

TEXTE

111/2023

Orientierende Untersuchungen zur Belastung von Abwässern mit fluororganischen Verbindungen durch die Bestimmung des adsorbierbaren organisch gebundenen Fluors (AOF)

Abschlussbericht

TEXTE 111/2023

Ressortforschungsplan des Bundesministerium für
Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit

Forschungskennzahl 3718 26 320 0
FB001077

Orientierende Untersuchungen zur Belastung von Abwässern mit fluororganischen Verbindungen durch die Bestimmung des adsorbierbaren organisch gebundenen Fluors (AOF)

Abschlussbericht

von

Maria Redeker, Emily Fischer, Manoj Schulz, Christian
Dietrich, Arne Wick
Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
info@umweltbundesamt.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

 [/umweltbundesamt.de](https://www.facebook.com/umweltbundesamt.de)

 [/umweltbundesamt](https://twitter.com/umweltbundesamt)

Durchführung der Studie:

Bundesanstalt für Gewässerkunde
Am Mainzer Tor 1
56068 Koblenz

Abschlussdatum:

November 2022

Redaktion:

Fachgebiet III 2.5 Abwasseranalytik, Überwachungsverfahren
Ronny Wischer

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Juli 2023

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Danksagung

Wir bedanken uns bei den teilnehmenden Betrieben für die Proben, die sie uns für das Projekt freiwillig zur Verfügung gestellt haben, so dass wir eine umfangreiche Datengrundlage erhalten haben, sowie für die Zeitinvestition, die die Teilnahme mit sich brachte. Bei den Betrieben, die die Probenahmen selbst durchgeführt bzw. eine Beprobung durch die BfG ermöglicht haben, bedanken wir uns für diese praktische Unterstützung sowie bei einigen für interessante Führungen durch ihre Produktion.

Bei den Behörden der Länder bedanken wir uns für die Vermittlung der Betriebe, für die Probenahmen, die sie in den meisten Betrieben vornehmen konnten und für die unkomplizierten Absprachen. Darüber hinaus danken wir Herrn Kästner und Herrn Willand vom Regierungspräsidium Freiburg für die Beratung zur Erstellung eines Fragebogens für die Galvanik-Betriebe.

Bei den Kolleg/innen vom DIN-Arbeitskreis NA 119-01-03-01-12 AK „Ionenchromatographische Verfahren“ und unseren Ansprechpartner/innen vom UBA bedanken wir uns für den wertvollen Austausch zur AOF-Analytik.

Innerhalb der BfG danken wir Michelle Feit, Jannik Frohs, Jan-Luca Sarow und Shahab Amin sowie Björn Ehlig und Björn Jacobs für die hilfreiche Unterstützung bei der AOF-Analytik bzw. bei den Probenahmen. Michael Schlüsener und Sarah Becker danken wir für die hilfreiche Beratung bei der HPLC-MS/MS-Analytik bzw. für die gute Zusammenarbeit bei der Methodenentwicklung. Annika Hatz und Cornelia Müller danken wir für die DOC-Bestimmung.

Kurzbeschreibung: Orientierende Untersuchungen zur Belastung von Abwässern mit fluororganischen Verbindungen durch die Bestimmung des adsorbierbaren organisch gebundenen Fluors (AOF)

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) sind eine Gruppe von mehr als 4000 organischen Verbindungen mit vielfältigen Einsatzgebieten. Über kommunale und industrielle Abwässer können sie in den Wasserkreislauf gelangen, wo sie unerwünschte Wirkungen haben können. Zur summarischen Erfassung fluorhaltiger organischer Substanzen wurde 2022 die Norm DIN 38409-59:2022-10 veröffentlicht, die eine Methode zur Bestimmung des adsorbierbaren organisch gebundenen Fluors (AOF) beinhaltet. Ihre Anwendbarkeit auf die Matrix Industrieabwasser wurde im Rahmen des Projekts untersucht. Besonderheiten, die bei der AOF-Bestimmung in Industrieabwasser zu berücksichtigen sind, wurden erfasst und entsprechende Qualitätskriterien abgeleitet. Zur genauen Charakterisierung der Effekte von Störgrößen auf die Richtigkeit und Reproduzierbarkeit zeigte sich Bedarf für weitergehende systematische Studien. In einer Messkampagne wurden ca. 200 Proben aus Abläufen von kommunalen Kläranlagen und Industriebetrieben auf den Summenparameter AOF sowie auf einzelne PFAS untersucht. Sowohl für die AOF-Konzentrationen als auch für das Spektrum an nachgewiesenen einzelnen PFAS zeigten sich deutliche Unterschiede nicht nur zwischen den Branchen, sondern auch zwischen den Betrieben einer Branche und pro Betrieb teilweise zwischen den einzelnen Probenahmen. Dies wurde einerseits auf den Einsatz unterschiedlicher Produkte, Prozesse und Rohstoffe und damit unterschiedlicher Substanzen in unterschiedlichen Konzentrationen zurückgeführt, andererseits auf Art und Umfang der Abwasserreinigung. Dabei ließ sich der überwiegende Anteil der AOF-Konzentrationen in den meisten Branchen nicht durch die PFAS, die sich in Literaturrecherchen als relevant erwiesen, erklären, stammte also aus anderen Substanzen oder lag an Partikel sorbiert vor. Empfehlungen für zukünftige Erhebungen und eine routinemäßige Untersuchung von AOF und PFAS in Industrieabwasser wurden abgeleitet.

Abstract: Preliminary assessment of the contamination of wastewater with organofluorine compounds by the determination of adsorbable organically bound fluorine (AOF)

Per- and polyfluorinated alkyl substances (PFAS) are a group of more than 4000 organic compounds with a wide range of applications. Via municipal and industrial wastewater they can enter the water cycle, where they can cause undesirable effects. For the common detection of fluorine-containing organic substances, the standardization of a method for the determination of adsorbable organically bound fluorine (AOF) has been completed in 2021 and published in 2022 as DIN 38409:2022-10. In this project, its applicability to the matrix industrial wastewater was investigated. Particular characteristics of the matrix and possible interferences which have to be considered from a technical or analytical point of view were recorded, and appropriate quality assuring measures were developed. To characterize the effects of the interferences on the recovery and reproducibility of the results, the need for further systematic studies became apparent. In a measurement campaign, samples from municipal wastewater treatment plants and nine industrial sectors were exemplarily examined for AOF and the single PFASs. A method applying high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry was developed for the single PFAS determination. Both for the AOF concentrations and for the spectrum of detected individual PFASs, significant differences were found not only between industry types, but also between the plants of the same type and in some of the plants even between the sampling events. This was attributed on the one hand to the use of different products, processes and raw materials applying different substances in different concentrations, and on the other hand to the type and extent of wastewater treatment. For most industries, the AOF concentrations could largely not be explained by the PFAS which were found to be relevant for these industries in literature search and thus originated from other substances or were bound to

particles. Recommendations for future surveys and for a routine investigation of AOF and PFAS in industrial wastewater were derived.

Klicken Sie hier, um Text einzugeben.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	10
Tabellenverzeichnis	12
Abkürzungsverzeichnis	14
Zusammenfassung.....	16
Summary	20
1 Einleitung.....	24
2 Zielstellung	26
3 Vorbereitung der Messkampagne, Methodenentwicklung und -validierung.....	27
3.1 Auftaktworkshop.....	27
3.1.1 Auswahl der Branchen	27
3.1.2 Probenahmemodalitäten.....	28
3.1.3 Nachfolgende Aktivitäten	28
3.2 Etablierung der Summenparametermethode AOF.....	29
3.2.1 Prinzip der Methode	29
3.2.2 Optimierung der Methode.....	29
3.2.3 Validierung der Methode und Ergebnisermittlung.....	36
3.2.4 Anwendung der Methode auf Industrieabwasser	39
3.2.5 Workflow zur Messung von AOF in Industrieabwasser	47
3.3 Entwicklung der Einzelsubstanzmethode	48
3.3.1 Identifizierung relevanter PFAS	48
3.3.2 Optimierung der MS-Parameter und Entwicklung der HPLC-Methode	49
3.3.3 Validierung der Methode.....	50
3.4 Bestimmung der Begleitparameter.....	53
3.4.1 Fluorid	53
3.4.2 DOC	54
3.4.3 Elektrische Leitfähigkeit, pH-Wert	54
3.5 Messkampagne	54
3.5.1 Wahl eines geeigneten Materials für die Probengefäße	54
3.5.2 Probenahmemodalitäten.....	55
3.5.3 Umsetzung der Messkampagne	55
4 Ergebnisse der Messkampagne	57

4.1	Häusliches und kommunales Abwasser (Anhang 1 der Abwasserverordnung)	57
4.2	Chemische Industrie (Anhang 22)	60
4.3	Behandlung von Abfällen durch chemische und physikalische Verfahren (CP-Anlagen) sowie Altölaufarbeitung (Anhang 27)	62
4.4	Herstellung von Papier, Karton oder Pappe (Anhang 28)	64
4.5	Metallbearbeitung, Metallverarbeitung (Anhang 40)	66
4.6	Oberirdische Ablagerung von Abfällen (Anhang 51)	68
4.7	Leder, Textil, Halbleiterbauelemente, Druckformen	70
4.8	AOF-Konzentrationen in allen untersuchten Branchen im Überblick.....	72
5	Fazit und Empfehlungen.....	74
5.1	Bewertung des Summenparameters AOF und Anwendung auf Industrieabwasser	74
5.2	Bestimmung einzelner PFAS per HPLC-MS/MS.....	75
5.3	AOF und PFAS in Abwasser verschiedener Industriebranchen.....	76
6	Quellenverzeichnis	78
A	Anhang	82
A.1	Unterstützungsschreiben	82
A.2	HPLC-MS/MS-Methodenentwicklung	84
A.2.1	Optimierung der MS-Parameter und Zuordnung der internen Standards	84
A.2.2	Entwicklung der HPLC-Methode	85
A.3	Begleitparameter in den Proben der Messkampagne	89
A.3.1	Fluorid	89
A.3.2	DOC	90
A.3.3	pH-Wert	91
A.3.4	Elektrische Leitfähigkeit	92
A.4	Gegenüberstellung AOF-Konzentrationen in Industrieabwasser mit verschiedenen Methoden zur Ergebnisermittlung.....	93

Abbildungsverzeichnis

Soweit nicht anders angegeben, wurden die Abbildungen von den Autor/innen erstellt.

Abbildung 1:	Verbrennungsprogramm für die CIC.	30
Abbildung 2:	Wiederfindungen der Testsubstanzen in Galvanikabwasser bei Verwendung von zwei natürlichen Aktivkohlen. Säulen und Fehlerbalken stellen Mittelwerte und Standardabweichungen dar (n=3; * Ausnahmen: n=2, Fehlerbalken stellen Minimum und Maximum dar).	33
Abbildung 3:	Wiederfindungen der Testsubstanzen in Galvanikabwasser bei Verwendung von zwei synthetischen Aktivkohlen. Säulen und Fehlerbalken stellen Mittelwerte und Standardabweichungen dar (n=3; * Ausnahmen: n=2, Fehlerbalken stellen Minima und Maxima dar).	34
Abbildung 4:	Wiederfindungen der Testsubstanzen in Galvanikabwasser auf Aktivkohle von Analytik Jena. Säulen und Fehlerbalken stellen Mittelwerte und Standardabweichungen dar (n=3).	35
Abbildung 5:	Erstprüfung des AOF-Verfahrens.	36
Abbildung 6:	Wiederholung der Erstprüfung nach Auswertung mit der CIC-Kalibrierreihe aus p-FB.	37
Abbildung 7:	Schematische Übersicht über die Ergebnisauswahl nach zwei Methoden.	41
Abbildung 8:	Gemessene AOF-Konzentrationen im Abwasser eines Indirekteinleiters aus der Papierindustrie ohne und mit Zusatz von 1 mg/L, 10 mg/L und 100 mg/L anorganischem Fluorid. Säulen und Fehlerbalken stellen Mittelwerte und Standardabweichungen dar (n = 4).	44
Abbildung 9:	AOF-Konzentrationen aufgetragen gegen die Fluorid-Konzentrationen der Proben der Messkampagne, farblich danach unterschieden, ob die Qualitätskriterien für die AOF-Bestimmung erfüllt wurden.	46
Abbildung 10:	Wiederfindungen von 100 ng/L eines Analytmixes in Abwasserproben aus verschiedenen Branchen (n = 26 – 41, Ausnahmen PFBA (n = 9) und PFPeA (n = 13)).	52
Abbildung 11:	Wiederfindungen von 1000 ng/L eines Analytmixes in Abwasserproben aus verschiedenen Branchen (n = 29 – 41, Ausnahme: PFBA (n = 16)).	53
Abbildung 12:	AOF-Konzentrationen in Proben von kommunalem Abwasser.	58
Abbildung 13:	Fluorkonzentrationen der einzelnen PFAS in kommunalen Abwasserproben.	59
Abbildung 14:	Anteil der Fluorkonzentrationen der einzelnen PFAS an der AOF-Konzentration in kommunalen Abwasserproben.	59

Abbildung 15:	AOF-Konzentrationen in Abwasserproben aus chemischen Industriebetrieben.....	60
Abbildung 16:	Fluorkonzentrationen der einzelnen PFAS in Abwasserproben aus chemischen Industriebetrieben.	61
Abbildung 17:	Anteil der Fluorkonzentrationen der einzelnen PFAS an der AOF-Konzentration in Abwasserproben aus chemischen Industriebetrieben.....	61
Abbildung 18:	AOF-Konzentrationen in Abwasserproben aus chemischer und physikalischer Abfallbehandlung.....	62
Abbildung 19:	Fluorkonzentrationen der einzelnen PFAS in Abwasserproben aus chemischer und physikalischer Abfallbehandlung.....	63
Abbildung 20:	Anteil der Fluorkonzentrationen der einzelnen PFAS an der AOF -Konzentration in Abwasserproben aus chemischer und physikalischer Abfallbehandlung.....	63
Abbildung 21:	AOF-Konzentrationen in Abwasserproben aus der Papierindustrie.	64
Abbildung 22:	Fluorkonzentrationen der einzelnen PFAS in Abwasserproben aus der Papierindustrie.	65
Abbildung 23:	Anteil der Fluorkonzentrationen der einzelnen PFAS an der AOF-Konzentration in Abwasserproben aus der Papierindustrie.	65
Abbildung 24:	AOF-Konzentrationen in Abwasserproben von Metall be- und verarbeitenden Betrieben.	66
Abbildung 25:	Fluorkonzentrationen der einzelnen PFAS in Abwasserproben aus Metall be- und verarbeitenden Betrieben.....	67
Abbildung 26:	Anteil der Fluorkonzentrationen der einzelnen PFAS an der AOF-Konzentration in Abwasserproben aus Metall be- und verarbeitenden Betrieben.	68
Abbildung 27:	AOF-Konzentrationen in Abwasserproben von oberirdisch gelagerten Abfällen.	68
Abbildung 28:	Fluorkonzentrationen der einzelnen PFAS in Abwasserproben von oberirdisch gelagerten Abfällen.	69
Abbildung 29:	Anteil der Fluorkonzentrationen der einzelnen PFAS an der AOF-Konzentration in Abwasserproben von oberirdisch gelagerten Abfällen.	70
Abbildung 30:	AOF-Konzentrationen in Abwasserproben aus den Branchen Leder, Textil, Halbleiterbauelemente und Druckformen.	71
Abbildung 31:	Fluorkonzentrationen der einzelnen PFAS in Abwasserproben aus den Branchen Leder, Textil, Halbleiterbauelemente und Druckformen.....	71
Abbildung 32:	Anteil der Fluorkonzentrationen der einzelnen PFAS an der AOF-Konzentration in Abwasserproben aus den Branchen Leder, Textil, Halbleiterbauelemente und Druckformen.	72

Abbildung 33:	AOF-Konzentrationen in Proben von kommunalem und industriellem Abwasser.	73
Abbildung 34:	Chromatogramme der ausgewählten PFAS nach funktionellen Gruppen geordnet bei Verwendung der Laufmittel A: 5 mM Ammoniumacetat in Reinstwasser und B: Methanol.....	86
Abbildung 35:	Chromatogramme der ausgewählten PFAS nach funktionellen Gruppen geordnet bei Verwendung der Laufmittelvariante 1, A: 0,1 % Essigsäure in Reinstwasser und B: Methanol.	87
Abbildung 36:	Chromatogramme der ausgewählten PFAS nach funktionellen Gruppen geordnet bei Verwendung der Laufmittelvariante 2, A: 5mM Ammoniumacetat + 0,1 % Essigsäure in Reinstwasser und B: Methanol.....	88
Abbildung 37:	Fluorid-Konzentrationen in Proben von kommunalem und industriellem Abwasser.	89
Abbildung 38:	DOC-Konzentrationen in Proben von kommunalem und industriellem Abwasser.	90
Abbildung 39:	pH-Werte in Proben von kommunalem und industriellem Abwasser.	91
Abbildung 40:	Elektrische Leitfähigkeit in Proben von kommunalem und industriellem Abwasser.	92
Abbildung 41:	Vergleich der AOF-Ergebnisse in kommunalen Abwasserproben bei Anwendung verschiedener Methoden zur Ergebnisermittlung.	93
Abbildung 42:	Vergleich der AOF-Ergebnisse in Abwasserproben aus chemischen Industriebetrieben bei Anwendung verschiedener Methoden zur Ergebnisermittlung.	94
Abbildung 43:	Vergleich der AOF-Ergebnisse in Abwasserproben aus chemischer und physikalischer Abfallbehandlung.	95
Abbildung 44:	Vergleich der AOF-Ergebnisse in Abwasserproben aus der Papierindustrie.	96
Abbildung 45:	Vergleich der AOF-Ergebnisse in Abwasserproben aus Metall be- und verarbeitenden Betrieben.....	97
Abbildung 46:	Vergleich der AOF-Ergebnisse in Abwasserproben von oberirdisch gelagerten Abfällen.	98
Abbildung 47:	Vergleich der AOF-Ergebnisse in Abwasserproben aus den Branchen Leder, Textil, Halbleiterbauelemente und Druckformen.....	99

