

## Optimisation and application of an analytical method for the determination of adsorbable organofluorine compounds (AOF) in the water cycle



### Hintergrund

- Seit 1950er: Stetig ansteigende Produktion von fluorierten organischen (Organofluor-) Verbindungen
- Verbreitete Einsatzgebiete von Organofluorverbindungen:
  - Wirkstoffe in Medikamenten und Pflanzenschutzmitteln
  - Tenside z.B. poly- & perfluorierte Verbindungen (PFTs)
- Alle Organofluorverbindungen, die nicht abgebaut werden können, tragen zur Organofluorbelastung der Umwelt bei
- Erste Entwicklungen eines Gruppenparameters für die Organofluoranalyse mittels Ionenchromatographie nach Verbrennungsaufschluss (Combustion Ion Chromatography, CIC) <sup>(2)-(4)</sup> haben gezeigt:  
→ Gängige analytische Methoden zur Quantifizierung von perfluorierten Carbon- und Sulfonsäuren unterschätzen Gesamtorganofluorbelastung der Umwelt stark
- **Notwendigkeit eines Summenparameters zur Organofluorquantifizierung**

### Methodik

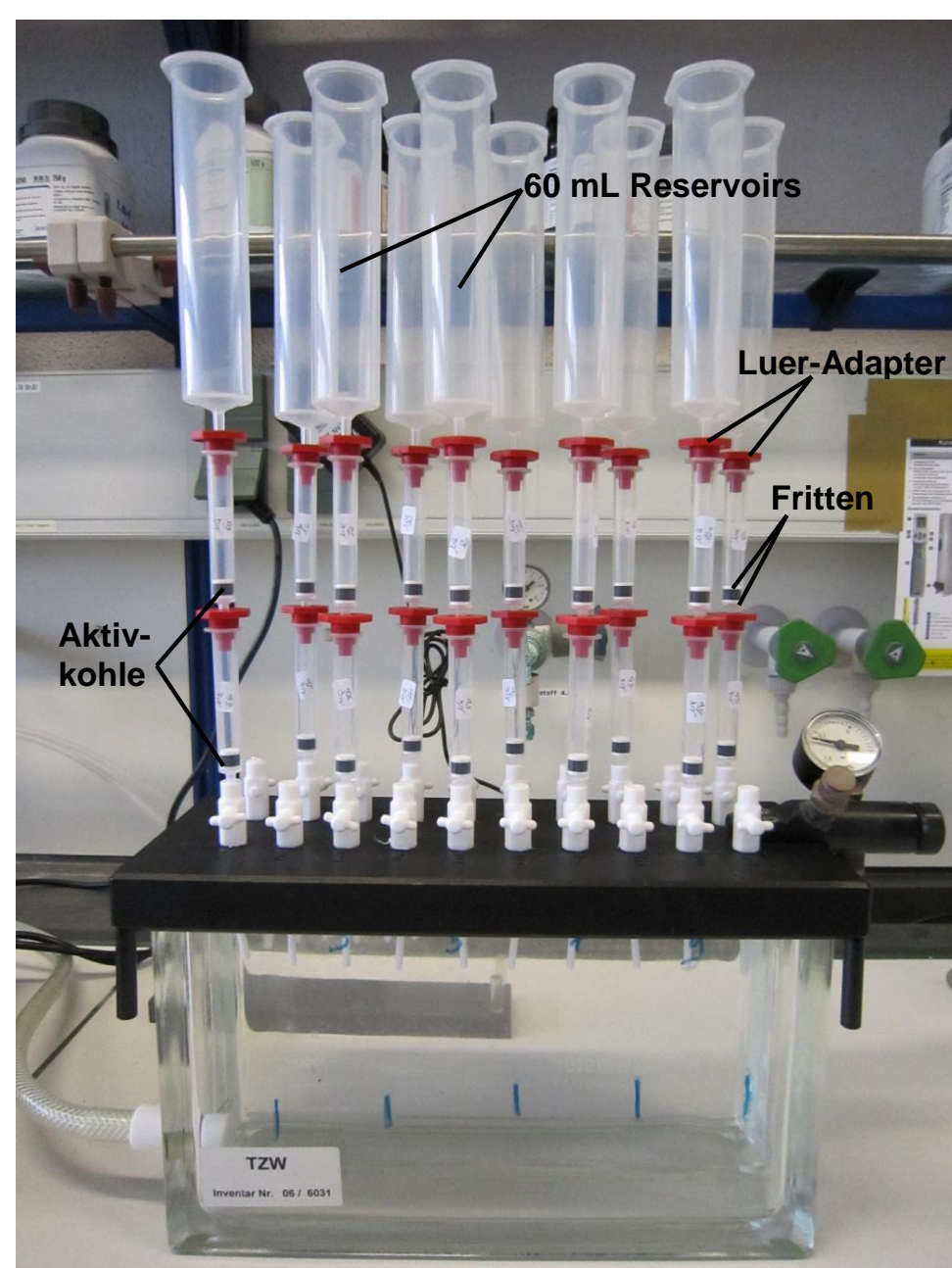
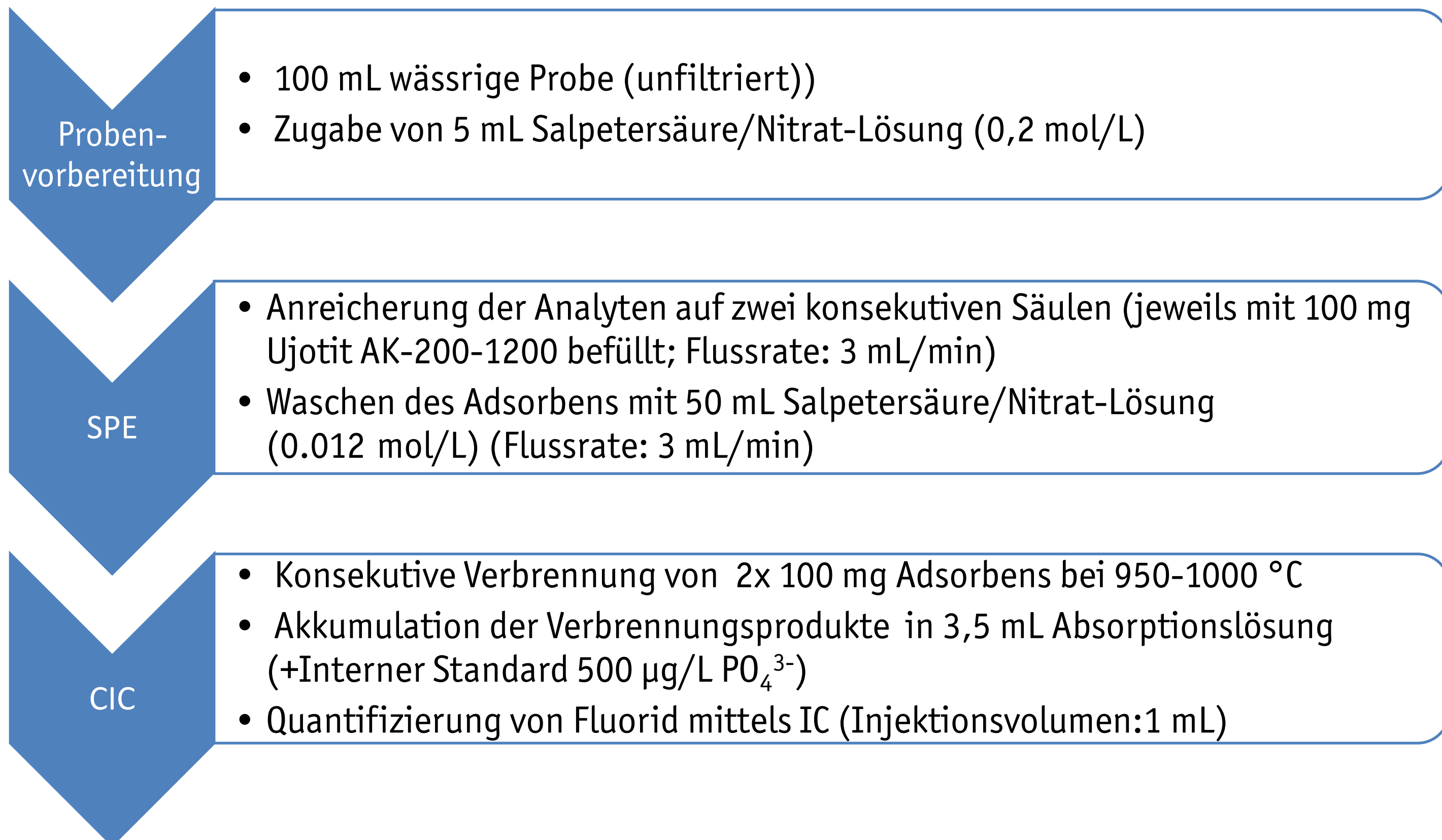


