-3	AW109	2,1	K-4
AW23	4,4	K-1	AW52	3,5	K-2	AW81	2,9	K-3	AW110	2,0	K-4
AW24	2,0	K-1	AW53	4,2	K-2	AW82	2,9	K-3	AW111	2,1	K-4
AW25	2,4	K-1	AW54	3,4	K-2	AW83	3,6	K-4	AW112	2,8	K-5
AW26	2,6	K-2	AW55	3,0	K-2	AW84	2,8	K-4	AW113	3,5	K-5
AW27	1,7	K-2	AW56	5,4	K-2	AW85	2,7	K-4	AW114	3,0	K-5
AW28	2,0	K-2	AW57	1,9	K-2	AW86	2,3	K-4	AW115	5,4	K-5
AW29	2,6	K-2	AW58	2,3	K-2	AW87	2,5	K-4	AW116	3,9	K-5

AOF = Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor.

Tabelle 9-7. AOF- Befunde hessischer Industrie-Kläranlagen

Industriesparte	Chemie				Papier		Kühlwasser			Quarztagebau	
Probe	I1	I2	I3	I4	I5	I6	I7	I8	I9	I10	I11
AOF [µg/L]	2,6	2,8	2,7	< 2	< 2	3,7	12	19	2,9	< 2	< 2

AOF = Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor.

Tabelle 9-8. AOF- Befunde des Hauptklärwerks einer hessischen Großstadt.

Probe	**Zulauf**	**Vorklärung**	**Ablauf**
	AOF [µg/L]	**AOF [µg/L]**	**AOF [µg/L]**
HAA 28.02.17	62	KP	3,7
HAA 01.03.17	30	18	3,2
HAA 02.03.17	48	19	3,2
HAA 03.03.17	33	20	3,2
HAA 04.03.17	31	20	3,7
HAA 05.03.17	86	17	3,8
HAA 06.03.17	50	18	3,4
HAA 07.03.17	37	21	3,3
HAA 08.03.17	55	22	3,9
HAA 09.03.17	34	29	3,3
HAA 10.03.17	25	20	3,2
HAA 11.03.17	61	23	3,1
HAA 12.03.17	53	26	3,1
HAA 13.03.17	48	13	4,4
HAA 14.03.17	32	22	3,8
HAA 15.03.17	37	19	3,6
HAA 16.03.17	67	24	4,1
HAA 17.03.17	30	15	3,9
HAA 18.03.17	28	20	4,0
HAA 19.03.17	64	12	3,3
HAA 20.03.17	48	18	3,8
HAA 21.03.17	55	10	3,8
HAA 22.03.17	39	12	3,4
HAA 23.03.17	48	8	3,7
HAA 24.03.17	21	10	3,7
HAA 25.03.17	20	16	3,5
HAA 26.03.17	19	18	3,6
HAA 27.03.17	29	5	4,2
HAA 29.03.17	22	19	4,1
HAA 30.03.17	32	19	4,5
HAA 31.03.17	14	11	KP

Die Tabelle zeigt die Daten von 24-Stunden-Mischproben über 31 Tage in den Behandlungsstufen Zulauf, vor Biologie und Ablauf der Hauptkläranlage einer hessischen Großstadt. KP: Keine Probe. AOF = Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor.