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Ionenchromatographische Konditionen für die CIC.....	30
Tabelle 2:	Für die Anreicherung getestete Aktivkohlen.....	31

Tabelle 3:	Auswahl der Testsubstanzen für die Bestimmung der Wiederfindung auf verschiedenen Aktivkohlen	32
Tabelle 4:	Spannweiten zwischen den AOF-Messergebnissen von Duplikaten.	38
Tabelle 5:	Konditionen der HPLC-Methode (Becker 2021)	50
Tabelle 6:	Gradient der HPLC-Methode (Becker 2021).....	50
Tabelle 7:	Messbereiche der Analyten in Standards.....	51
Tabelle 8:	Ionenchromatographische Konditionen für die Fluoridbestimmung.	54
Tabelle 9:	Verteilung der analysierten Proben auf Industriebranchen und Betriebe.	56
Tabelle 10:	Massen der Molekül- und Fragmentionen (Q1, Q3) sowie optimierte MRM-Parameter der Analyten und verwendete interne Standards.	84

Abkürzungsverzeichnis

AbwV	Abwasserverordnung
ADONA	Ammoniumsalz der Perfluor-4,8-dioxa-3H-nonansäure
AOF	adsorbierbares organisch gebundenes Fluor
AOX	adsorbierbare organisch gebundene Halogene
BfG	Bundesanstalt für Gewässerkunde
BG	Bestimmungsgrenze
CE	„Collision Energy“
CIC	Combustion Ion Chromatography
CXP	„Cell Exit Potential“
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff
DP	„Declustering Potential“
EOF	Extrahierbares organisch gebundenes Fluor
FOSA	Perfluoroktansulfonamid
FOSAA	Perfluoroktansulfonamid-Essigsäure
FT	Fluortelomer
FTCA	Fluortelomercarbonsäure
FTOH	Fluortelomeralkohol
FTUCA	Ungesättigte Fluortelomercarbonsäure
FTS	Fluortelomersulfonsäure
GenX	Ammoniumsalz der Hexafluorpropylenoxid-Dimersäure (HFPO-DA)
HFPO-DA	Hexafluorpropylenoxid-Dimersäure
HPFHpA	7H-Dodecafluorheptansäure
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
IC	Ionenchromatographie
IKSR	internationale Kommission zum Schutz des Rheins
HPLC-MS/MS	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Tandemmassenspektrometrie
LF	elektrische Leitfähigkeit
MRM	„Multiple Reaction Monitoring“
MS	Massenspektrometrie
MW	Mittelwert
NG	Nachweisgrenze
PAP	Fluortelomerphosphorsäureester
PE	Polyethylen
PFAS	per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen
p-FB	para-Fluorbenzoesäure
PFBA	Perfluorbutansäure
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure

PFCA	perfluorierte Carbonsäure
PFDA	Perfluordekansäure
PFHpA	Perfluorheptansäure
PFHpS	Perfluorheptansäure
PFHxA	Perfluorhexansäure
PFHxS	Perfluorhexansulfonsäure
PFOA	Perfluoroktansäure
PFOS	Perfluoroktansulfonsäure
PFPeA	Perfluorpentansäure
PFPeS	Perfluorpentansulfonsäure
PFPrA	Perfluorpropansäure
PFSA	perfluorierte Sulfonsäure
PFNA	Perfluornonansäure
POP	persistente organische Schadstoffe
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
SPE	Festphasenextraktion
TOP	„Total oxidisable precursor“
TZW	DVGW-Technologiezentrum Wasser

Zusammenfassung

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) haben aufgrund ihrer hohen thermischen und chemischen Stabilität sowie ihrer oberflächenaktiven Eigenschaften vielfältige Einsatzgebiete. Kommunale und industrielle Abwässer können daher eine wichtige Quelle für PFAS in Gewässern darstellen. In Gewässern können PFAS unerwünschte Effekte haben. Auch in tierischen Geweben sowie menschlichem Blut wurden PFAS nachgewiesen, und in Tierversuchen hatten PFAS toxische Wirkungen.

In der Abwasserverordnung (AbwV) gibt es bisher keine Anforderungswerte für diese Gruppe von über 4000 Substanzen, jedoch wird für einzelne Industriebranchen der Verzicht auf ihren Einsatz gefordert. Als genormte Nachweismethode für wässrige Matrices existiert bisher die DIN 38407-42:2011-03, die jedoch nur 10 der über 4000 existierenden PFAS erfasst. Für eine umfassendere Analytik von fluorierten organischen Verbindungen wurde 2022 die DIN 38409-59:2022-10 zur Bestimmung des Summenparameters „adsorbierbares organisch gebundenes Fluor“ (AOF) veröffentlicht.

Im Rahmen des Projekts wurde die Methode zur AOF-Bestimmung im Labor der BfG etabliert und optimiert, und es wurde ihre Anwendbarkeit auf Industrieabwasser untersucht. Dabei sollte ermittelt werden, welche Besonderheiten bei der Analyse von Industrieabwasser zu beachten sind. Außerdem sollte ein exemplarischer Überblick über die Konzentrationen von AOF und ausgewählten einzelnen PFAS in kommunalem Abwasser und Abwasser aus neun Industriebranchen, orientiert an der Abwasserverordnung, gewonnen werden. Die Ergebnisse sollen eine Grundlage für die spätere Entwicklung von Anforderungen für die Abwasserverordnung bilden.

Die Methode wurde erfolgreich etabliert. Sie beinhaltet die Adsorption fluorierter organischer Verbindungen an Aktivkohle mit anschließender Verbrennung und ionenchromatographischer Bestimmung (englisch „combustion ion chromatography“, kurz CIC) als Fluorid. Für die Optimierung wurde zunächst die Ionenchromatographie zur Detektion von Fluorid mit guter Trennung von benachbarten Anionen sowie dem Totzeitpeak angepasst. Für die Anreicherung erwies sich eine natürliche Aktivkohle als am besten geeignet. Auswahlkriterien waren ausreichend geringe Blindwerte, möglichst gute Adsorption von sechs Testsubstanzen mit unterschiedlichen Eigenschaften und praktische Handhabbarkeit. Die Substanzen para-Fluorbenzoesäure (p-FB), Perfluorbutansulfonsäure (PFBS), Perfluoroktansäure (PFOA), Perfluoroktansulfonamid (FOSA), GenX und 6:2-Fluortelomersulfonsäure (6:2-FTS) wurden vollständig an dieser Aktivkohle angereichert und verbrannt, während 8:2-Fluortelomerphosphatdiester (8:2-diPAP) nur zu ca. 50 % wiedergefunden wurde. Als Grund wurde jedoch eher Sorption an die Glaswände der Anreicherungsgefäße vermutet als unvollständige Sorption an Aktivkohle. Das Risiko für Blindwerte wurde außerdem reduziert, indem zur Fixierung der Aktivkohle in den Glasröhrchen sowie zum Abfangen von Partikeln eine Zellulosewatte anstelle von Quarz- oder Keramikwatte verwendet wurde. Die Erstprüfung ergab, dass bei Kalibrierung über den Autosampler der IC etwa 10 % zu hohe Ergebnisse erhalten wurden. Dieser Effekt konnte kompensiert werden, indem die Verbrennung in die Kalibrierung einbezogen wurde. Auf diese Weise war die Erstprüfung erfolgreich. Die Bestimmungsgrenze der Methode wurde regelmäßig als „Bestimmungsgrenze unter Berücksichtigung des Blindwerts“ ermittelt und insgesamt auf 5 µg/L festgelegt.

Die Besonderheiten in der Anwendbarkeit der AOF-Analytik auf Industrieabwasser liegen insbesondere in der teilweise sehr hohe Matrixbelastung (u.a. DOC und Fluorid) und/oder sehr

hohen Partikelgehalten. Die damit verbundenen analytischen und technischen Herausforderungen ließen sich mit zunehmender Erfahrung in der Handhabung der Proben deutlich reduzieren. Technische Schwierigkeiten traten beispielsweise bei stark partikelhaltigen Proben auf, indem die Partikel die Aktivkohlesäulen zusetzten und als Folge unter Druck Probe austrat, die die übrigen Proben auf dem Probentablett kontaminierte. Durch Verdünnen von Proben mit ausreichend hoher AOF-Konzentration sowie durch weniger dichtes Packen der Zellulosewatte zum Abfangen der Partikel konnten diese Schwierigkeiten weitgehend reduziert werden. Darüber hinaus zeigte sich, dass aufgrund stark unterschiedlicher AOF-Konzentrationen, welche sich z.T. über drei Größenordnungen unterschieden, besondere Maßnahmen zur Minimierung von Verschleppungen notwendig sind. Diese umfassen

- ▶ die Anordnung der Proben in aufsteigender erwarteter Konzentration,
- ▶ gründliches Spülen der kompletten Messstrecke der Anreicherungsapparatur direkt nach der Anreicherung,
- ▶ das Ausheizen der Keramikscheffchen des Verbrennungsofens nach Ende einer Messserie und das regelmäßige Untersuchen der Keramikscheffchen auf Blindwerte sowie
- ▶ neue unbekannte Proben zunächst verdünnt zu messen.

Empfohlen wird außerdem bei der Auswahl des Geräts darauf zu achten, dass auch zwischen den einzelnen Proben alle Oberflächen, die Kontakt mit der Probe haben, automatisch gespült werden können. Zur Minimierung des Einflusses der Matrix auf die Richtigkeit mussten bei vielen Proben mehrere Verdünnungsstufen analysiert werden. Die Matrixeffekte ließen sich nicht immer allein durch die theoretischen Auswirkungen von Fluorid und/oder DOC in der Probe erklären. Teilweise machte auch eine mangelnde Reproduzierbarkeit Nachmessungen erforderlich. Insgesamt zeigte sich für die Zukunft ein Bedarf an systematischen Studien, um den Einfluss von Matrixbestandteilen, Partikeln und Lagerbedingungen zu charakterisieren, die Methode zu optimieren und den Anwendungsbereich noch genauer zu beschreiben.

Mit Blick auf die beschriebenen Herausforderungen bei der AOF-Bestimmung in Industrieabwasser wurden für dieses Projekt die Qualitätskriterien der DIN 38409-59:2022-10 angepasst und folgende Maßnahmen zur Qualitätssicherung in diesem Projekt entwickelt: Um zu überprüfen, ob die Wiederfindung in einer Probe durch Matrixeffekte beeinflusst war, wurde die Probe in zwei Verdünnungsstufen analysiert. Pro Verdünnungsstufe wurden zwei Replikate angefertigt. Das Qualitätskriterium der DIN 38409-59:2022-10, dass ein Replikat pro Verdünnungsstufe nicht mehr als 10 % von einem Replikat aus der anderen Verdünnungsstufe abweichen darf, wurde an die Reproduzierbarkeit der Industrieabwasserproben angepasst, indem eine Abweichung von max. 30 % akzeptiert wurde. Wurde dieses Kriterium zwischen zwei Verdünnungsstufen nicht eingehalten, wurde eine stärkere Verdünnungsstufe analysiert. Einzelne Proben mit starken Matrixeffekten konnten aufgrund der mit zunehmender Verdünnung ansteigenden Bestimmungsgrenze nicht ausreichend verdünnt werden, um die Matrixeffekte zu kompensieren. Von den Proben, deren Konzentration $>10 \mu\text{g/L}$ (Bestimmungsgrenze der 1/2 verdünnten Probe) betrug, konnte durch die Akzeptanz der größeren Spannweite aber der Anteil der Proben, deren Ergebnis die Qualitätskriterien erfüllt, von 62 % auf 75 % erhöht werden. Darüber hinaus wurde untersucht, ob das Qualitätskriterium möglicherweise nur zufällig erfüllt wurde. Dazu wurde geprüft, ob die Spannweite zwischen den Duplikaten einer Verdünnungsstufe oder zwischen den Mittelwerten der Duplikate jeder Verdünnungsstufe 30 % überschritt. Dies war in ca. 25 % der Proben mit AOF-Konzentrationen $>10 \mu\text{g/L}$ der Fall. Die Verteilungen und Größenordnungen der Ergebnisse der einzelnen Branchen unterschieden sich zwischen den akzeptierten Spannweiten und ohne die Ergebnisse, die die Qualitätskriterien eventuell nur zufällig erfüllten, aber nicht grundlegend.

Um zu prüfen, welcher Anteil der AOF-Konzentrationen aus bekannten PFAS stammte, wurde eine Methode zur Einzelsubstanz-Bestimmung von PFAS per Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Tandemmassenspektrometrie (HPLC-MS/MS) und Direktinjektion entwickelt. Als Grundlage für die Methodenentwicklung dienten die DIN 38407-42:2011-03 zur Bestimmung von sieben Perfluorcarbon- (PFCAs) und drei Perfluorsulfonsäuren (PFSAs) sowie wissenschaftliche Publikationen zur Bestimmung weiterer PFAS. In die Methode wurden Substanzen aufgenommen, die nach Literaturrecherche für die ausgewählten Industriebranchen relevant sind und die sich per HPLC-MS/MS reproduzierbar bestimmen ließen. Außerdem wurden einige Transformationsprodukte dieser PFAS aufgenommen, sofern sie sich per HPLC-MS/MS bestimmen ließen.

Bei Aufstockung einer Probe pro Betrieb mit 100 ng/L bzw. 1000 ng/L der Analyten lagen die Wiederfindungen der meisten Substanzen in der Regel zwischen 50 % und 150 %, größtenteils sogar zwischen 80 % und 120 %. Wiederfindungen von weniger als 50 % oder mehr als 150 % wurden vor allem in Proben von Abfallbehandlungsbetrieben, weniger häufig von Metall- oder -verarbeitenden Betrieben und in einzelnen Fällen von anderen Branchen ermittelt. Bei der Bestimmung von diPAPs traten starke Matrixeffekte auf, die an deutlich verringerten Peakflächen der internen Standards (z.T. <1 % der Intensität in einer Standardlösung) und nicht reproduzierbaren Ergebnissen erkennbar waren. Deshalb wurden diPAPs nur in den Proben ausgewertet, in denen die Peakflächen des internen Standards mindestens 20 % der Peakfläche in einer Standardlösung betrugen. Die Bestimmung der Einzelsubstanzen diente im Projekt zur Überprüfung, ob ein relevanter Anteil des AOF durch bekannte Einzelsubstanzen erklärt werden kann. Da die Bestimmungsgrenze des AOF mit 5 µg/L im Vergleich zum HPLC-MS/MS-Messbereich relativ hoch lag, wurde die Bestimmungsgrenze für die Einzelsubstanzen einheitlich auf den im Verhältnis zum Messbereich relativ hohen Wert von 100 ng/L festgelegt und nur im Bedarfsfall nach oben korrigiert. Bei knapp 30 Substanzen, die jeweils Konzentrationen von <100 ng/L haben, ist dies in Summe immer noch unterhalb der Bestimmungsgrenze der AOF-Methode. So konnte vermieden werden, dass die Bestimmungsgrenze aufgrund der sehr unterschiedlichen Matrices für jeden Betrieb separat bestimmt werden musste.

Bei der exemplarischen Untersuchung von Proben aus kommunalen Kläranlagen und neun Industriebranchen wurden die höchsten AOF-Konzentrationen in den Branchen Metall (Maximum: ca. 3000 µg/L, Median: ca. 70 µg/L), chemische Industrie (Maximum: ca. 1000 µg/L, Median: ca. 30 µg/L) und chemische/physikalische Abfallbehandlung (Maximum: ca. 14000 µg/L, Median: ca. 50 µg/L) ermittelt. Die geringsten Konzentrationen wurden in kommunalem Abwasser und Abwasser aus oberirdischer Abfalllagerung (jeweils alle <25 µg/L) bestimmt. In allen Branchen gab es auch Proben mit AOF-Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze für unverdünnte Proben von 5 µg/L. Die Aufschlüsselung nach Betrieben zeigte, dass sich die AOF-Konzentrationen nicht nur zwischen den Branchen, sondern auch zwischen den Betrieben einer Branche unterschieden. Darüber hinaus streuten die Konzentrationen einiger Betriebe auch zwischen den Probenahmen stark, während andere Betriebe eher konstant hohe bzw. niedrige AOF-Konzentrationen im Vergleich zu den anderen beprobten Betrieben der Branche aufwiesen.

Perfluorcarbonsäuren (PFCAs) bis zur Kettenlänge von Perfluoroktansäure (PFOA), Perfluorsulfonsäuren (PFSAs) mit geradzahligter Kettenlänge sowie Fluortelomersulfonsäuren (FTSs) wurden jeweils mindestens in einer Branche mit Konzentrationen von >100 ng/L, umgerechnet in die jeweilige Fluorkonzentration, nachgewiesen. Dabei gehörten 6:2-FTS und Perfluorbutansulfonsäure (PFBS) jeweils in mehreren Branchen zu den Analyten, die in den

höchsten Konzentrationen nachgewiesen wurden (Fluorkonzentration aus PFBS bis ca. 50 µg/L, aus 6:2-FTS bis ca. 800 µg/L). In fast allen Branchen wurden auch die PFCAs nachgewiesen, die neben der direkten Verwendung in den Betrieben je nach Matrix und Prozessbedingungen auch als Transformationsprodukte von polyfluorierten Substanzen entstehen können. Pro Branche wurden nicht zwingend in allen Betrieben dieselben Einzelsubstanzen nachgewiesen. In Proben aus chemischer und physikalischer Abfallbehandlung gab es jedoch mehrere PFAS, die alle in denselben zwei Betrieben vorkamen. In Metall be- und verarbeitenden Betrieben wurde eine Substanz (6:2-FTS, derzeit typisches Netzmittel in der Galvanisierung) wie erwartet in fast allen Betrieben in hohen Konzentrationen (bis ca. 800 µg/L) nachgewiesen, einige weitere Substanzen (dominant waren vor allem PFOS, bis 5 µg/L und PFBS, bis 1,5 µg/L) kamen ebenfalls jeweils in mehreren Betrieben vor. Auch in der Papierindustrie wurden mehrere PFAS jeweils in mehreren Betrieben nachgewiesen. In der oberirdischen Abfalllagerung gab es jedoch keine Überschneidungen im Substanzspektrum der Betriebe. Da der Großteil der Probenahmen während der ersten 1,5 Jahre der Covid-19-Pandemie stattfand, als einige Betriebe nur eingeschränkt produzierten, könnten sowohl die AOF-, als auch die Einzelsubstanz-Ergebnisse teilweise geringer gewesen sein, als sie es vor der Pandemie gewesen wären.