Abb. 1: Aufbau der Anreicherungseinheit

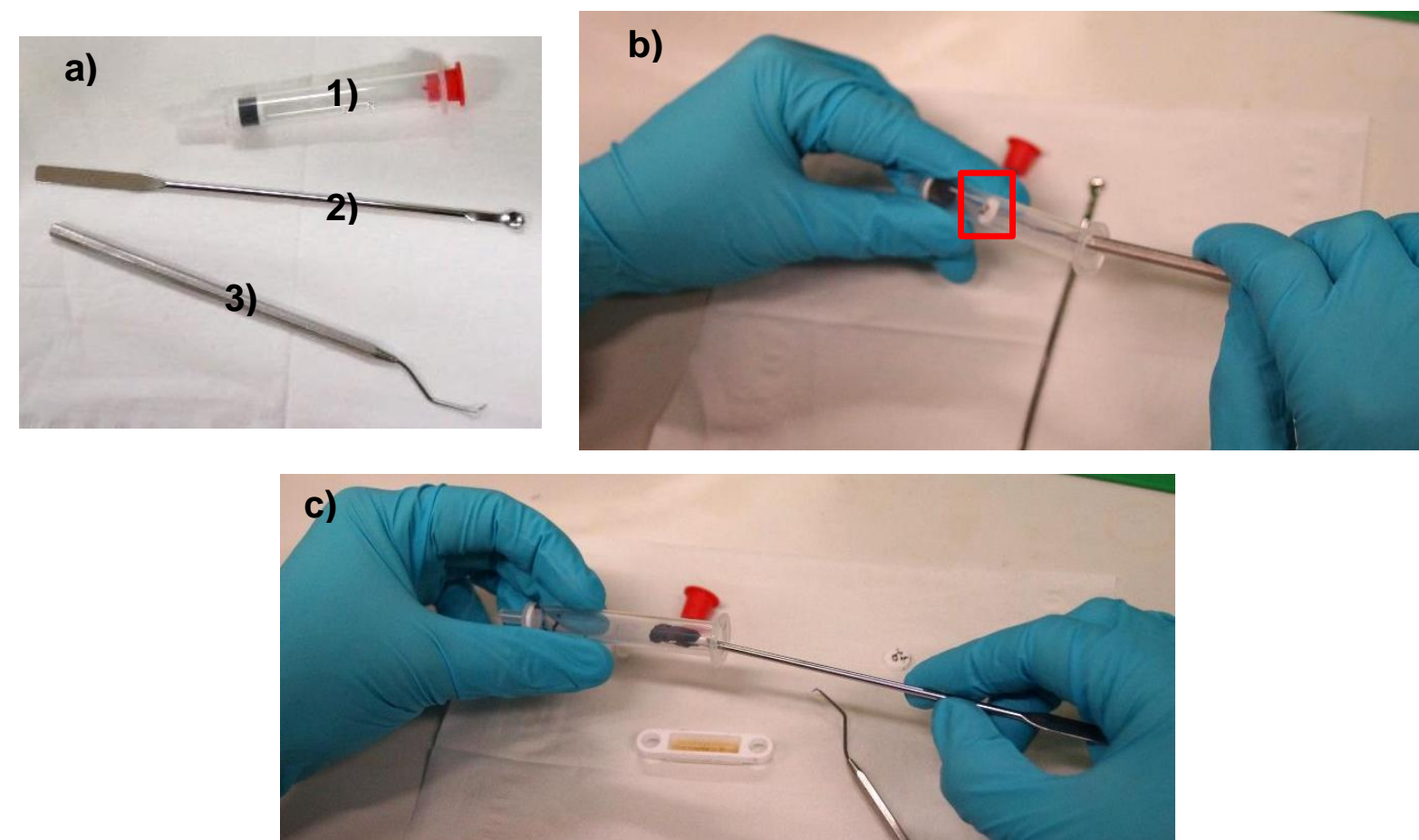


Abb. 2: a) 1) PP SPE-Säule mit 100 mg Ujotit AK-200-2100 zwischen zwei PE-Fritten, mit Luer tip und top cap verschlossen, 2) Mikrospatel, 3) Modifizierte Zahnarztsonde b) Entfernung der oberen Fritte mit der Zahnarztsonde (siehe rote Box) c) Überführung der beladenen Aktivkohle in ein Keramikschiffchen mittels Mikrospatel

