

# Dissertation

## **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)**

Eleonora von Abercron (geb. Moschione)

### **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  $\mu\text{g/L}$  ( $0,1 \mu\text{g/L}$  bis  $127 \mu\text{g/L}$ ) 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 Matrices mit F-PFAS-Konzentrationen im Spurenbereich ( $\text{ng/L}$ ) wurden AOF-Werte  $< 10 \mu\text{g/L}$  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 Matrices 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 Umweltmatrices 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  $\mu\text{g/L}$ -Bereich (meist  $< 10 \mu\text{g/L}$ ). 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  $555 \mu\text{g/L}$ . 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  $\mu\text{g/L}$ -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.