Mit der Ausnahme der Metall be- und verarbeitenden Betriebe sowie oberirdisch gelagerten Abfällen betrug der Anteil der im Projekt bestimmten PFAS-Einzelsubstanzen weniger als 30 % der AOF-Konzentration, in den meisten Proben sogar weniger als 5 %. Der Großteil der AOF-Konzentration stammte also jeweils aus anderen als den ausgewählten Substanzen. Dies können entweder andere PFAS sein oder auch sonstige fluorierte Substanzen, die an Aktivkohle sorbieren. Außerdem kann es sich um an Partikel gebundene Anteile der analysierten PFAS handeln.

Aufgrund der häufig unspezifischen Einzelsubstanzen sowie des geringen AOF-Anteils, der sich durch die ausgewählten Einzelsubstanzen erklären lässt, erscheint die Anwendung einer Summenparametermethode für die Bestimmung von fluorhaltigen organischen Substanzen in Industrieabwasser sinnvoll. Falls diese Methode zur AOF-Bestimmung in die AbwV übernommen werden soll, sollte jedoch berücksichtigt werden, dass AOF nicht alle PFAS erfasst und nicht selektiv für PFAS ist. In der Metallbe- und -verarbeitung sind die relevanten Substanzen jedoch offenbar bekannt und können auch per HPLC-MS/MS bestimmt werden. In dieser Branche ist also die Einzelstoffanalytik geeignet, um die derzeit relevanten fluorhaltigen Substanzen im Abwasser zu bestimmen.

Summary

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) have a variety of application fields because of their high thermal and chemical stability and their specific properties as surfactants. Municipal and industrial wastewaters can therefore be an important source of PFASs in the water cycle, where they can have undesirable effects. PFASs have also been detected in animal tissues and in human blood, and toxic effects have been identified in animal testing.

The German Waste Water Ordinance (AbwV) does not contain thresholds for this group of more than 4000 substances, however it demands from certain industries to abstain from using PFASs. DIN 38407-42:2011-03 is already established as a standardized analytical method for PFAS in water samples, but it contains only 10 analytes. In 2022, a standardized method for the determination of the sum parameter adsorbable organically bound fluorine (AOF) has been published as DIN 38409-59:2022-10 by the German Institute for Standardization (DIN).

In this project the AOF method was established and optimized in the laboratory of the German Institute of Hydrology (BfG), and its applicability to industrial wastewater was investigated. Two of the main goals of the project were to identify the specific characteristics of industrial wastewater which have to be accounted for when it is analyzed for AOF, and to gain a first insight into AOF concentrations as well as concentrations of single PFAS in industrial wastewaters. Both should provide a basis from which regulations concerning PFAS can be developed for the Waste Water Ordinance.

The AOF method was established successfully in the BfG laboratory. It involves the adsorption of fluorinated organic compounds on activated carbon with subsequent combustion and ion chromatographic determination (CIC) as fluoride. The ion chromatographic method was optimized, so that fluorine was separated from the dead time signal and from other anions eluting with similar retention times. A natural activated carbon had the best performance regarding sufficiently low blank values, good adsorption of six model substances with different properties, as well as convenient handling. With this activated carbon the model PFASs 4-fluorobenzoic acid (p-FB), perfluorobutanesulfonic acid (PFBS), perfluorooctanoic acid (PFOA), perfluorooctane sulfonamide (FOSA), GenX and 6:2 fluorotelomer sulfonate (6:2-FTS) were enriched and combusted quantitatively. Recovery of 8:2 fluorotelomer phosphate ester was only ca. 50%, which was however assumed to be caused by sorption to the glass walls of the enrichment vessels rather than by incomplete sorption. The risk for blank values was further reduced by using cellulose wool instead of ceramic or quartz wool to fix the activated carbon in the glass tubes and to trap particles. Calibration via the autosampler of the IC resulted in elevated recoveries of about 110%. This could be compensated by including combustion in the calibration procedure. Calibrating via CIC, the initial validation was successful.

Some industrial wastewater samples were characterized by high DOC or fluoride concentrations, electric conductivities or particle contents. Their AOF concentrations ranged over three orders of magnitude. These characteristics led to both technical and analytical challenges, which could however be reduced considerably with increasing experience in handling them. Technical issues included clogging of the activated carbon columns and subsequent leaking of the samples under pressure, resulting in contamination of other samples on the autosampler of the enrichment unit, and carryover from samples with high AOF concentrations. Column clogging and subsequent contamination of other samples could be reduced by packing the particle trapping cellulose wool less densely and, for samples with sufficiently high concentrations, by dilution. Carryover was reduced by

- arranging the samples by increasing expected AOF concentrations;

- ▶ flushing the tubes of the enrichment unit thoroughly directly after enriching a batch of samples;
- ▶ baking out the sample boats after each sample series and checking them for blank values regularly;
- ▶ diluting samples from “new” plants, where no indications for AOF concentrations were present from former samples, when they were analyzed for the first time.

In addition, it is recommended to select an enrichment unit which allows to rinse all surfaces in contact with the sample automatically between enriching the individual samples.

To minimize matrix effects on the recovery, often several dilutions of a sample had to be analyzed. The matrix effects could not always be explained by the theoretical effects of fluoride and/or DOC in the sample alone. For part of the samples repeated analyses were necessary because of insufficient reproducibility. To characterize the effects of matrix components, particles, storage conditions as well as sorption, degradation and volatilization of known PFAS on the recovery and reproducibility, to optimize the method and to define its scope of application more precisely, further systematic studies are needed.

Considering the described challenges, the quality criteria of DIN 38409-59:2022-10 were adjusted for analyzing the wastewater in this project. The following quality assuring measures were developed: To check whether the AOF recovery in a sample was impacted by matrix effects, two different dilutions, each in duplicate, were analyzed per sample. The DIN 38409-59:2022-10 accepts a range of $\leq 10\%$ between at least one replicate of one dilution and one replicate of the other dilution. This quality criterion was adjusted to the reproducibility of the industrial wastewater samples by accepting a range of $\leq 30\%$. If this criterion was not achieved, a further, stronger dilution was analyzed. Individual samples with strong matrix effects could not be diluted sufficiently because their AOF concentration would be diluted below the LOQ of $5 \mu\text{g/L}$. However, by accepting ranges of 30% , the percentage of samples, which achieved the quality criteria were increased from 62% to 75% in the samples with AOF concentrations $>10 \mu\text{g/L}$. In addition, the results were checked for whether they achieved this criterion only by chance. This was done by checking whether the range between duplicates of the same dilution or the range between the arithmetic means of each dilution exceeded 30% . This applied to 25% of the samples with AOF concentrations $>10 \mu\text{g/L}$. However, comparing whether the quality criteria were achieved only by chance and comparing the different and accepted ranges, the results did not differ fundamentally regarding magnitudes and distributions of the different industries.

In addition, a high performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) method for PFAS determination was developed to investigate the percentage of AOF which can be explained by known PFAS. The method was developed based on the DIN 38407-42:2011-03 for the determination of seven perfluorocarboxylic acids (PFCAs) and three perfluorosulfonic acids (PFSAs) and on methods described in scientific publications. The method included substances which via literature research were identified to be applied in the different industries and could be analyzed with good reproducibility by HPLC-MS/MS. In addition, selected transformation products of these PFAS were included if they were amenable to the developed method.

When spiking one sample per facility with 100 ng/L or 1000 ng/L of the analytes, recoveries of most substances were generally between 50% and 150% , and in most cases even between 80% and 120% . Recoveries of less than 50% or more than 150% were determined primarily in

samples from chemical/physical waste treatment, less frequently from metal industry, and in single cases from other industries. Strong matrix effects were recognized during determination of the diPAPs, which were expressed by significantly reduced peak areas of the internal standards (in some cases <1 % of the intensity in a standard solution) and non-reproducible results. Therefore, diPAP results were calculated only for those samples in which the peak areas of the internal standard were at least 20% of the peak area in a standard solution. In the project, the individual PFAS were determined to verify whether a relevant fraction of the AOF could be explained by known individual substances. Since the limit of quantification (LOQ) of the AOF of 5 µg/L was relatively high compared with the HPLC-MS/MS calibration range, the LOQ for the individual substances was uniformly set at the relatively high value of 100 ng/L in relation to the measuring range and was only corrected upwards if necessary. If each of the nearly 30 substances has an LOQ of 100 ng/L, their sum is still below the LOQ of the AOF method. In this way, it was possible to avoid having to determine the LOQ separately for each plant, which would otherwise have been necessary due to the very different matrices.

In the measurement campaign, samples from municipal wastewater treatment plants and nine industrial sectors were exemplarily examined for AOF and the single PFAS. The highest AOF concentrations were obtained in the metal industry (maximum: approx. 3000 µg/L, median: approx. 70 µg/L), chemical industry (maximum: approx. 1000 µg/L, median: approx. 30 µg/L) and chemical/physical waste treatment (maximum: 14000 µg/L, median: approx. 50 µg/L), and the lowest concentrations in municipal wastewater and wastewater from landfills (all <25 µg/L). For all industries there were also samples with AOF concentrations below the LOQ of 5 µg/L for undiluted samples. Significant differences in AOF concentrations were found not only between industry types but also between the plants of the same type. In addition, at some plants the concentrations also varied widely between the sampling events, while emission from other plants tended to be more consistent.

Perfluorocarboxylic acids (PFCAs) up to the chain length of perfluorooctanoic acid (PFOA), perfluorosulfonic acids (PFSAs) with even chain length, and fluorotelomersulfonic acids (FTSs) were each detected in at least one industry with concentrations >100 ng/L, converted to the respective fluorine concentration. Among these, 6:2-FTS and perfluorobutanesulfonic acid (PFBS) were among the analytes detected at the highest concentrations in each of several industries (fluorine concentration from PFBS up to about 50 µg/L, from 6:2-FTS up to about 800 µg/L). In almost all industries, also PFCAs were detected, which might not only be applied directly in the plants, but, depending on the matrix and process conditions, can also be formed as transformation products of polyfluorinated substances. The same individual substances were not necessarily detected in all plants of an industry. However, in samples from chemical and physical waste treatment, several PFASs were detected, all occurring in the same two plants. In metal industry plants, as expected one substance (6:2-FTS, currently the typical surfactant in electroplating) was detected in high concentrations (up to about 800 µg/L) in almost all plants, and several other substances (dominant were mainly PFOS, up to 5 µg/L and PFBS, up to 1.5 µg/L) also occurred in several plants each. Several PFASs were also detected in the paper industry, each in several plants. In contrast, in wastewater from landfills, at every site different PFAS were detected. Because most of the samples were taken during the first 1.5 years of the Covid 19 pandemic, when the production in some plants was limited, both AOF and single PFAS results may have been lower in some cases than they would have been before the pandemic.

Except for metal industry plants and landfills, the proportion of individual PFAS substances determined in the project was less than 30% of the AOF concentration, and in most samples even less than 5%. Thus, the majority of the AOF concentration in each case came from

substances other than those selected. These could be either other PFAS or other fluorinated substances sorbing to activated carbon, as well as substances bound to particles.

Due to the often unspecific individual substances as well as the low AOF content, which can be explained by the selected individual substances, it seems reasonable to apply a sum parameter method for the determination of fluorine-containing organic substances in industrial wastewater. However, if the method for AOF determination is to be adopted in the AbwV, it should be taken into account that AOF does not cover all PFAS and is not selective for PFAS. In metal industry the most relevant substances are however apparently known and can also be determined by HPLC-MS/MS. In this industry, therefore, the single PFAS analysis is suitable for determining the currently applied fluorine-containing substances in wastewater.

1 Einleitung

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) sind eine Gruppe von mehr als 4000 organischen Verbindungen (OECD 2018), die Alkylgruppen enthalten, in denen die Wasserstoffatome vollständig (perfluorierte Alkylsubstanzen) oder zum Teil (polyfluorierte Alkylsubstanzen) durch Fluoratome ersetzt sind. PFAS haben eine hohe thermische und chemische Stabilität und sind unter oxidierenden, sauren und alkalischen Bedingungen sehr beständig (Kissa 2001).

Die Einsatzgebiete von PFAS sind vielfältig: Perfluorierte Tenside wie perfluorierte Carbon- und Sulfonsäuren sind oberflächenaktive Verbindungen, die z.B. in Löschschäumen oder der Metallurgie eingesetzt werden. Kunststoffe (Fluorpolymere) wie z.B. Polytetrafluorethylen (PTFE, mit den Handelsnamen Teflon® oder Goretex®) sind wasser-, öl- und schmutzabweisend und kommen als Oberflächenbeschichtung (z.B. von Haushaltsgegenständen, Textilien oder Papier) zum Einsatz.

Über Abwasser und Kläranlagen können PFAS in die Umwelt gelangen. Die technischen Vorteile der Verbindungsklasse (hohe chemische und physikalische Stabilität) führen in der Umwelt zu negativen Auswirkungen wie Persistenz, Bioakkumulation, Anreicherung im Nahrungsnetz und Ausbreitung in der aquatischen Umwelt (Wang et al 2015). PFAS wurden u.a. in Regen-, Oberflächen- und Grundwasser, aber auch in den Meeren nachgewiesen (Buck et al. 2011) sowie in Geweben von Tieren (Giesy & Kannan 2001) und menschlichem Blut (Kannan et al 2004). Darüber hinaus waren einige Verbindungen in Tierversuchen hepatotoxisch, cytotoxisch, reproduktionstoxisch und/oder beeinträchtigten die Entwicklung oder das Hormonsystem (Giesy & Kannan 2002, Lehmler 2005, Wang et al 2015).

Zwei der am meisten untersuchten Substanzklassen der PFAS sind perfluorierte Carbonsäuren (PFCA) und perfluorierte Sulfonsäuren (PFSA), von denen Perfluoroktansäure sowie Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) bekannte Vertreter darstellen (Becker et al. 2010). PFOS wurde wegen der nachteiligen Eigenschaften 2009 in das Stockholmer Übereinkommen über persistente organische Schadstoffe (POP-Konvention) aufgenommen (UNEP 2010).

Für die Analyse von PFAS in Umweltproben stehen zwei prinzipielle analytische Verfahrensansätze zur Verfügung. Mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Tandemmassenspektrometrie (HPLC-MS/MS) können Einzelstoffe nachgewiesen werden. Alternativ können sie als Summenparameter, wie z.B. AOF (adsorbierbares organisch gebundenes Fluor) oder EOF (extrahierbares organisch gebundenes Fluor) bestimmt werden.

Die Methode zur Bestimmung des AOF befand sich während der Projektbearbeitungszeit in der Normung, im Oktober 2022 wurde sie als DIN 38409-59:2022-10 veröffentlicht. Die Methode wurde von Wagner et al. am DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) Karlsruhe entwickelt und beinhaltet die Adsorption fluorierter organischer Verbindungen an Aktivkohle mit anschließender Verbrennung und ionenchromatographischer Bestimmung (englisch „combustion ion chromatography“, kurz CIC) als Fluorid (Wagner et al. 2013). Die DIN EN ISO 9562, die zur Bestimmung von „adsorbierbaren organisch gebundenen Halogenen“ (AOX) dient, ist zur Bestimmung von organisch gebundenem Chlor, Brom und Iod, jedoch nicht Fluor geeignet.

Die weite Verbreitung von PFAS sowohl in der Industrie als auch in Privathaushalten lässt vermuten, dass Kläranlagen eine wichtige Quelle für PFAS in Gewässern darstellen. Willach et al. (2016) verglichen den Summenparameter AOF und 17 PFAS als Einzelsubstanzen in einer Probe eines Kläranlagenablaufs. Dabei betrug die in Fluor umgerechnete Summe der Einzelsubstanzkonzentrationen nur 8 % der AOF-Konzentration. In der Abwasserverordnung

(AbwV) sind derzeit keine Anforderungswerte für PFAS enthalten. Für einige Industriebranchen sind jedoch Verwendungsbeschränkungen in Planung. Die aktuell in der AbwV enthaltene Analysenmethode für perfluorierte Verbindungen beschränkt sich auf 10 Einzelsubstanzen und ist daher nur eingeschränkt anwendbar, um bei der Fülle an möglichen unbekannten Stoffen eine Bewertung der Belastungssituation mit PFAS durchführen zu können.

2 Zielstellung

Ziel des Projekts war es, durch Bestimmung des Summenparameters AOF und ausgewählten einzelnen PFAS einen Überblick über die aktuelle Belastung von industriellem und kommunalem Abwasser mit PFAS zu erhalten. Anhand der Etablierung und Validierung des Summenparameters AOF für industrielles Abwasser sollte zudem die Eignung des Verfahrens zur Festlegung von Anforderungswerten für die AbwV geprüft werden. Schließlich sollten Empfehlungen für die Ermittlung von Anforderungswerten für das Einleiten von Abwasser erarbeitet werden.