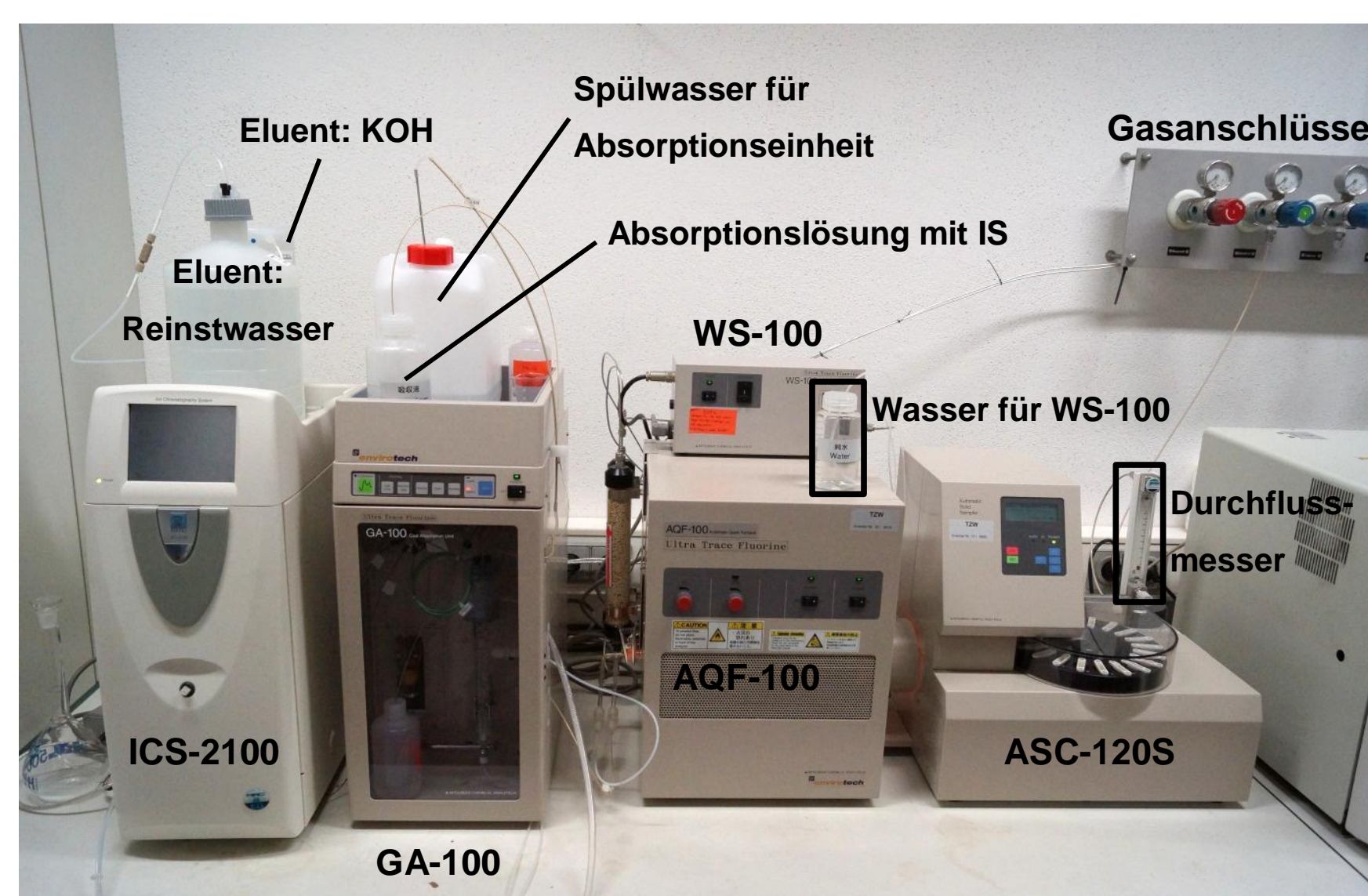


Abb. 3: Aufbau des CIC-F mit Autosampler ASC-120S (optionaler Einbau des manuellen Probengebers ABC 100)

- Einbau eines Autosamplers anstelle des manuellen Probengebers
- Optimierung der Verbrennungsmethode  
→ Verkürzung von 25 Min auf 14 Min
- Nachweisgrenze\* (NG): 0,23 µg/L F  
Bestimmungsgrenze\* (BG): 0,77 µg/L F

\*Methodenvalidierung nach DIN 32645 (2008)<sup>(1)</sup> Leerwertmethode

### Zusammenfassung

- Weitere Automatisierung der Methode:
  - Integration eines Autosamplers
  - Optimierung/Verkürzung des Verbrennungsprogramms  
→ Ermöglicht Analyse von doppelter Probenmenge pro Tag
- Zufriedenstellende AOF-Wiederfindungsraten der 6 Wirkstoffe aus Pharmazeutika und Pflanzenschutzmitteln (keine PFT-Verbindungen)
- Massenbilanz nach Analyse von Umweltproben (Anteil des AOF, der durch Einzelstoffanalytik erklärt werden kann):
  - 32-51 % des AOF (kontaminierte Grundwasserproben)
  - < 5 % des AOF (diffus belastete Oberflächenwasserproben)
- **Einzelstoffanalytik erlaubt nur begrenzte Rückschlüsse auf tatsächliche Organofluorbelastung**

### Ergebnisse

#### Wiederfindungsraten von anorganischen und organischen Fluorspezies

- 200 µg/L F aus CaF<sub>2</sub> oder K<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>] in Trinkwasser oder Klärwerksablauf  
→ 0,20 % Fluorid (CaF<sub>2</sub>) Wiederfindung aus Klärwerksablauf  
→ Restliche Proben unter NG (< 0,23 µg/L F)
- Kein signifikanter Einfluss von TOC-Konzentrationen bis 10 mg/L C auf die Wiederfindung von 2 PFT-Modellverbindungen
- Wiederfindung von Organofluormodellschubstanzen (nicht perfluoriert):