Tabelle 9-9. AOF- Befunde der Deponiesickerwasseranlage Aßlar

Probe	Datum der Probenahme	AOF [µg/L]	Probe	Datum der Probenahme	AOF [µg/L]
Speicherbecken	06.04.2017	27	Ultrafiltration	06.04.2017	22
	13.04.2017	32		13.04.2017	23
	20.04.2017	39		20.04.2017	23
	27.04.2017	44		27.04.2017	34
	04.05.2017	55		04.05.2017	16
	11.05.2017	33		11.05.2017	16
	18.05.2017	33		18.05.2017	18
	26.05.2017	18		26.05.2017	15
	01.06.2017	39		01.06.2017	22
	08.06.2017	39		08.06.2017	22
	16.06.2017	52		16.06.2017	21
	22.06.2017	29		22.06.2017	33
Nitrifikation	06.04.2017	326	AK-Filter	06.04.2017	20
	13.04.2017	538		13.04.2017	19
	20.04.2017	430		20.04.2017	23
	27.04.2017	246		27.04.2017	22
	04.05.2017	316		04.05.2017	14
	11.05.2017	94		11.05.2017	13
	18.05.2017	227		18.05.2017	17
	26.05.2017	247		26.05.2017	14
	01.06.2017	931		01.06.2017	25
	08.06.2017	386		08.06.2017	27
	16.06.2017	559		16.06.2017	36
	22.06.2017	953		22.06.2017	14
Denitrifikation	06.04.2017	176	Temporäre AK	06.04.2017	15
	13.04.2017	420		13.04.2017	16
	20.04.2017	390		20.04.2017	18
	27.04.2017	281		27.04.2017	19
	04.05.2017	228		04.05.2017	19
	11.05.2017	102		11.05.2017	12
	18.05.2017	81		18.05.2017	11
	26.05.2017	161		26.05.2017	11
	01.06.2017	2103		01.06.2017	29
	08.06.2017	401		08.06.2017	16
	16.06.2017	839		16.06.2017	21
	22.06.2017	1290		22.06.2017	33

AOF = Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor.

Tabelle 9-10. Verbrennungs-Ionen-Chromatographie-(CIC)-AOX- und AOX-Befunde

Probe	AOF	AOCl	AOBr	AOI	AOBr als Cl	AOI als Cl	CIC-AOX	AOX*
	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]
CIC1	3,7	6,1	5,9	5,2	2,6	1,5	10	< 10
CIC2	5,7	7,2	5,6	5,0	2,5	1,4	11	11
CIC3	14	20	7,1	25	3,2	6,8	30	36
CIC4	7,7	9,7	7,8	5,1	3,4	1,4	15	15
CIC5	2,9	7,0	5,1	4,2	2,2	1,2	10	12
CIC6	4,9	12	12	2,2	5,3	0,6	18	20
CIC7	4,2	6,7	12,2	3,4	5,4	1,0	13	15
CIC8	3,1	8,1	8,0	6,4	3,5	1,8	13	17
CIC9	6,3	15	6,4	26	2,8	7,1	25	26
CIC10	3,9	8,4	6,1	4,5	2,7	1,3	12	< 10
CIC11	2,5	6,9	6,5	3,5	2,9	1,0	11	< 10
CIC12	3,5	11	13	2,0	5,9	0,6	17	14
CIC13	3,5	6,4	14	2,5	6,0	0,7	13	13
CIC14	2,8	9,8	6,3	4,7	2,8	1,3	14	28
CIC15	7,1	17	8,5	28	3,7	8,0	28	41
CIC16	5,8	7,2	8,6	5,6	3,8	1,6	13	18
CIC17	3,5	6,9	6,2	4,3	2,8	1,2	11	15
CIC18	2,7	5,6	6,7	4,9	3,0	1,4	10	13
CIC19	6,4	22	16	15	7,1	4,3	34	26
CIC20	2,8	7,5	7,3	6,7	3,2	1,9	13	16
CIC21	5,5	7,1	8,8	4,8	3,9	1,3	12	15
CIC22	2,2	6,2	6,4	4,6	2,8	1,3	10	11
CIC23	4,1	13	17	3,0	7,6	0,8	20	24
CIC24	2,6	4,9	15	4,7	6,7	1,3	12	16
CIC25	4,9	21	6,3	8,4	2,8	2,4	25	35
CIC26	3,8	8,7	7,8	3,0	3,5	0,8	12	22

AOBr = Adsorbierbares organisch gebundenes Brom; AOCl = Adsorbierbares organisch gebundenes Chlor; AOI = Adsorbierbares organisch gebundenes Iod; AOF = Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor (Verbrennungs-Ionen-Chromatographie-(CIC)-Daten); *AOX nach DIN EN ISO 9562 (2005).