Zur Erreichung der Ziele waren folgende Arbeitsschritte vorgesehen:

- ▶ Etablierung der Methode zur Bestimmung des AOF im Labor der BfG und Optimierung hinsichtlich der Untersuchung von industriellen und kommunalen Abwässern;
- ▶ Ermittlung abwasserspezifischer Besonderheiten für die AOF-Bestimmung;
- ▶ Entwicklung einer Methode zur Bestimmung einzelner PFAS per HPLC-MS/MS;
- ▶ Beprobung von Kläranlagen der als PFAS-relevant identifizierten Industriebranchen sowie kommunaler Kläranlagen, Untersuchung der Proben auf AOF und ausgewählte einzelne relevante PFAS;
- ▶ exemplarische Darstellung der aktuellen Abwasserbelastung mit PFAS bzw. fluororganischen Verbindungen;
- ▶ Ableitung von Empfehlungen für die Ermittlung von Anforderungen.

3 Vorbereitung der Messkampagne, Methodenentwicklung und -validierung

3.1 Auftaktworkshop

Da als übergeordnetes Ziel des Projektes die Ableitung von Anforderungswerten steht, sind die Ergebnisse sowohl von Bundes- als auch Landesinteresse. Die Bundesländer haben durch den rechtlichen Vollzug direkten Kontakt zu den Betrieben. Deshalb sollte für die Durchführung des Projektes ihre Unterstützung gewonnen werden.

Am 11. Dezember 2018 fand in Koblenz der Auftaktworkshop „Orientierende Untersuchungen von Per- und polyfluorierten Alkylverbindungen in Branchenabwässern“ statt. Der Workshop wurde gemeinsam von der Bundesanstalt für Gewässerkunde und dem Umweltbundesamt veranstaltet. Vertreter/innen von für den Abwasserbereich zuständigen Landesbehörden, des TZW Karlsruhe, des UBA und der BfG nahmen am Workshop teil.

Ziel des Workshops war die praktische Vorbereitung des Projekts hinsichtlich

- ▶ der Auswahl relevanter Branchen;
- ▶ der Unternehmen, die für eine Kooperation gewonnen werden könnten;
- ▶ der Modalitäten der Kontaktaufnahme mit den Unternehmen;
- ▶ der Probenahmemodalitäten und
- ▶ der Möglichkeit der Überwachungsbehörden, die Probenahmen im Rahmen der amtlichen Überwachung mit durchzuführen bzw. Teilproben fürs Projekt mit abzufüllen.

3.1.1 Auswahl der Branchen

In der ersten Diskussionsrunde wurde diskutiert, welche Branchen für das Einleiten von AOF-haltigem Abwasser relevant sein können. Im Rahmen der Sitzung des Bund-Länder-Arbeitskreises Abwasser (6./7.11.2018) waren bereits Industriebranchen aus mehreren Anhängen der Abwasserverordnung (AbwV) für die Beprobungen vorgeschlagen worden.

Folgende Branchen wurden als relevant erachtet:

- ▶ Anhang 1, Kommunalabwasser – Anlagen mit relevanten Indirekteinleitern und exemplarisch 1-2 Anlagen ohne „Industrieeinfluss“;
- ▶ Anhang 22, Chemische Industrie;
- ▶ Anhang 25, Lederherstellung, Pelzveredelung, Lederfaserstoffherstellung;
- ▶ Anhang 27, Behandlung von Abfällen durch chemische und physikalische Verfahren (CP-Anlagen) sowie Altölaufbereitung – ggf. nach Verfahren differenziert;
- ▶ Anhang 28, Herstellung von Papier, Karton oder Pappe – ggf. differenziert nach Hauptsorten (Verpackung, Grafische Papiere, Hygienepapiere, Papiere und Pappen für technische und spezielle Verwendungszwecke) oder ggf. nach Rohstoffen (Faserstoffe, Altpapier);
- ▶ Anhang 38, Textilherstellung, Textilveredelung;
- ▶ Anhang 40, Metallbearbeitung, Metallverarbeitung – möglichst differenziert in Untergruppen: Hartverchromung, Kunststoffgalvanik, weitere;
- ▶ Anhang 51, Oberirdische Ablagerung von Abfällen – Sickerwasser;
- ▶ Anhang 54, Herstellung von Halbleiterbauelementen;
- ▶ Anhang 55, Wäschereien – Teppiche, Textilien, Berufsbekleidung;

- Anhang 56, Herstellung von Druckformen, Druckerzeugnissen und grafischen Erzeugnissen – keine schwerpunktmäßige Branche (Beschichtung von Walzen mit perfluorierten Verbindungen), ggf. 1-2 Betriebe.

Sowohl Direkt- als auch Indirekteinleiter sollten herangezogen werden. Um die Anonymität der Betriebe zu gewährleisten, werden sie in diesem Bericht gemeinsam betrachtet. Bei der Erarbeitung des Probenahmeprogramms waren die z.T. häufig wechselnden Herstellungsprozesse sowie chargenweiser Anfall von Abwasser zu bedenken und berücksichtigen.

3.1.2 Probenahmemodalitäten

In der zweiten Diskussionsrunde wurden die folgenden Modalitäten der Probenahme diskutiert:

- Möglichkeit der Probenahme im Zusammenhang mit der amtlichen Überwachung der Betriebe;
- Probenahmeart;
- Zahl der Betriebe pro Branche;
- Probenahmeintervall.

In einigen Ländern war die Probenahme durch die Länder im Zusammenhang mit der amtlichen Überwachung grundsätzlich möglich. In einzelnen Ländern wird die Probenahme nicht durch die Behörden selbst durchgeführt, sondern ist an externe Partner vergeben. In diesen Ländern wurde die Probenahme entweder durch die Betriebe selbst oder durch die BfG durchgeführt.

Die AbwV sieht vor, den Summenparameter AOX aus der 2-Stunden-Mischprobe oder der qualifizierten Stichprobe zu bestimmen. Da 2-Stunden-Mischproben nicht in jedem Fall realisierbar waren, wurde als geeignete Probenahmeart für das Projekt die qualifizierte Stichprobe angesehen.

Ursprünglich war eine Beprobung von 4 Anlagen pro Branche/Anhang AbwV und bis zu 6 Probenahmen je Anlage angedacht. Jedoch variieren die amtlichen Probenahmeintervalle zwischen den Ländern und Betrieben, ebenso die Zahl von verfügbaren Betrieben pro Branche. Daher wurde beschlossen, dass die Zahl der Betriebe pro Branche und die Probenahmeintervalle im Rahmen des Projekts an die Verfügbarkeit der entsprechenden Anlagen und die Probenahmeturnusse der amtlichen Überwachung angepasst werden. Hierzu wurde beschlossen, dass die BfG eine Abfrage an die Länder versendet, in der Details zu Probenahmestrategie, Probenahmeintervallen und weiteren Modalitäten der amtlichen Überwachung abgefragt werden. Damit sollten die Probenahmen im Rahmen des Projekts möglichst einheitlich gestaltet werden.

3.1.3 Nachfolgende Aktivitäten

Zur möglichst einheitlichen Planung der Probenahmekampagne wurden die Länder um Informationen zu den Betrieben und zur Organisation der behördlichen Überwachung in ihren Bundesländern gebeten. Von der BfG wurde dazu eine Abfrage an die Länder verschickt. Folgende Fragen wurden darin gestellt:

1. Wie viele und welche PFAS-relevanten Betriebe der genannten Branchen stehen in Ihrem Bundesland zur Verfügung?
2. Wer ist Ihr/e Ansprechpartner/in von jedem der Betriebe?

3. In welchen Betrieben ist eher mit einer kontinuierlichen Emission von PFAS zu rechnen, in welchen eher in Intervallen?
4. In welchen Betrieben gibt es mehrere Herstellungsprozesse, so dass im Abwasser je nach Probenahmezeitpunkt mit unterschiedlichen Substanzen oder unterschiedlichen Konzentrationen zu rechnen ist?
5. Beprobieren Sie die Betriebe selbst oder haben Sie die Probenahme an Externe vergeben?
6. In welchem Intervall werden die Betriebe jeweils im Rahmen der behördlichen Überwachung beprobt?
7. In welchem Rahmen ist eine flexiblere Gestaltung der Probenahmeintervalle möglich?
8. Wo ist eine Beprobung von Ihrer Seite aus nicht möglich und sollte von unserer Seite erfolgen?

Darüber hinaus wurde von einigen Ländern die Information zur Verfügung gestellt, ob die Betriebe Direkt- oder Indirekteinleiter sind.

Basierend auf den Antworten wurden die Betriebe durch das UBA in Abstimmung mit der BfG ausgewählt.

Die Kontaktaufnahme mit den Betrieben erfolgte über die Länderbehörden. Den Ländern wurde ein Unterstützungsschreiben des UBA zur Verfügung gestellt, in dem den Betrieben das Projekt vorgestellt und die Bitte um Unterstützung geäußert wurde (siehe Anhang A.1).

3.2 Etablierung der Summenparametermethode AOF

Zur Bestimmung des AOF kam die von Wagner et al. (2013) entwickelte und im Rahmen der Normung weiterentwickelte Methode auf Basis der CIC nach Anreicherung auf Aktivkohle zum Einsatz. Die Methode wurde im Labor der BfG etabliert, entsprechend den spezifischen Laborbedingungen optimiert und für die Untersuchung von Industrieabwasser validiert. Daraus wurde ein Workflow zur Messung von AOF in Industrieabwasser abgeleitet.

3.2.1 Prinzip der Methode

Die Bestimmung des AOF erfolgt in Anlehnung an DIN 38409-59:2022-10. 100 mL einer Wasserprobe bzw. Testlösung werden auf Aktivkohlesäulen angereichert. Anorganisches Fluorid wird anschließend mittels Nitratlösung von den Säulen gewaschen. Nach Anreicherung wird die Aktivkohle in Keramikscheffchen überführt und in einem Sauerstoffstrom unter Zufuhr von Argon und Wasser bei 950 °C verbrannt. Beim Verbrennen entstandener Fluorwasserstoff wird in einer Phosphatlösung absorbiert und anschließend ionenchromatographisch als Fluorid bestimmt. Phosphat dient als interner Standard, um das durch die Wasserzufuhr veränderte Volumen der Absorptionslösung bei der Berechnung der Fluoridkonzentration zu berücksichtigen.

3.2.2 Optimierung der Methode

Ionenchromatographie

Für die Ionenchromatographie wurde ein „881 Compact IC pro“-System mit „889 IC Sample Center“-Autosampler von Metrohm (Filderstadt) verwendet. Die in der BfG bereits für die AOX-Bestimmung etablierte ionenchromatographische Methode wurde so angepasst, dass folgende Kriterien erfüllt wurden:

- Ausreichend hohe Retentionszeit von Fluorid, so dass keine Koelution mit dem Injektionspeak stattfindet;

- ▶ gute chromatographische Trennung von Fluorid und Acetat als Nachbarpeak;
- ▶ gute chromatographische Trennung von Phosphat (interner Standard) und Sulfit als Nachbarpeak;
- ▶ Laufzeit der Methode nicht länger als 40 min (Länge der Methode orientiert sich an Retentionszeit von Iodid, dem Anion mit der höchsten Retentionszeit).

Dafür wurden verschiedene chromatographische Säulen getestet sowie die Temperatur des Säulenofens und die Methode zur Regeneration des Suppressors variiert. Die finale Methode basiert auf einer Applikation von Metrohm für die CIC. Die ionenchromatographischen Konditionen sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1: Ionenchromatographische Konditionen für die CIC.

Parameter	Wert
Trennsäule	Metrosep A Supp 5 (250/4.0)
Säulenofen	45 °C
Injektionsvolumen	100 µL
Eluent	3,2 mM Na ₂ CO ₃ und 1 mM NaHCO ₃ in Reinstwasser, isokratisch
Fluss	700 µL/min
Laufzeit	40 min
Suppressorlösung	250 mM Phosphorsäure
Umschaltzeiten des Suppressors	0 min, 16 min

Verbrennung

Ausgehend vom Standard-Verbrennungsprogramm des Herstellers wurde für eine schonendere Verbrennung die Verweildauer des Keramikschiffchens auf den vorderen Positionen des Verbrennungsofens erhöht. Zusätzlich wurde die Verbrennungsdauer in der Endposition an die Laufzeit der Chromatographiemethode angepasst. Da die Wiederfindung der Testsubstanzen bei der Verbrennung im akzeptablen Bereich von 90 % - 100 % lag (siehe Abbildung 4 auf S. 35), wurde kein Optimierungsbedarf gesehen. Das finale Verbrennungsprogramm ist in Abbildung 1 dargestellt.

Abbildung 1: Verbrennungsprogramm für die CIC.

Pos. 50	Time [sec.] 45	Pos. 65	Time [sec.] 90	Pos. 85	Time [sec.] 45	Pos. 105	Time [sec.] 35	Pos. 125	Time [sec.] 300
End Time [sec.]		Cool Time [sec.]		Home Time [sec.]		Ar Time [sec.]		O2 Time [sec.]	
600		60		200		30		600	

Die Angaben in der ersten Zeile definieren, wie weit das Keramikschiffchen in das Verbrennungsrohr hinein gefahren wird („Pos.“) und wie viele Sekunden („Time [sec.]“) es auf dieser Position verbleibt, bevor es zur nächsten Position gefahren wird. „End Time“, „Cool Time“ und „Home Time“ definieren, wie lange das Keramikschiffchen nach der Verbrennung am hinteren Ende des Verbrennungsofens, auf einer Position am Anfang des Verbrennungsrohrs nahe dem Probengeber zum Auskühlen bzw. auf der Position, wo das Keramikschiffchen vom Probengeber entnommen wird, verbleibt. „Ar Time“ und „O2 Time“ definieren, wie lange das Keramikschiffchen in der Endposition vom inneren Pyrolyserohr verbleibt und dabei von Argon bzw. Sauerstoff umspült wird.

Anreicherung

Die Anreicherung fand auf einem APU28-Anreicherungs-system (Analytik Jena) statt. Für die CIC wurde ein HF-210-Verbrennungsofen mit ASC-240S-Autosampler und GA-210-Absorptionseinheit von a1-envirosciences (Düsseldorf) verwendet.

Auswahl einer geeigneten Watte

Bei den ersten Messungen wurde zur Fixierung der Aktivkohle in den Säulen sowie zum Abfangen von Partikeln in der vorgeschalteten Säule eine Quarzwatte (a1-envirosciences) verwendet.

Da Quarzwatte häufig mit Flusssäure behandelt wird, konnte nicht ausgeschlossen werden, dass durch deren Verwendung Blindwerte verursacht werden. Analytik Jena bietet daher speziell für die AOF-Bestimmung gefertigte Einwegröhrchen an, in denen laut Aussage des Herstellers Dentalwatte aus Cellulose verwendet wird. Da diese Watte dort nicht separat erhältlich ist, wurde eine entsprechende Watte (Wattekügelchen aus Zellstoff, ø 4,0 mm, 4,0 g, ORBIS Dental Handelsgesellschaft, Münster) bestellt und durch Anreicherung von Reinstwasser auf der Watte (ohne Aktivkohle) auf Blindwerte getestet. Die durch die Watte verursachten Blindwerte lagen bei $<1 \mu\text{g/L}$ ($n=10$).

Auswahl einer geeigneten Aktivkohle

Die zur Bestimmung des AOF verwendete Aktivkohle sollte zwei Bedingungen erfüllen:

1. Geringe AOF-Blindwerte;
2. Möglichst vollständige Anreicherung, gekennzeichnet durch gute Wiederfindungen für eine Auswahl an Modellsubstanzen.

In einer früheren Studie hatten synthetische Kohlen geringere AOF-Blindwerte als natürliche Kohlen (Wagner et al. 2013). Bessere Wiederfindungen lieferte jedoch nach Erfahrungen aus dem DIN-Arbeitskreis „Ionenchromatographische Verfahren“ die Anreicherung von PFAS auf natürlichen Kohlen.

Zur Bestimmung des Blindwerts wurde Reinstwasser auf zwei natürlichen und zwei synthetischen Aktivkohlen angereichert (jeweils fünf Replikate). Die getesteten Kohlen sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2: Für die Anreicherung getestete Aktivkohlen.

Hersteller	Analytik Jena	a1-envirosciences	Blücher ¹	Dr. Felgenträger & Co.
Name	Activated carbon, column method	Aktivkohle, lose für die Säulenmethode	SARATECH® Sphärische Hochleistungs-adsorbenzien	Ujotit AK 200-1200
Artikelnr.	402-880.610	A1TX070SCH	100562	AK200-1200
Herkunft	natürlich	natürlich	synthetisch	synthetisch
Partikelgröße	Ca. 80% 50 – 150 μm	150 – 200 mesh	10 – 700 μm	$d_{10} = 270 \mu\text{m}$ $d_{50} = 360 \mu\text{m}$ $d_{90} = 460 \mu\text{m}$
Dichte	keine Angabe	0,3 g/cm^3	0,25 – 0,8 g/cm^3	0,26 g/cm^3
Spezifische Oberfläche	keine Angabe	1600 m^2/g	600 – 2100 m^2/g	1200 m^2/g
Iodadsorption	>1050 mg/g	1600 mg/g	keine Angabe	keine Angabe
Ascheanteil	keine Angabe	9,0%	0.1%	keine Angabe

Hersteller	Analytik Jena	a1-envirosciences	Blücher ¹	Dr. Felgenträger & Co.
Feuchtigkeitsanteil	keine Angabe	0,3%	< 1%	2,4%

¹ Produkt wird nicht mehr vertrieben, ein Datenblatt zur Charge konnte nicht mehr zur Verfügung gestellt werden. Die Angaben stammen von einem chargen-unspezifischen Datenblatt.

Zur Bestimmung der Wiederfindung wurden sechs per- bzw. polyfluorierte Modellsubstanzen ausgewählt und auf den jeweiligen Aktivkohlen angereichert. Die Modellsubstanzen wurden nach folgenden Kriterien ausgewählt:

- Unterschiedliche Kettenlängen
- Unterschiedliche Polaritäten
- Unterschiedliche funktionelle Gruppen
- Relevanz für die ausgewählten Branchen (Kapitel 3.1.1).