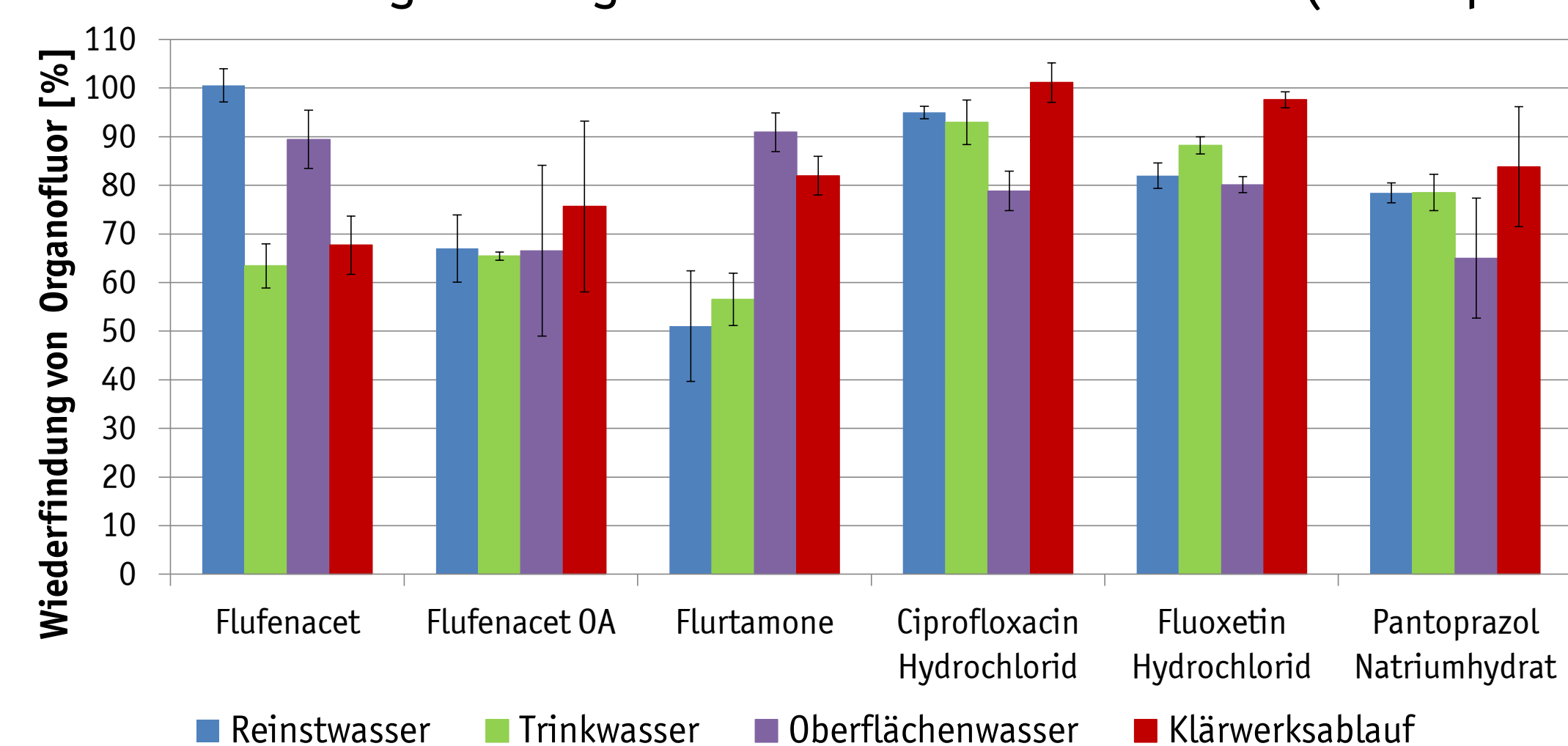


Abb. 4: Wiederfindung von 3 µg/L F Organofluor aus Flufenacet, Flufenacetoxamid Säure, Flurtamone, Ciprofloxacin Hydrochlorid, Fluoxetin Hydrochlorid, Pantoprazol Natriumhydrat in den Matrices Reinst-, Trink- und Oberflächenwasser und Klärwerksablauf. Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung einer Dreifachbestimmung.

#### AOF-Bestimmung von kontaminierten und diffus belasteten Umweltproben

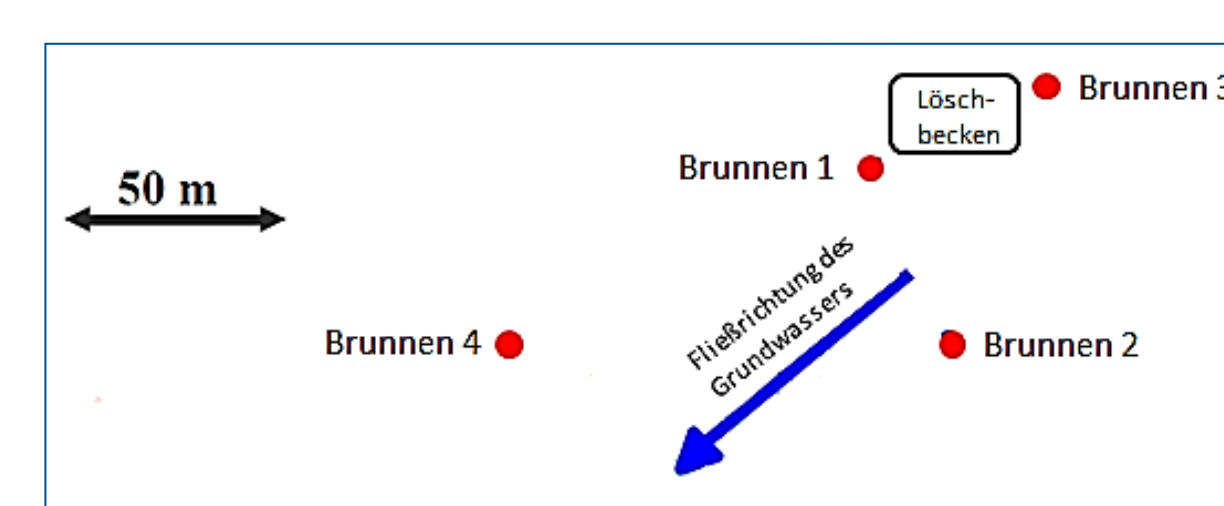


Abb. 5: Schematische Verteilung der Grundwasserprobenahmestellen bei einem Flughafen. Das Löschbecken wurde für Löschübungen und zur Entsorgung der PFT-haltigen Löschwässer genutzt.

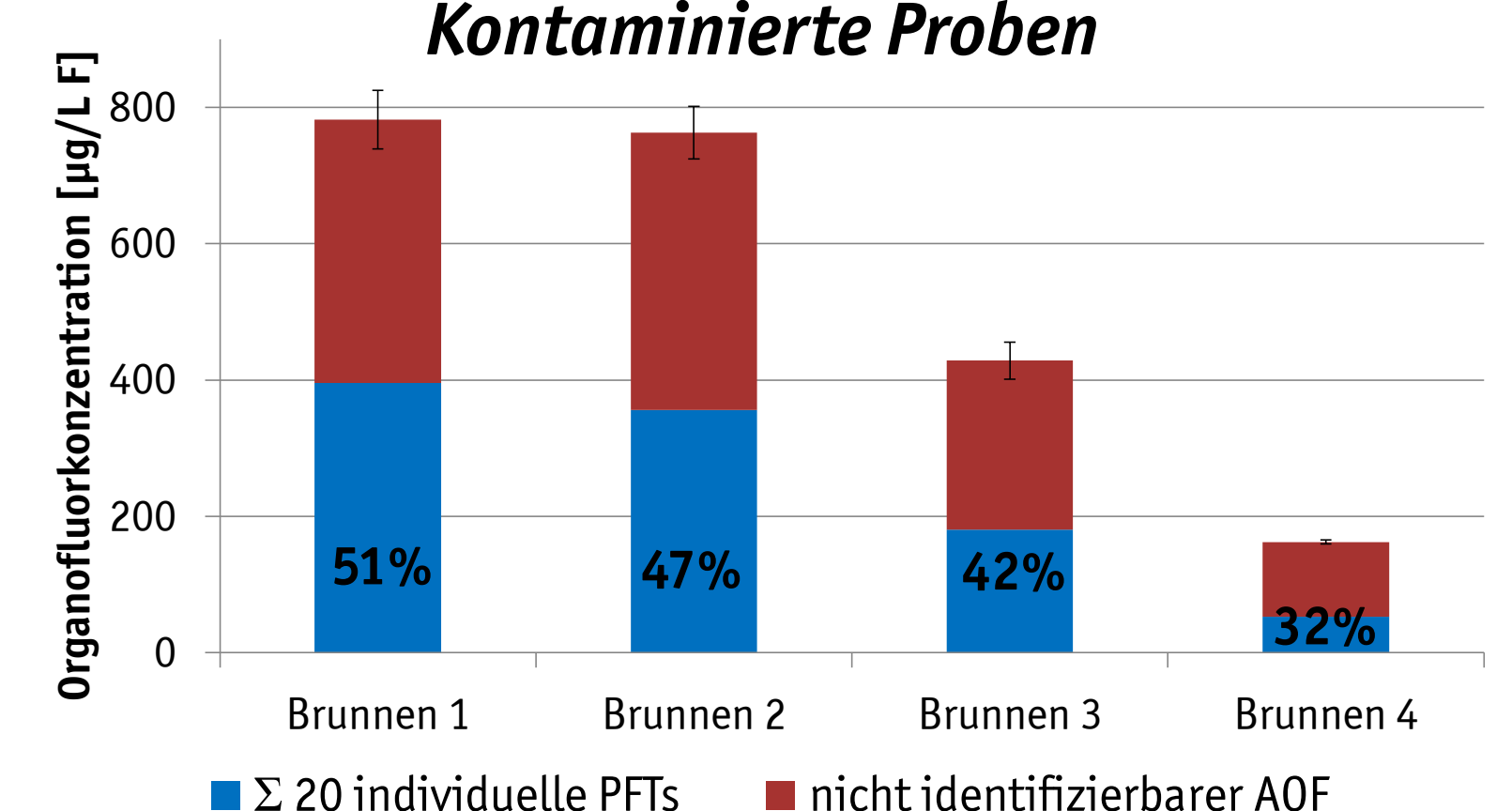


Abb. 6: AOF-Analyse der kontaminierten Grundwasserproben aus den Brunnen 1-4 im Vergleich zur Summe der 20 individuell gemessener PFTs. Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung der Dreifachbestimmung der AOF-Messungen. PFT-Konzentrationen sind Einzelmessungen.