Die Auswahl der Modellsubstanzen nach diesen Gesichtspunkten ist in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3: Auswahl der Testsubstanzen für die Bestimmung der Wiederfindung auf verschiedenen Aktivkohlen

Name	Abkürzung	Funktionelle Gruppe	logD (Chemaxon / ACDlabs)	Anmerkung
Perfluorbutan-sulfonsäure	PFBS	-SO ₃ ⁻	-0,3 / -1,6	Sorbiert zu ca. 100 % an Aktivkohle (Wagner et al. 2013, Willach et al 2016, von Abercron et al. 2019), drittpolarste der im Projekt untersuchten Substanzen
Perfluoroktan-säure	PFOA	-COOH	1,5 / 1,8	Langkettige Carbonsäure, „klassische“ PFAS
8:2-Fluortelomerphosphat-Diester	8:2-diPAP	-PO ₄ ²⁻	9,6 / 7,1	Unpolarste der im Projekt untersuchten Substanzen
Perfluoroktan-sulfonamid	FOSA	-SO ₂ NH ₂	4,5 / 5	Mittlere Polarität der im Projekt untersuchten Substanzen
Ammoniumperfluor(2-Methyl-3-oxahexanoat)	GenX	-COOH, verzweigtes Molekül mit Ethergruppe	0,5	Ersatzsubstanz für PFOS in der Fluorpolymerherstellung (Wang et al. 2013)
6:2-Fluortelomersulfonsäure	6:2-FTS	-C ₂ H ₄ SO ₃ ⁻	1,6	Standard-PFAS in der Galvanik (Willand et al. 2020)

Die Vollständigkeit der Anreicherung wurde durch Zugabe der Testsubstanzen zu einer realen Matrix bestimmt. Da der größte Anteil der beprobten Betriebe Galvanikbetriebe waren, wurde dafür behandeltes Galvanikabwasser verwendet. Zur Bestimmung der Hintergrundbelastung wurden 100 mL der Matrix angereichert und mittels CIC analysiert (n=3). Die Wiederfindung wurde bestimmt, indem zu 120 mL der Matrix 120 µL einer Testsubstanzlösung mit 100 mg F/L gegeben wurden. Pro Substanz wurden dafür jeweils Triplikate angefertigt. Daraus wurden ebenfalls jeweils 100 mL auf den Aktivkohlen angereichert und mittels CIC analysiert.

Zusätzlich wurde die Vollständigkeit der Verbrennung überprüft. Dazu wurden 100 µL der 100 mg F/L-Lösungen, jeweils separat und als Triplikat, direkt in einem Verbrennungsschiffchen auf 50 – 55 mg Aktivkohle gegeben und mittels CIC analysiert.

Kalibriert wurde über Fluoridstandards der Konzentrationen 5 µg/L – 8 mg/L, entsprechend 0,5 µg/L – 800 µg/L in der Anreicherungsvorlage.

Die Blindwerte (Mittelwert ± Standardabweichung) der verschiedenen Kohlen betrugen

- für natürliche Aktivkohle von Analytik Jena: 2,7 µg/L ± 1,8 µg/L (n=5)
- für natürliche Aktivkohle von a1-envirosciences: 1,1 µg/L ± 0,2 µg/L (n=5)
- für synthetische Aktivkohle von Blücher: <0,5 µg/L (n=5)
- für synthetische Aktivkohle „Ujotit“: <0,5 µg/L (n=5).

Werte unterhalb 0,5 µg/L gingen mit dem Wert 0,25 µg/L in die Berechnungen ein.

Die geringeren Blindwerte der synthetischen Aktivkohlen stimmen mit den Beobachtungen von Wagner et al. (2013) überein.

Die Wiederfindungen der sechs Testsubstanzen bei direkter Verbrennung und nach Anreicherung aus der Testmatrix (Galvanikabwasser) und anschließender Verbrennung sind in Abbildung 2 und Abbildung 3 dargestellt.

Abbildung 2: Wiederfindungen der Testsubstanzen in Galvanikabwasser bei Verwendung von zwei natürlichen Aktivkohlen. Säulen und Fehlerbalken stellen Mittelwerte und Standardabweichungen dar (n=3; * Ausnahmen: n=2, Fehlerbalken stellen Minimum und Maximum dar).

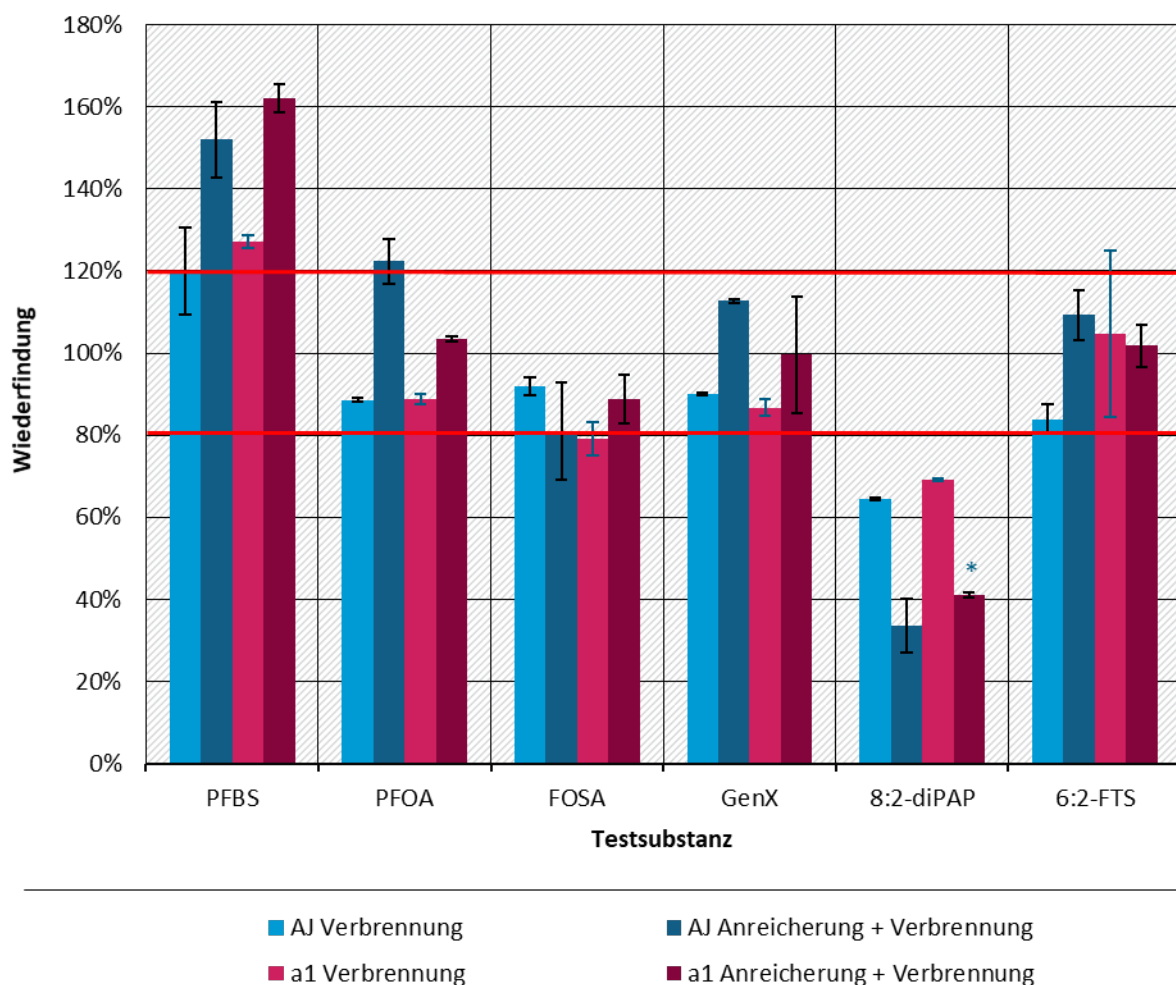
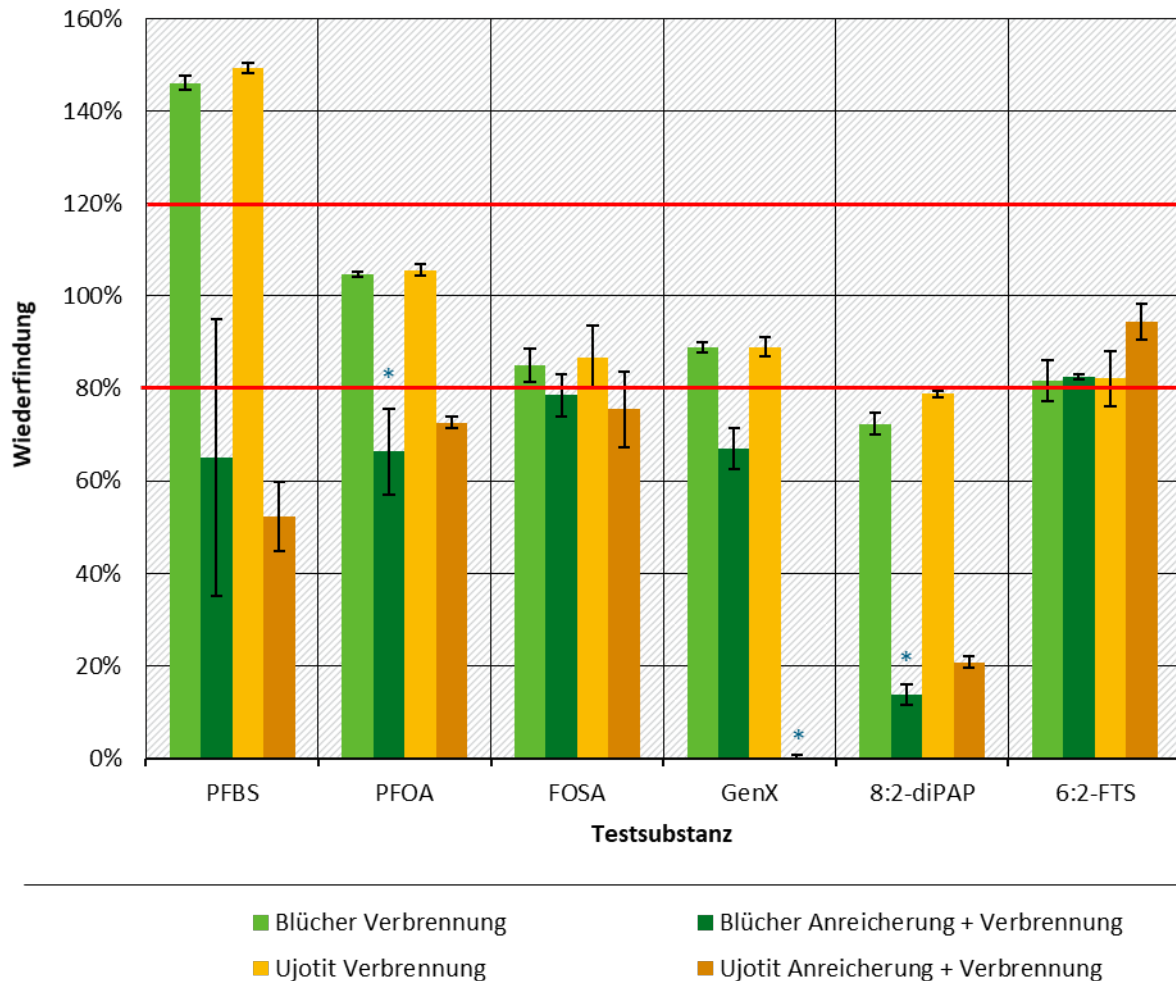


Abbildung 3: Wiederfindungen der Testsubstanzen in Galvanikabwasser bei Verwendung von zwei synthetischen Aktivkohlen. Säulen und Fehlerbalken stellen Mittelwerte und Standardabweichungen dar (n=3; * Ausnahmen: n=2, Fehlerbalken stellen Minima und Maxima dar).

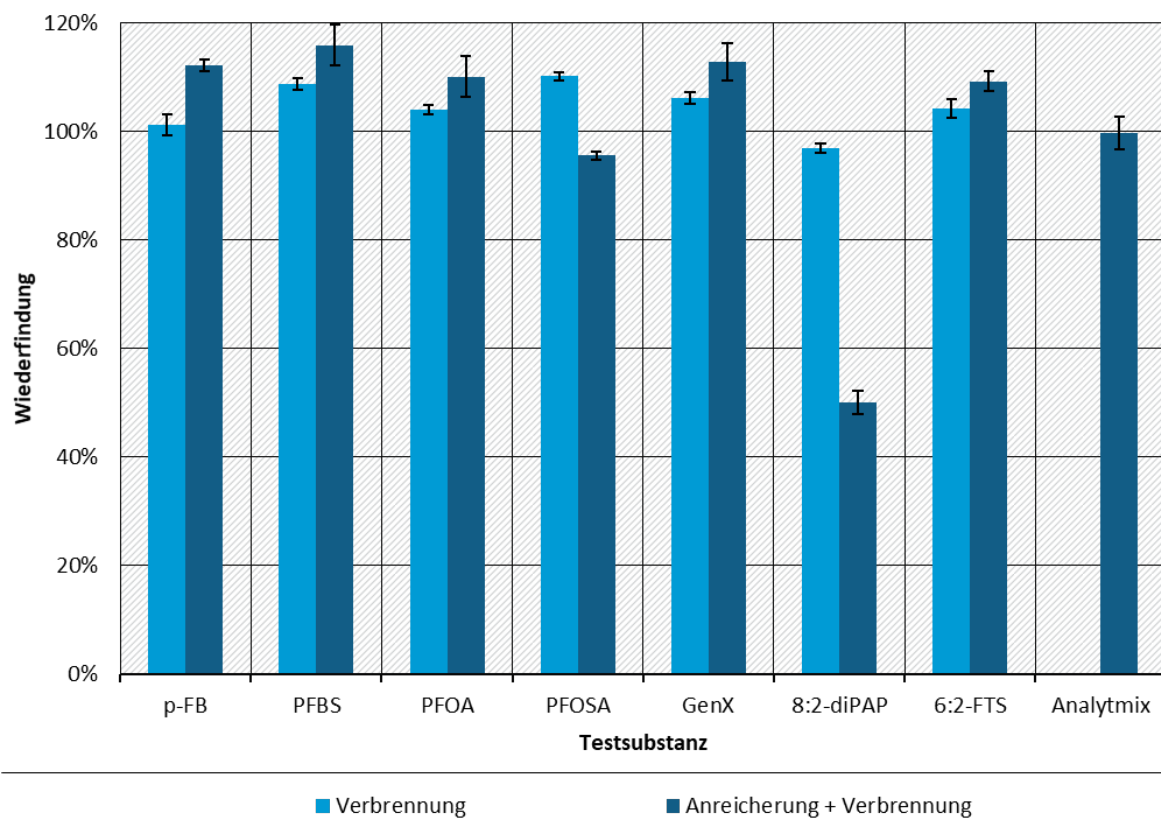


Für die natürlichen Aktivkohlen von Analytik Jena (AJ, in Abbildung 2 blau) und a1-envirosciences (a1, in Abbildung 2 rot) lagen die Wiederfindungen von fast allen Substanzen oberhalb von 80 %, ihre Verbrennung und Anreicherung kann also als vollständig angesehen werden. Nur für PFBS waren die Wiederfindungen leicht erhöht. Dass noch kurzkettigere oder polarere Substanzen durchbrechen, kann nicht ausgeschlossen werden. Ausnahme war 8:2-diPAP, dessen Wiederfindung bei Anreicherung und Verbrennung nur maximal zwei Drittel der Wiederfindung bei der Verbrennung betrug. Aufgrund seiner geringen Polarität könnte eine vollständige Adsorption an die Aktivkohle erwartet werden. Jedoch haben Tests während der Entwicklung der Einzelsubstanzmethode bei Verwendung von HPLC-Vials aus Glas innerhalb weniger Stunden Verluste von 8:2-diPAP gezeigt. Diese Substanz könnte also während der Zeit auf dem Anreicherungstablett an die Glaswände der Anreicherungsgefäße sorbiert sein. Die mehrfache Anreicherung von 8:2-diPAP, z.B. zu Beginn, in der Mitte und am Ende einer Messserie oder die Verwendung von Gefäßen aus Polypropylen (PP) für die Anreicherung könnte darüber Aufschluss geben. Auf den synthetischen Kohlen (Abbildung 3) konnte die Verbrennung der Testsubstanzen ebenfalls als vollständig angesehen werden, jedoch waren die Wiederfindungen der Anreicherung geringer als auf den natürlichen Kohlen.

Trotz höherer Blindwerte als bei der Kohle von a1-envirosciences wurde zugunsten des geringeren Zeitaufwands beschlossen, für alle weiteren Messungen Aktivkohle von Analytik Jena zu verwenden. Beide Hersteller natürlicher Aktivkohlen bieten für die AOF-Bestimmung geeignete fertig gepackte Einweg-Aktivkohleröhrchen an, jedoch sind die Röhrchen mit der Anreicherungsapparatur des jeweils anderen Herstellers nicht kompatibel, so dass die Verwendung der Kohle von a1-envirosciences mit der Anreicherungsapparatur von Analytik Jena, die in der BfG genutzt wird, einen höheren Zeitaufwand bedeuten würde, da die Röhrchen manuell gepackt werden müssten. Basierend auf bisherigen Veröffentlichungen (von Abercron et al. 2019, Bach et al. 2016) wurden in Industrieabwasser AOF-Konzentrationen im Bereich von ca. 2 µg/L bis zu mehreren 100 µg/L erwartet. Daher wurde diese Aktivkohle für die Verwendung im Rahmen des Projekts als geeignet angesehen. Der erwartete Konzentrationsbereich wurde durch die Ergebnisse der Messkampagne (Kapitel 4) bestätigt.