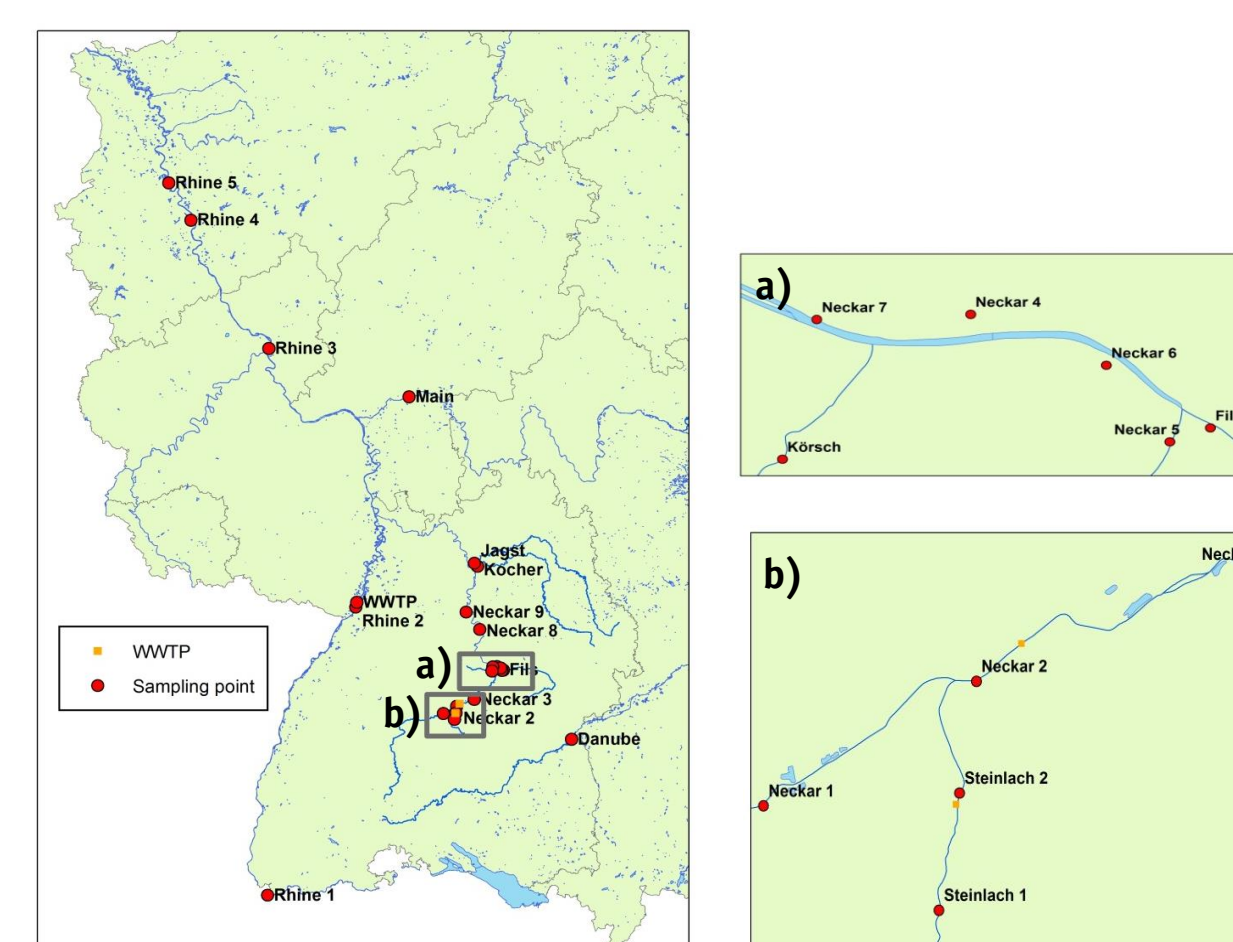


Abb. 7: Schematische Karte der 26 Probenahmestellen der Oberflächenwasser- und Klärwerksproben; Klärwerke, die mit einem orangen Viereck gekennzeichnet sind, weisen auf Klärwerke hin, die nicht beprobt wurden.

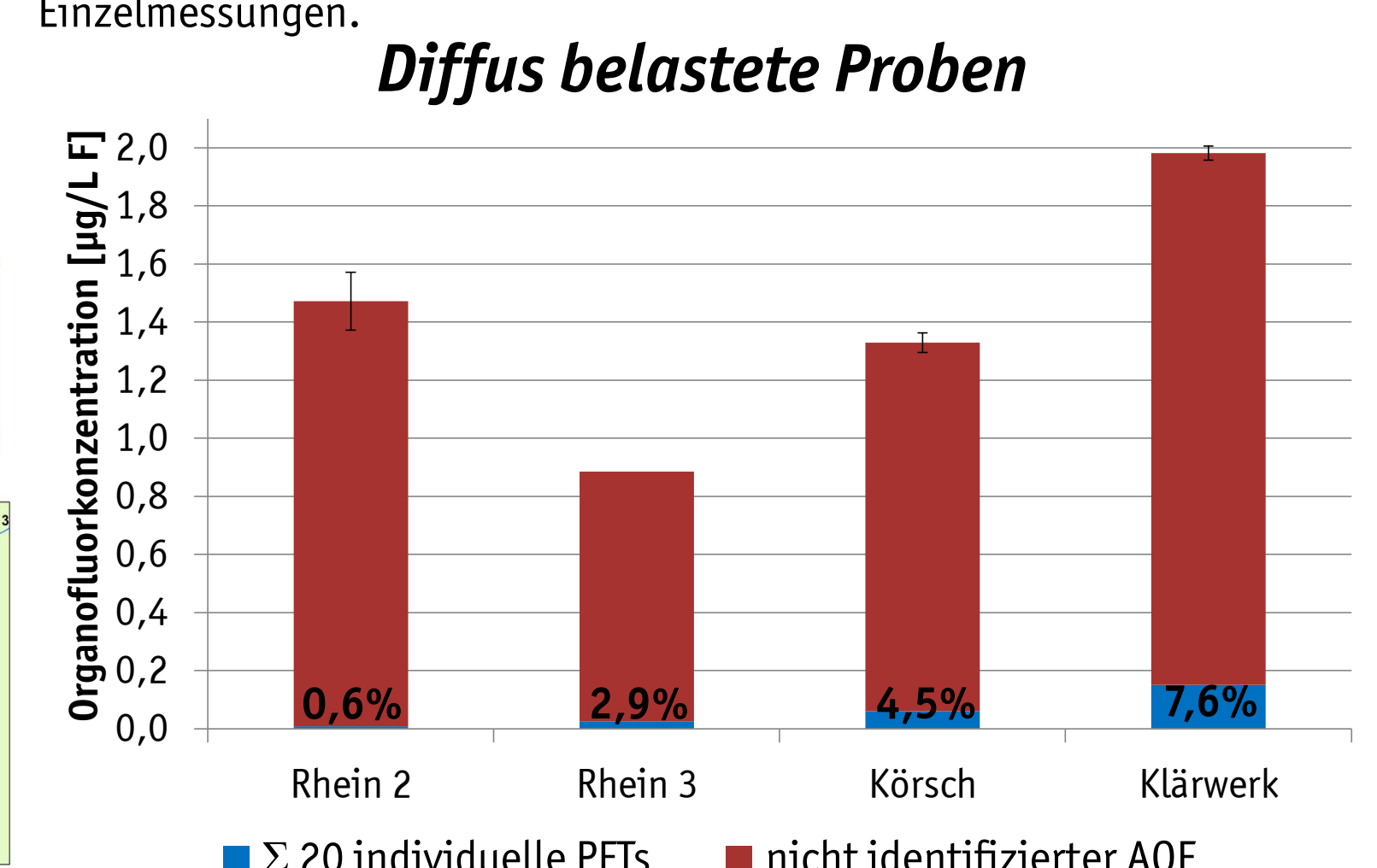


Abb. 8: AOF-Konzentrationen [µg/L F] in verschiedenen Oberflächenwässern im Vergleich zur Summe der 20 individuell gemessenen PFTs. Alle Messwerte sind ≥ BG (0,77 µg/L F). Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung der Dreifachbestimmung der AOF-Messungen von Rhein 2, Körsch und Klärwerk. Rhein 3 ist eine Einzelbestimmung. PFT-Konzentrationen sind Einzelmessungen.



Sarah Willach, M.Sc. Water Science

Betreuer:

Prof. Dr. T.C. Schmidt (Universität Duisburg-Essen),  
Dr. F.T. Lange (DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe)

### Literatur:

- DIN – Deutsches Institut für Normung – 32645:2008-11 (2008): Chemical analysis – Decision limit, detection limit and determination limit under repeatability conditions – Terms, methods, evaluation. Beuth-Verlag, Berlin
- Loi, E.I.H., Yeung, L.W.Y., Taniyasu, S., Lam, P.K.S., Kannan, K., Yamashita, N. (2011): Trophic magnification of poly- and perfluorinated compounds in a subtropical food web. Environmental Science and Technology, Vol. 45, No. 13, pp. 5506-5513
- Miyake, Y., Yamashita, N., Rostkowski, P., So, M.K., Taniyasu, S., Lam, P.K.S., Kannan, K. (2007): 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. Journal of Chromatography A, Vol. 1143, No. 1-2, pp. 98-104
- Yeung, L.W.Y., Miyake, Y., Wang, Y., Taniyasu, S., Yamashita, N., Lam, P.K.S. (2009): 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. Environmental Pollution, Vol. 157, No. 1, pp. 17-23