Die z.T. erhöhten Wiederfindungen von PFBS und die geringen Wiederfindungen von 8:2-diPAP der ersten Messung wurden für die ausgewählte Kohle von Analytik Jena überprüft. Dazu wurde die Bestimmung der Wiederfindung bei Verbrennung sowie bei Anreicherung mit anschließender Verbrennung wiederholt. Als weitere Testsubstanz wurde p-Fluorbenzoesäure (p-FB), die in der DIN 38409-59:2022-10 als Referenzsubstanz für vollständige Anreicherung dient, ergänzt. Außerdem wurde aus den ursprünglichen sechs Testsubstanzen ein Analytmix mit gleichen Anteilen organisch gebundenen Fluors aus jeder Substanz erstellt um zu überprüfen, ob sich verschiedene Substanzen in diesem Konzentrationsbereich bei der Anreicherung beeinflussen (Verbrennung ohne vorherige Anreicherung wurde mit dem Mix nicht durchgeführt). Die Ergebnisse sind in Abbildung 4 dargestellt.

Abbildung 4: Wiederfindungen der Testsubstanzen in Galvanikabwasser auf Aktivkohle von Analytik Jena. Säulen und Fehlerbalken stellen Mittelwerte und Standardabweichungen dar (n=3).



Die direkte Verbrennung aller Testsubstanzen (ohne vorherige Anreicherung) kann als vollständig angesehen werden (Wiederfindungen: 90 % - 110 %). Bis auf 8:2-diPAP, welches nur zu 50 % angereichert wurde, lag die Wiederfindung nach Anreicherung und Verbrennung zwischen 85 % und 115 %. Die Wiederfindung des Analytmixes ($100 \% \pm 3 \%$) entsprach dem Mittelwert der einzelnen Wiederfindungen der Testsubstanzen (99 %).

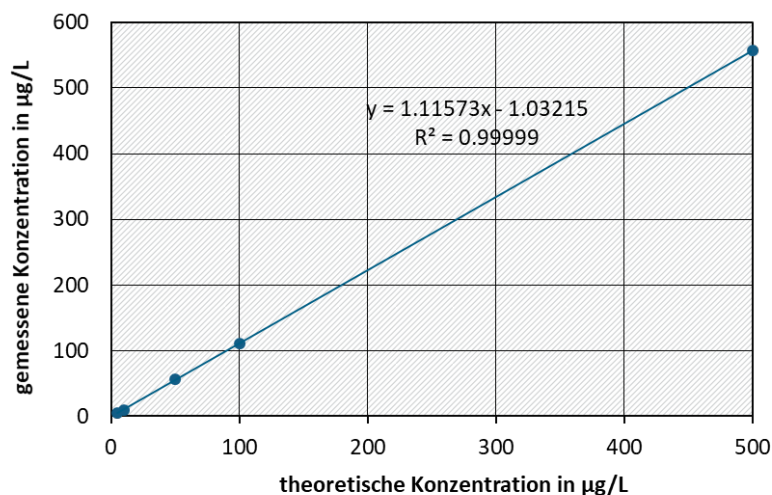
3.2.3 Validierung der Methode und Ergebnisermittlung

Erstprüfung, Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Die DIN 38409-59:2022-10 sieht bei Einführung des Verfahrens im Labor die Durchführung einer „Erstprüfung“ über das Gesamtverfahren mit drei Blindwertproben und mindestens fünf Kontrollstandards vor.

Als Kontrollstandards wurden fünf PFBS-Lösungen in den Konzentrationen 5 µg/L, 10 µg/L, 50 µg/L, 100 µg/L und 500 µg/L hergestellt und mit dem in den vorherigen Schritten ermittelten Setup angereichert, verbrannt und per IC gemessen. Zur Quantifizierung diente eine „externe“ Kalibrierreihe, die aus einer Natriumfluorid-Standardlösung (Certipur, Merck, Darmstadt) erstellt und ohne Verbrennung direkt per IC gemessen wurde. Der Vergleich der Messwerte der PFBS-Kontrollstandards mit den theoretischen Konzentrationen sowie die Gleichung und das Bestimmtheitsmaß der Regressionsgerade sind in Abbildung 5 dargestellt.

Abbildung 5: Erstprüfung des AOF-Verfahrens.



Das Ergebnis der Prüfung ist laut DIN 38409-59:2022-10 akzeptabel, wenn der Korrelationskoeffizient $R \geq 0,99$ ist und die Steigung der Regressionsgerade zwischen 0,9 und 1,1 liegt. Aus dem Bestimmtheitsmaß von 0,99999 berechnet sich der Korrelationskoeffizient von ebenfalls 0,99999, also $> 0,99$. Die erste Bedingung war damit erfüllt. Die Steigung der Regressionsgerade lag mit 1,12 jedoch geringfügig außerhalb des vorgegebenen Bereichs.

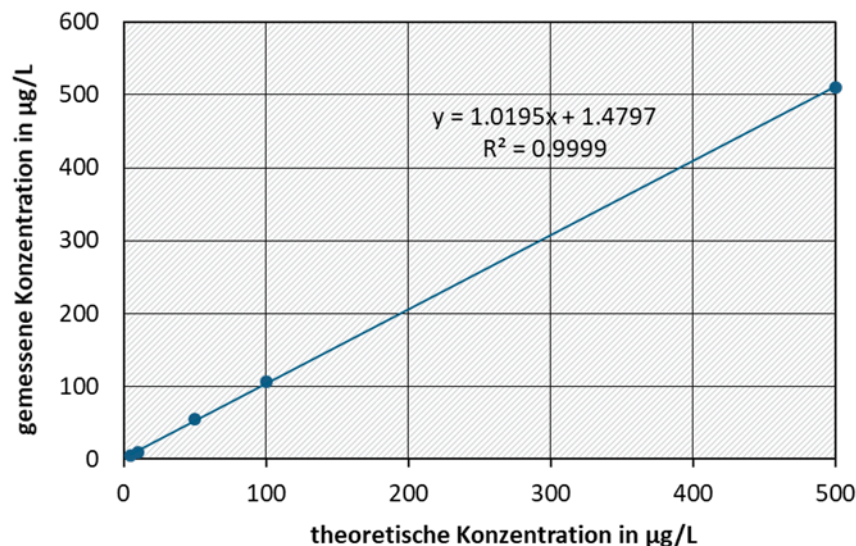
Bereits bei der Bestimmung der Wiederfindungen der Testsubstanzen bei Anreicherung auf der Aktivkohle von Analytik Jena (Abbildung 4 auf S. 35) lagen die Konzentrationen um einen Faktor von ca. 1,1 über den erwarteten Werten. Da die Lösungen der verschiedenen Testsubstanzen unabhängig voneinander hergestellt worden waren, aber einheitlich eine Wiederfindung von 110 % aufwiesen, wurde ein systematischer Fehler vermutet, der diesen Faktor verursacht.

Als eine Ursache für die erhöhte Wiederfindung wurden unterschiedliche Injektionsvolumina identifiziert. Während die Kalibrierlösungen hier über die Injektionsschleife des IC-Autosamplers injiziert wurden, wurde für die Absorptionslösungen nach der Verbrennung die Probenschleife des Verbrennungsofens genutzt. Außerdem werden die Proben durch die Hydropyrolyse verdünnt. Die Verwendung von Phosphat als internem Standard brachte hier keine Abhilfe, da die Peakfläche von Phosphat nicht proportional zur Peakfläche von Fluorid abnahm.

Um diese Effekte zu kompensieren, wurde der Verbrennungsschritt in die Kalibrierung einbezogen. Dafür wurde eine Kalibrierreihe aus p-FB erstellt und auf Aktivkohle verbrannt (im Folgenden „CIC-Kalibrierreihe“). Zusätzlich zur externen Kalibrierung beinhaltete sie die Verbrennung vor der Messung per IC. Mit dieser CIC-Kalibrierreihe wurden die Rohdaten der Erstprüfung erneut ausgewertet. Die auf diese Weise berechneten Messergebnisse der Erstprüfung wurden erneut mit den theoretischen Konzentrationen verglichen (siehe Abbildung 6). Die Steigung der Regressionsgerade betrug 1,02 und lag damit im akzeptablen Bereich. Deshalb wurde im restlichen Verlauf des Projekts abweichend von der DIN 38409-59:2022-10 weiterhin mit p-FB über die CIC kalibriert.

Zusätzlich wurde die Wiederfindung eines 10 µg/L p-FB-Standards mit Phosphat als internen Standard und ohne internen Standard aber unter Verwendung der „Constant Volume“-Funktion für das Absorptionsgefäß verglichen. Beide Varianten lieferten ein akzeptables Ergebnis von $106 \% \pm 3 \%$ bzw. $100 \% \pm 2 \%$ (Mittelwert $\pm$ Standardabweichung, $n = 8$). Nachfolgend wurde deshalb die „Constant Volume“-Funktion verwendet. Phosphat wurde nur noch zugegeben, um eine Sicherheit zu haben, falls die „Constant Volume“-Funktion ausfällt.

Abbildung 6: Wiederholung der Erstprüfung nach Auswertung mit der CIC-Kalibrierreihe aus p-FB.



Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Im Rahmen der Erstprüfung wurden an Stelle von drei Blindwerten zehn Blindwerte analysiert und für die Ermittlung von „Nachweis-“ und „Bestimmungsgrenze unter Berücksichtigung des Blindwerts“ entsprechend DIN 38402-60:2013-12 herangezogen. Es wurde eine Nachweisgrenze von 1,8 µg/L und eine Bestimmungsgrenze von 5,5 µg/L berechnet. Während der Messung der Realproben wurden regelmäßig Blindwerte gemessen und daraus mehrmals

Bestimmungsgrenzen berechnet. Diese lagen zwischen 4,3 und 4,9 µg/L. Für die Bestimmung von AOF in den Realproben wurde daher die Bestimmungsgrenze 5 µg/L verwendet.

Anwendbarkeit der Qualitätskriterien der DIN 38409-59:2022-10 auf kommunales und industrielles Abwasser

Qualitätskriterien und Ergebnisermittlung laut DIN 38409-59:2022-10

Die DIN 38409-59:2022-10 sieht vor, bei der Analyse von Realproben die Vollständigkeit der Adsorption an Aktivkohle zu überprüfen. Dies kann u.a. durch die Anfertigung von zwei unterschiedlichen Verdünnungsstufen geschehen.

Es soll mindestens eine Doppelbestimmung durchgeführt werden, wobei zwei Einzelbestimmungen in unterschiedlichen Verdünnungsstufen auch als Doppelbestimmung akzeptiert werden. Zwischen beiden Einzelergebnissen darf die Spannweite nicht größer als 10 % sein. Falls die AOF-Konzentration geringer als 20 µg/L ist, wird eine Spannweite von 2 µg/L akzeptiert.

Als Ergebnis wird der Mittelwert der Einzelergebnisse innerhalb der akzeptierten Spannweite berechnet. Bei größerer Spannweite zwischen beiden Ergebnissen werden weitere Bestimmungen vorgenommen. Wenn nach sechs bis neun Einzelmessungen keine zwei Ergebnisse innerhalb der akzeptierten Spannweite liegen, gilt die Probe als „nicht auswertbar“.

Präzision der Methode bei der exemplarischen Analyse von Industrie- und kommunalem Abwasser

Um zu überprüfen, ob ein Unterschied von 10% zwischen Verdünnungsstufen erkannt werden kann, wurde zunächst die Präzision der Methode bei Doppelbestimmung von Abwasserproben derselben Verdünnungsstufe überprüft. Dazu wurden die ersten Proben mit dem optimierten Homogenisierungsverfahren (siehe S. 43) bereits in mindestens zwei Verdünnungsstufen analysiert, zusätzlich wurden von jeder Verdünnungsstufe mindestens Duplikate angefertigt. Von den Verdünnungsstufen, in denen beide Einzelwerte oberhalb der Bestimmungsgrenze lagen, wurden die Spannweiten innerhalb der Duplikate berechnet. Proben, von denen Triplikate oder mehr Replikate angefertigt wurden, wurden jeweils als mehrere Duplikate berücksichtigt, indem jeweils zwei der Einzelergebnisse ein Duplikat bildeten. Bei Berücksichtigung aller möglichen Kombinationen von zwei Einzelergebnissen ergaben sich so für eine Dreifachbestimmung drei Duplikate, für eine Vierfachbestimmung sechs Duplikate. Tabelle 4 zeigt die Häufigkeitsverteilung der relativen Spannweiten, sie stammen von 29 Abwasserproben aus 9 Branchen.

Tabelle 4: Spannweiten zwischen den AOF-Messergebnissen von Duplikaten.

Spannweite	Anzahl Duplikate	Anteil an allen Duplikaten	Kumulierter Anteil
≤10 % bzw. ≤ 2 µg/L	96	59 %	59 %
≤ 20 %	22	14 %	73 %
≤ 30 %	13	8 %	81 %
≤ 40 %	7	4 %	85 %
≤ 50 %	6	4 %	89 %
> 50 %	18	11 %	100 %

Lediglich 59 % der Duplikate hatten Spannweiten von ≤10 % bzw. ≤ 2 µg/L. Bei mehr als 80 % der Duplikate betrug die Spannweite jedoch ≤ 30 %. Für die Erfüllung des Projektziels, einen Überblick über die Größenordnung der AOF-Konzentrationen in verschiedenen Industriebranchen auf Basis einer möglichst hohen Probenzahl zu gewinnen und um die hohe

Anzahl Proben, die im Projekt analysiert wurden, handhabbar zu halten, wurde im Rahmen des Projekts die Spannweite $\leq 30\%$ als Kriterium für die Akzeptanz der Ergebnisse angewendet. Die Anwendung dieses Kriteriums bestätigte sich im Laufe der Messkampagne, da für 75 % der Proben ein Ergebnis, das die Qualitätskriterien erfüllte, ermittelt werden konnte (siehe S. 41). Die Messung von Duplikaten pro Verdünnungsstufe wurde aufgrund der erhöhten Variabilität der Ergebnisse bei der Analyse von Industrieabwasser beibehalten.

3.2.4 Anwendung der Methode auf Industrieabwasser

Für die Anwendung der Methode auf die Proben der Messkampagne wurden auf Grundlage der vorhergehenden Kapitel Qualitätskriterien für diese Matrix abgeleitet, die im Folgenden vorgestellt werden. Anschließend werden technische Herausforderungen und analytische Störgrößen bei der AOF-Bestimmung in Industrieabwasser beschrieben.

Qualitätskriterien und Ergebnisermittlung im Rahmen des Projekts

Aus den Qualitätskriterien der DIN 38409-59:2022-10 und der Präzision bei der AOF-Bestimmung in Industrieabwasser (siehe S. 38) wurden die Qualitätskriterien für die AOF-Bestimmung im Rahmen des Projekts abgeleitet, die sich zwischen den im Folgenden vorgestellten Methoden zur Ergebnisermittlung leicht unterscheiden und dort separat genannt sind.

Für die Ergebnisauswahl wurden zwei Methoden miteinander verglichen (siehe Abbildung 7):

In **Methode1** wurden die Anforderungen der DIN 38409-59:2022-10 mit der im vorigen Kapitel abgeleiteten akzeptierten Spanne zwischen Einzelwerten von 30 % und der Messung von Duplikaten verschnitten. Folgende **Qualitätskriterien** mussten erfüllt sein:

- ▶ Es gibt Ergebnisse aus zwei Verdünnungsstufen der Probe, und in jeder Verdünnungsstufe liegt mindestens ein Einzelergebnis vor, dessen Spannweite zu mindestens einem Einzelergebnis aus der anderen Verdünnungsstufe maximal 30 % beträgt.
- ▶ Zwischen den Verdünnungsstufen liegt mindestens der Faktor zwei.

Betrug die Spannweite zwischen den Ergebnissen aus zwei Verdünnungsstufen $>30\%$, wurde eine Doppelbestimmung in einer stärkeren Verdünnungsstufe wiederholt, um Matrixeffekte zu verringern.

Das finale **Ergebnis der Probe** wurde wie folgt ermittelt:

- ▶ Falls es zwei Verdünnungsstufen gibt, deren Einzelergebnisse die Qualitätskriterien erfüllen:
 - Ergebnis = Mittelwert (MW) aller Einzelergebnisse, die innerhalb der Spanne von 30 % liegen;
 - Einordnung in Kategorie „Qualitätskriterien erfüllt“;
- ▶ Falls es keine zwei Verdünnungsstufen gibt, die die Qualitätskriterien erfüllen:
 - Ergebnis = MW aus allen Einzelergebnissen der beiden stärksten Verdünnungsstufen;
 - Einordnung in die Kategorie „Qualitätskriterien nicht erfüllt“;
- ▶ Falls beide Replikate der unverdünnten Proben $<BG$:
 - Ergebnis = $<BG$;
 - Einordnung in Kategorie „ $<BG$ “.

Da eine akzeptierte Spannweite von 30 % ein schwächeres Qualitätskriterium als die in der DIN 38409-59:2022-10 akzeptierte Spannweite von 10% (bzw. 2 µg/L) ist, wurden für **Methode 2** die **Qualitätskriterien** aus Methode 1 erweitert und lauten:

- ▶ Es gibt Ergebnisse aus zwei Verdünnungsstufen der Probe, die jeweils als Doppelbestimmung analysiert wurden; die Verdünnungsstufen unterscheiden sich mindestens um den Faktor zwei.
- ▶ Die Spannweite zwischen beiden Replikaten einer Verdünnungsstufe überschreitet 30 % nicht. (Zweck: Verringerung der Gefahr, dass das finale Ergebnis auf Einzelwerten beruht, die nur zufällig im akzeptierten Rahmen übereinstimmen)
- ▶ Die Spannweite zwischen den Mittelwerten beider Verdünnungsstufen überschreitet 30 % nicht.

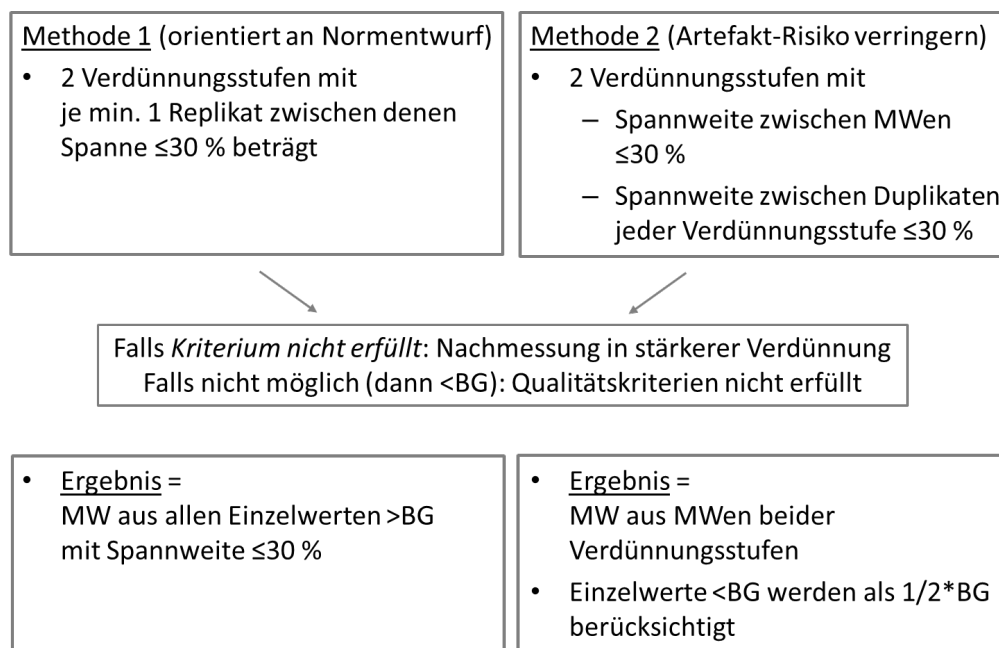
Betrug die Spannweite zwischen Duplikaten >30 %, wurde ein weiteres Duplikat analysiert, bevorzugt in einer stärkeren Verdünnung. War eine stärkere Verdünnung nicht möglich, wurde dieselbe Verdünnungsstufe wiederholt.

Das **finale Ergebnis** wurde wie folgt ermittelt:

- ▶ Falls es zwei Verdünnungsstufen gibt, die die Qualitätskriterien erfüllen:
 - Ergebnis = MW aus den MWen der beiden Verdünnungsstufen (Zweck: Vermeidung der Gewichtung einer Verdünnungsstufe, falls in einer Verdünnungsstufe mehr als zwei Replikate analysiert wurden),
 - Kategorie: „Qualitätskriterien erfüllt“
- ▶ Falls es keine zwei Verdünnungsstufen gibt, die die Qualitätskriterien erfüllen:
 - Ergebnis = MW aus den MWen der beiden stärksten Verdünnungsstufen,
 - Kategorie: „Qualitätskriterien nicht erfüllt“
- ▶ Falls beide Replikate der unverdünnten Proben <BG:
 - Ergebnis = <BG,
 - Einordnung in Kategorie „<BG“.

Einzelergebnisse <BG wurden bei der Berechnung der Mittelwerte als halber Wert der Bestimmungsgrenze der jeweiligen Verdünnungsstufe eingerechnet. Bei der Berechnung der Spannweiten zwischen einem Replikat >BG und einem Replikat <BG wurde für das Replikat <BG der Wert der Bestimmungsgrenze eingesetzt.

Abbildung 7: Schematische Übersicht über die Ergebnisauswahl nach zwei Methoden.



Wenn eine Probe aufgrund geringer Konzentration (d.h. Verdünnungsstufe $1/2$ führt zu Ergebnis „<BG“) nicht auf einen Matrixeffekt überprüft werden konnte, erfüllte sie in beiden Methoden nicht die Qualitätskriterien.

Mit Methode 1 konnte in 75 %, mit Methode 2 in 50 % der Proben, in denen die AOF-Konzentrationen in der Verdünnungsstufe $1/2 > BG$ war, ein Ergebnis ermittelt werden, das die Qualitätskriterien erfüllte. Nach Abschluss der Messungen wurde außerdem verglichen, für welchen Anteil der Proben bei Akzeptanz der Spannweiten von 10 % das Ergebnis die Qualitätskriterien erfüllte. Mit Methode 1 waren dies 62 %, mit Methode 2 28 % der Proben. Mit zusätzlichen Wiederholungsmessungen hätte bei Akzeptanz von 10 % Spannweiten evtl. eine höhere Anzahl Proben die Qualitätskriterien erfüllt.

Die Ergebnisse der Messkampagne (Kapitel 4) wurden mit beiden Methoden und beiden akzeptierten Spannweiten berechnet. Zur Darstellung der Ergebnisse in Kapitel 4 wurde Methode 1 mit einer akzeptierten Spannweite von 30% ausgewählt, da einerseits Methode 1 näher an der DIN 38409-59:2022-10 ist als Methode 2, andererseits aber durch die Spannweite von 30% der höheren Variabilität der Ergebnisse von Industrieabwasserproben Rechnung getragen wird. Zur Vollständigkeit ist die Gegenüberstellung der Ergebnisse beider Methoden und akzeptierten Spannweiten im Anhang A.4 abgebildet.

Technische Herausforderungen

Bei der Anwendung der Methode auf die Proben der Messkampagne zeigte sich, dass die AOF-Bestimmung in Industrieabwasser auch mit technischen Herausforderungen verbunden ist.

Stark partikelhaltige Proben können die Aktivkohlesäulen zusetzen. Dieses Problem trat vor allem bei Messungen von unverdünnten Proben auf. Durch den Druck, der dabei entstand, trat die Probe zwischen dem oberen Ende der Säule und der Kanüle, mit der die Probe auf die Säule gegeben wird, aus und kontaminierte dabei teilweise die übrigen Proben auf dem Probentablett. Das Zusetzen der Säulen konnte bei ausreichender AOF-Konzentration der Proben durch Verdünnen der Proben sowie durch weniger dichtes Packen der Zellulosewatte zum Abfangen der Partikel weitgehend reduziert werden.

Die AOF-Konzentrationen der Abwasserproben erstreckten sich über drei Größenordnungen. Bei stark belasteten Proben kam es ohne ausreichendes Spülen der Anreicherungsapparatur, Ausheizen und Blindwertkontrolle der Keramikschiffchen des Verbrennungsofens zu Verschleppungen. Daher erwies es sich als wichtig, die Proben bei der Anreicherung und Verbrennung in aufsteigender erwarteter Konzentration anzuordnen, nach Ende einer Messserie die komplette Probenstrecke der Anreicherungsapparatur gründlich zu spülen und die Keramikschiffchen des Verbrennungsofens auszuheizen. In regelmäßigen Abständen wurden die Schiffchen auf Blindwerte untersucht.

Um das Risiko für zugesetzte Säulen und Verschleppungen möglichst gering zu halten, wird empfohlen neue unbekannte Proben zunächst in einer stärkeren Verdünnungsstufe zu messen. Bei der Beschaffung eines Geräts sollte darauf geachtet werden, dass auch zwischen den einzelnen Proben alle Oberflächen, die Kontakt mit der Probe haben, automatisch gespült werden.

Exemplarische Untersuchung möglicher Störungen

Die Ergebnisse von 75 % der Proben der Messkampagne erfüllten die in Kapitel 3.2.4 abgeleiteten Qualitätskriterien für Methode 1 mit erlaubter Spannweite von 30 %.

Über die bloße Kennzeichnung der Ergebnisse hinaus wurden einige der Proben, die die Qualitätskriterien nicht erfüllten, auf plausible Erklärungen untersucht.

Allgemein ist eine wichtige Bedingung für eine gute Reproduzierbarkeit von Analysenergebnissen die Homogenität einer Probe. Spezifisch für die AOF-Analytik umfassen bekannte Störungen u.a. DOC, welcher bei zu hoher Konzentration eine unvollständige Anreicherung organischer Halogenverbindungen und verringerte Wiederfindungen verursachen kann (DIN 38409-59:2022-10), und Fluorid, welches bei zu hoher Konzentration im Waschschrift nicht vollständig abgetrennt werden und dadurch Artefakte in der AOF-Konzentration verursachen kann (von Abercron et al. 2019, Wagner et al. 2013, DIN 38409-59:2022-10). Andere Anwender berichteten außerdem von starken Schwankungen der AOF-Ergebnisse in Gegenwart hoher Fluoridkonzentrationen. Während der Normung zeigte sich, dass bei angesäuerten Proben Fluorid im Waschschrift nicht vollständig entfernt wurde. Außerdem hat der pH-Wert Einfluss darauf, wie stark dissoziiert z.B. per- und polyfluorierte Säuren vorliegen, und könnte dadurch die Adsorbierbarkeit dieser Substanzen an die Aktivkohle beeinflussen. Daher könnte auch der pH-Wert die AOF-Bestimmung beeinflussen. Darüber hinaus kann nicht ausgeschlossen werden, dass eine hohe Konzentration an Salzen, erkennbar durch eine hohe elektrische Leitfähigkeit, die Adsorbierbarkeit beeinflusst. Für die genannten Störungen kann angenommen werden, dass ihr Ausmaß u.a. von ihrer Konzentration abhängt und daher durch die Analyse von verschiedenen Verdünnungsstufen erkannt wird (geringere Störung bei stärkerer Verdünnung).

Die Störung durch Fluorid wurde in exemplarischen Aufstockungsversuchen überprüft.

Starke Störungen, die sich durch Verdünnung nicht beheben lassen, müssten sich in einer Nichterfüllung der AOF-Qualitätskriterien äußern. Daher wurde nach Abschluss der Messkampagne überprüft, ob bei hohen Fluorid-, DOC- und Salzkonzentrationen bzw. niedrigem pH-Wert der Proben eine häufigere Nichterfüllung der Qualitätskriterien erkennbar war als bei geringeren Konzentrationen bzw. höheren pH-Werten der Proben.

Homogenität

Die meisten Proben der Messkampagne (Kapitel 4) waren nicht homogen. Sie enthielten Partikel unterschiedlicher Größe und Dichte (nach optischer Beurteilung). Nachdem vier partikelhaltige

Proben filtriert worden waren, betrug die AOF-Konzentration in zwei dieser Proben nur noch ca. 10 % der AOF-Konzentration in der entsprechenden nicht filtrierten Probe, d.h. ca. 90 % des AOF lagen an Partikel gebunden vor. Demnach ist ein gutes Homogenisierungsverfahren wichtig, um in solchen Proben reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Die ersten Proben der Messkampagne wurden durch kurzes kräftiges Schütteln per Hand homogenisiert. Mit dieser Technik war die Spannweite der AOF-Konzentrationen von ca. 56 % der Duplikate (Einzelmessungen einer Verdünnungsstufe) $\leq 10\%$, ca. 72 % der Duplikate hatten Spannweiten $\leq 30\%$ und 21 % der Duplikate hatte Spannweiten von $>50\%$. Für die Messung der folgenden Proben wurden die Proben zunächst für mindestens 30 min auf einem Horizontalschüttler liegend geschüttelt und direkt vor der Abfüllung nochmals per Hand kräftig aufgeschüttelt. Proben mit schnell absinkenden Partikeln wurden während der Abfüllung der Probe mit einem glasummantelten Magnetrührer gerührt. Die Probe wurde mit einer Pipette mit einer ausreichend großen Öffnung abgefüllt, die auch den Transfer von Partikeln ermöglichte. Auf diese Weise konnte der Anteil der Duplikate mit Spannweite $\leq 10\%$ bzw. $\leq 30\%$ auf 59 % bzw. 81 % erhöht werden, der Anteil der Duplikate mit Spannweite $>50\%$ sank auf 11 % (siehe Tabelle 4 auf S. 38). Dieses optimierte Homogenisierungsverfahren wurde für den Rest der Messkampagne beibehalten.

Flüchtige Substanzen, DOC, Fluorid

Exemplarisch wurden sieben Proben, bei denen die Mittelwerte der beiden Verdünnungsstufen um $>30\%$ voneinander abwichen, diese Verdünnungsstufen erneut analysiert und mit p-FB aufgestockt, um zu überprüfen ob eine der beiden Verdünnungsstufen das „richtige“ Ergebnis lieferte (die Wiederfindung wurde bei Werten zwischen 70 % und 130 % als vollständig angesehen). Details zum Kriterium 30 % für die Abweichung sind auf S. 39 beschrieben. Pro Verdünnungsstufe wurden vier Replikate mit einer AOF-Konzentration im Bereich der ersten Messergebnisse aufgestockt. Vier weitere Replikate wurden nicht aufgestockt, um Wiederfindungen zu bestimmen.

Bei zwei der Proben lagen in dieser „Wiederholungsmessung“ die Spannweiten zwischen den Duplikaten einer Verdünnungsstufe und die Spannweiten zwischen den Mittelwerten beider Verdünnungsstufen unterhalb von 30 %, also im akzeptablen Bereich. Außerdem lagen die Wiederfindungen beider Verdünnungsstufen zwischen 90 % und 120 % und galten damit als vollständig. Die gemessenen Konzentrationen waren jedoch meist geringer als bei der ersten Messung. Da zwischen beiden Messungen jeweils mehrere Wochen lagen, ist nicht auszuschließen, dass während der Lagerung oder beim erneuten Homogenisieren flüchtige Substanzen und/oder Transformationsprodukte wie z.B. Fluortelomeralkohole entwichen sind. Außerdem ist nicht auszuschließen, dass Sorption an die Gefäßwände stattgefunden hat. Die zunächst höheren Spannweiten in diesen Proben könnten dadurch erklärt werden, dass bei der ersten Messung noch das ursprüngliche Homogenisierungsverfahren angewendet wurde.

Bei einer Probe mit hoher DOC-Konzentration (7300 mg/L) war erwartungsgemäß das AOF-Ergebnis der 1/5- Verdünnung höher als das der 1/2-Verdünnung. In keiner der beiden Verdünnungsstufen lag die Wiederfindung im Bereich von 70 % - 130 %, die Anreicherung war also auch in der 1/5-Verdünnung nicht vollständig, aber die höhere Wiederfindung der 1/5-Verdünnung (32 % gegenüber 16 % bei der 1/2-Verdünnung) entspricht den Erwartungen.

Bei einer Probe mit der Fluoridkonzentration 25 mg/L war das AOF-Ergebnis der 1/2,4-Verdünnung höher als das Ergebnis der 1/5-Verdünnung, zusätzlich schwankten die Einzelergebnisse der 1/2,4-Verdünnung stark (Spannweite 112 %, Standardabweichung 56 %). Beide Beobachtungen decken sich mit den erwarteten Effekten hoher Fluoridkonzentrationen.

Die Wiederfindungen waren bei beiden Verdünnungsstufen vollständig, was dadurch erklärt werden kann, dass das Fluorid die Vollständigkeit der Anreicherung nicht beeinträchtigt hat.

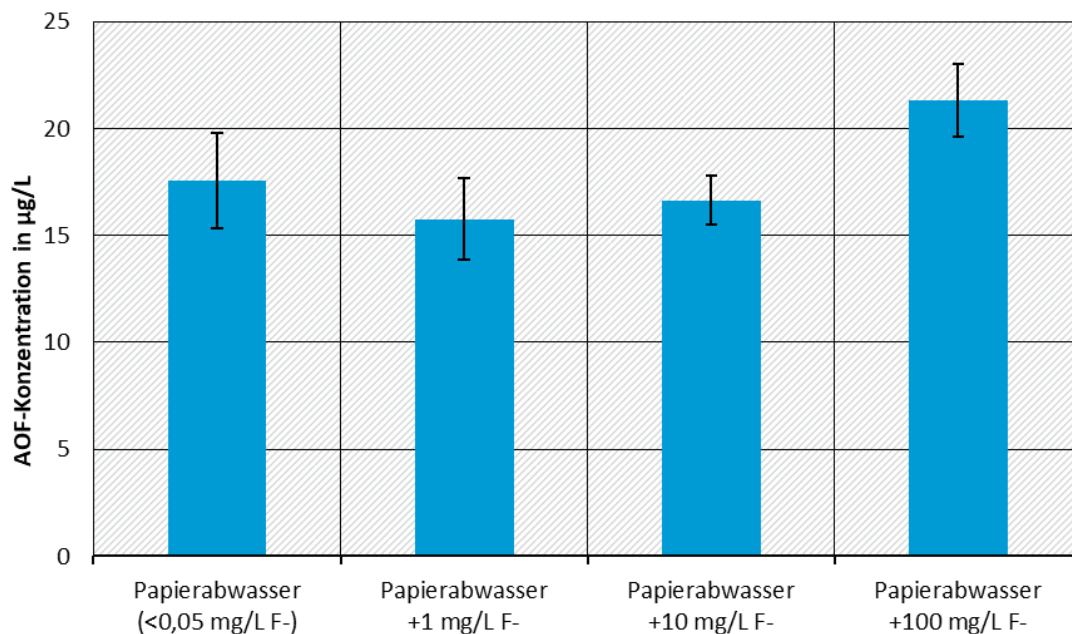
Bei drei weiteren Proben ließen sich die Spannweiten und Wiederfindungen nicht allein durch hohe Fluorid- oder DOC-Konzentrationen erklären.

Ab welcher Fluoridkonzentration Artefakte in der AOF-Konzentration beobachtet werden können, kann je nach Laborbedingungen (z.B. Eigenschaften der Aktivkohle oder kontaminierte Laborluft) variieren (DIN 38409-59:2022-10). Deshalb wurde zusätzlich in drei exemplarischen Matrices (Papierabwasser, Reinstwasser, kommunales Abwasser) Fluorid aufgestockt, um zu untersuchen bis zu welcher Konzentration Fluorid im Labor der BfG durch den Waschschrift vollständig von der Aktivkohle gewaschen wird.

Ein bereits vorhandenes Abwasser aus der Papierindustrie mit einer Grundbelastung von $<0,1$ mg/L Fluorid wurde wegen seines hohen Schwebstoffgehalts mit Reinstwasser 1/2 verdünnt. Je drei Aliquote wurden vor der Anreicherung mit 1 mg/L, 10 mg/L und 100 mg/L anorganischem Fluorid dotiert, drei weitere Aliquote wurden ohne Zusatz von anorganischem Fluorid angereichert. Nach der Anreicherung wurde die Aktivkohle mit 25 mL einer 10 mM Nitratlösung gewaschen. Zusätzlich wurden drei Blindwertproben erstellt, indem Reinstwasser auf die gleiche Weise angereichert, gewaschen und verbrannt wurde.

Die gemessenen AOF-Konzentrationen sind in Abbildung 8 dargestellt.

Abbildung 8: Gemessene AOF-Konzentrationen im Abwasser eines Indirekteinleiters aus der Papierindustrie ohne und mit Zusatz von 1 mg/L, 10 mg/L und 100 mg/L anorganischem Fluorid. Säulen und Fehlerbalken stellen Mittelwerte und Standardabweichungen dar (n = 4).



Bis zu einem Zusatz von 10 mg/L anorganischem Fluorid konnte in dieser Matrix keine signifikante Beeinflussung der AOF-Konzentration durch nicht vollständig ausgewaschenes anorganisches Fluorid festgestellt werden. Bei Zusatz von 100 mg/L wurde eine leicht erhöhte AOF-Konzentration gemessen (21 µg/L gegenüber 18 µg/L), die sich unter der Annahme einer Normalverteilung mit einem t-Test signifikant von der Konzentration in der nicht aufgestockten

Probe unterschied ($p < 0,05$). In dieser Matrix lag die Konzentration, ab der anorganisches Fluorid im Waschschrift nicht mehr vollständig ausgewaschen wird, also zwischen 10 mg/L und 100 mg/L.

Das CIC-Labor der BfG hat am Validierungsringversuch für die DIN 38409-59:2022-10 teilgenommen. Im Rahmen des Ringversuchs wurden u.a. zwei kommunale Abwasserproben analysiert, die sich nach Aussage der Ringversuchsleitung nur darin unterschieden, dass einer von beiden Fluorid zugesetzt worden war.

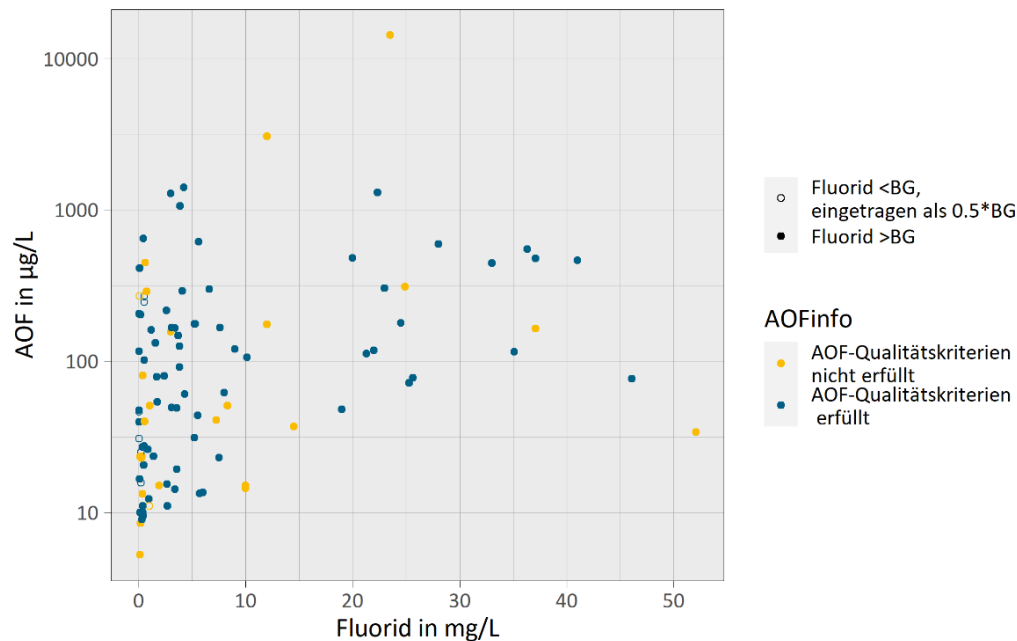
Die Proben wurden unverdünnt und 1/2-verdünnt, jeweils als Triplikat, analysiert. In der Probe mit zugesetztem Fluorid wurde unverdünnt eine Fluorid-Konzentration von 20 mg/L ermittelt, in der Probe ohne Fluorid-Zusatz von 0,1 mg/L. Um den entsprechenden Fluoridbeitrag zum AOF in Reinstwasser zu ermitteln, wurden vier Standards von 20 mg/L Fluorid in Reinstwasser angereichert und auf AOF analysiert. Die AOF-Ergebnisse betrugen $0,7 \pm 0,1 \mu\text{g/L}$ (Mittelwert $\pm$ Standardabweichung) und lagen damit im Bereich der Blindwerte. In Reinstwasser war der Beitrag von bis zu 20 mg/L Fluorid zum AOF im Labor der BfG, zumindest zum Zeitpunkt des Ringversuchs, also vernachlässigbar.

In der kommunalen Abwasserprobe war hingegen ein Einfluss des zugesetzten Fluorids auf das AOF-Messergebnis zu beobachten: in der Probe mit Fluoridzusatz war das AOF-Ergebnis für die unverdünnte Probe $130 \pm 31 \%$, für die 1/2-verdünnte Probe $77 \pm 38 \%$ höher als in der Probe ohne Fluoridzusatz. Bei einer Wiederholungsmessung der Probe mit Fluoridzusatz war das AOF-Ergebnis ca. $45 \pm 12 \%$ (unverdünnt) bzw. $26 \pm 11 \%$ (1/2-verdünnt) höher als in der Probe ohne Fluoridzusatz. Die Abweichungen zwischen der ersten und der Wiederholungsbestimmung stimmen mit den oben genannten Erfahrungen von anderen Anwendern überein, die von stark schwankenden Ergebnissen bei Proben mit hohen Fluoridkonzentrationen berichteten.

Auch die Ergebnisse der Aufstockungsversuche mit Fluorid deuten darauf hin, dass die Störung durch Fluorid noch von weiteren Eigenschaften der Probenmatrix abhängt.

Für eine Einschätzung, ob Fluorid, DOC, elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert die AOF-Bestimmung systematisch so stark stören, dass sie nicht durch Verdünnung der Proben kompensiert werden können, wurden die AOF-Ergebnisse der Proben der Messkampagne gegen die Ergebnisse dieser Parameter aufgetragen. Dabei wurden die Proben, deren AOF-Ergebnisse die Qualitätskriterien erfüllten (Kompensation durch Verdünnung möglich) bzw. nicht erfüllten (Kompensation durch Verdünnung nicht möglich), farblich unterschieden, wie Abbildung 9 am Beispiel für Fluorid zeigt. Nur Proben, deren AOF-Konzentrationen in den beiden geringsten Verdünnungsstufen $>BG$ waren, wurden berücksichtigt.

Abbildung 9: AOF-Konzentrationen aufgetragen gegen die Fluorid-Konzentrationen der Proben der Messkampagne, farbig danach unterschieden, ob die Qualitätskriterien für die AOF-Bestimmung erfüllt wurden.



Der Anteil der Proben, der die Qualitätskriterien der AOF-Bestimmung nicht erfüllte, war bei höheren Fluorid-Konzentrationen nicht auffällig höher als bei geringeren Fluorid-Konzentrationen. Auch wenn eine Störung in Einzelproben möglich ist, war eine systematische starke Beeinflussung der AOF-Ergebnisse allein durch hohe Fluoridkonzentrationen daher in diesem Datensatz nicht erkennbar. Auch für DOC, pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit als Einzelparameter war keine solche Störung erkennbar.

Interessanterweise gab es trotzdem keine Proben mit hohen Fluorid- und geringen AOF-Ergebnissen. Bei separater Betrachtung der Verdünnungsstufen der Einzelergebnisse der Proben mit hohen Fluoridkonzentrationen hatten nicht grundsätzlich die stärker verdünnten Replikate geringere AOF-Ergebnisse als die weniger stark verdünnten. Daher wird der Grund für dieses Phänomen nicht in einem direkten Einfluss der Fluoridkonzentration vermutet, sondern eher angenommen, dass diese Proben entweder tatsächlich eher hohe AOF-Konzentrationen hatten oder dass weitere Parameter einen möglichen Effekt von Fluorid auf das AOF-Ergebnis beeinflussen.

Die Messung der Realproben bestätigt damit, dass hohe Fluorid-, DOC- oder Salzkonzentrationen bzw. geringe pH-Werte allein nicht unbedingt zu einer Störung der AOF-Bestimmung führen. Ein komplexerer Zusammenhang zwischen mehreren dieser Größen kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Weiterer Untersuchungsbedarf

Die Ergebnisse dieses Kapitels weisen darauf hin, dass zumindest in einzelnen Fällen das AOF-Messergebnis nicht nur durch konstante Matrixeffekte der bekannten Störgrößen Fluorid und DOC beeinflusst werden kann. Zukünftig sind weitergehende systematische Studien notwendig, um u.a. auch den Einfluss weiterer Parameter wie pH-Wert oder elektrische Leitfähigkeit, des Zusammenspiels mehrerer dieser Parameter sowie der Stabilität der Proben (z.B. durch Abbau und Verflüchtigung von fluorierten Substanzen oder die Veränderung des DOC) und ihrer

Homogenität (z.B. Einfluss der Partikel und der Zusammensetzung und Konzentration oberflächenaktiver fluorierter Substanzen) näher zu untersuchen.

Um eine Beeinflussung der Richtigkeit bei der AOF-Bestimmung ausschließen zu können, wurden in der vorliegenden Studie entsprechend der DIN 38409-59:2022-10 wie in Kapitel 3.2.4 beschrieben pro Probe mindestens zwei Verdünnungsstufen analysiert. Durch Unterschiede zwischen den Ergebnissen beider Verdünnungsstufen kann das Vorliegen von Matrixeffekten erkannt werden. Bei Proben mit ausreichend hoher Konzentration konnten Matrixeffekte mit zunehmender Verdünnung i.d.R. kompensiert werden. Ein Ergebnis wurde akzeptiert, wenn bei zwei Verdünnungsstufen jeweils mindestens ein Replikat eine Spannweite von $\leq 30\%$ zu einem Replikat aus der anderen Verdünnungsstufe hatte. Als Ergebnis wurde der Mittelwert berechnet.

3.2.5 Workflow zur Messung von AOF in Industrieabwasser

Aus den Ergebnissen der Kapitel 3.2.2 bis 3.2.4 wurde in Anlehnung an die DIN 38409-59:2022-10 ein Workflow abgeleitet, der in den folgenden Unterkapiteln beschrieben ist und für die Messkampagne (Kapitel 4) angewendet wurde.

Probenverdünnung und Replikate

- ▶ Doppelbestimmung unverdünnte Probe oder einer Verdünnung, die sich in bisherigen Proben des Betriebs als geeignet erwiesen hat;
- ▶ Doppelbestimmung weitere Verdünnung;
- ▶ bei Bedarf und zeitlicher Machbarkeit zusätzliche Verdünnung oder Aufstockung.

Die üblicherweise analysierten Verdünnungsstufen waren: unverdünnt, 1/2, 1/5, 1/10 und 1/20. In einzelnen Fällen wurden auch die Verdünnungsstufen 1/2,4, 1/4, 1/15, 1/30, 1/40 und 1/80 analysiert.

Zur Überprüfung des Systems wurden pro Analysenserie zwei Blindwerte mit Reinstwasser statt Abwasserprobe und zwei p-FB-Standards mit der AOF-Konzentration 10 µg/L vorbereitet. Zu je 120 mL der Blindwerte, Standards und Proben wurden je 600 µL einer 2 M Natriumnitrat-Stammlösung gegeben.

Anreicherung

Anreicherung auf Triplexsäule, bestehend aus hintereinandergeschaltet:

- ▶ Einer leeren Glashülse eines Einwegröhrchens (Analytik Jena) gefüllt mit Zellstoff-Wattekügelchen (ORBIS Dental Handelsgesellschaft);
- ▶ Zwei Einwegröhrchen für die AOF-Bestimmung (Analytik Jena) bzw. selbst mit Aktivkohle (Analytik Jena) befüllten leeren Glashülsen von Einwegröhrchen (je nach Verfügbarkeit);

Waschen mit 25 mL einer 10 mM Natriumnitrat-Lösung.

Verbrennung

Das Verbrennungsprogramm ist in Abbildung 1 auf S. 30 dargestellt.

Ionenchromatographie

Die Konditionen für die Ionenchromatographie sind in Tabelle 1 auf S. 30 genannt.

Die Auswertung erfolgte abweichend von DIN 38409-59:2022-10 über die CIC-Kalibrierreihe aus p-FB.

Ergebnisermittlung

Die Ergebnisse wurden nach Methode 1 ermittelt, zwischen zwei Verdünnungsstufen wurde eine Spannweite von 30 % akzeptiert. Gleichzeitig wurde beobachtet, wo sich Ergebnisse deutlich von Methode 2 unterscheiden, um zu erkennen, wenn ein Ergebnis nur zufällig die Qualitätskriterien erfüllte.

3.3 Entwicklung der Einzelsubstanzmethode

Für Proben mit hohen AOF-Konzentrationen sollte ermittelt werden, welchen Anteil bestimmte Einzelsubstanzen am gesamten AOF haben. Dafür wurde eine HPLC-MS/MS-Methode zur Bestimmung einzelner PFAS entwickelt. Ziel war es, die zehn in der DIN 38407-42:2011-03 enthaltenen perfluorierten Carbon- und Sulfonsäuren bestimmen zu können. Darüber hinaus sollten weitere PFAS in der Methode enthalten sein, die für die ausgewählten Branchen (Kapitel 3.1.1) relevant sind. Die Methodenentwicklung erfolgte in Zusammenarbeit mit einer Masterarbeit der RWTH Aachen, die an der BfG durchgeführt wurde (Becker 2021).

3.3.1 Identifizierung relevanter PFAS

Als relevant für das Abwasser der ausgewählten Branchen wurden, basierend auf Informationen aus dem Workshop und nach Literaturrecherche, folgende Substanzen angesehen:

1. PFAS, die in diesen Branchen verwendet werden sowie
2. deren Transformationsprodukte, die
3. jeweils in Kläranlagenabläufen oder im Oberflächenwasser flussabwärts von Kläranlagen und Industriebetrieben nachgewiesen wurden oder aufgrund ihrer Polarität dort erwartet werden können.

Aufgrund der Vielzahl von über 4000 PFAS, die sich auf dem Markt befinden und zu einem großen Teil nur den Herstellern bekannt sind, ist es schwierig, Informationen über den Einsatz konkreter Substanzen in speziellen Branchen zu erhalten. Einige Hinweise auf die Verwendung von PFAS (Blepp et al. 2016, Buck et al. 2011, D'eon et al. 2009, Gebbink et al. 2013, Gobelius et al. 2018, Hamid et al. 2018, Herzke et al. 2012, Huset et al. 2011, KEMI 2015, Kotthoff et al. 2015, Robel et al. 2017, Trier et al. 2011, Trier et al. 2017, UBA 2021, Wang et al. 2013, Zabaleta et al. 2016) und zu ihren Transformationsprodukten (Dasu et al. 2012, Dinglasan et al. 2004, Lee & Mabury 2014, Liu et al. 2010, Wang et al. 2011) sind jedoch in der Literatur vorhanden. Folgende Substanzen wurden als relevant identifiziert und ließen sich per HPLC-MS reproduzierbar quantifizieren:

- ▶ **Perfluorcarbonsäuren (PFCA)**, Kettenlängen C4-C10: PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA;
außerdem HPFHpA (7H-Dodecafluorheptansäure)
- ▶ **Perfluorsulfonsäuren (PFSA)**, Kettenlängen C4-C10: PFBS, PFPeS, PFHxS, PFHpS, PFOS, PFNS, PFDS
- ▶ **Fluortelomercarbonsäuren (FTCA)**: 3:3-, 4:3-, 5:3-FTCA
- ▶ **Fluortelomersulfonsäuren (FTS)**: 4:2-, 6:2-, 8:2-FTS
- ▶ **Perfluoroktansulfonamidacetate**: FOSAA, N-MeFOSAA, N-EtFOSAA
- ▶ **Fluortelomerphosphorsäureester (PAPs)**: 6:2-, 8:2-diPAP
- ▶ **Per-/polyfluorierte Carbonsäuren mit Ethergruppe(n)**: GenX, ADONA.

3.3.2 Optimierung der MS-Parameter und Entwicklung der HPLC-Methode

Optimierung der MS-Parameter

Die Detektion der Einzelsubstanzen erfolgte an einem Triple Quad 6500+ Massenspektrometer von Sciex (Darmstadt). Es wurde eine ESI-Ionenquelle im negativen Modus verwendet.

Zur Optimierung der MS-Parameter wurden Lösungen der Substanzen im Konzentrationsbereich von 100 µg/L bis 10 mg/L per Spritzenpumpe in die Ionenquelle injiziert. Im Q1-Modus wurde die Anwesenheit der Molekülmassen (Q1) im ersten Quadrupol überprüft. Die Fragmentmassen (Q3), die durch Kollision mit Stickstoff im zweiten Quadrupol erzeugt wurden, wurden im MS2-Modus ermittelt. Die Parameter „Collision Energy“ (CE), „Declustering Potential“ (DP) und „Cell Exit Potential“ (CEX) wurden im MRM-Modus durch Variieren des jeweiligen Parameters für eine möglichst sensitive Detektion optimiert (Becker 2021).

Jeder Analyt wurde anhand von zwei Massenübergängen (Q1-Q3-Paaren) bestimmt. Der Übergang, der die höchste Intensität lieferte (Endung „a“ in Tabelle 10), wurde zur Quantifizierung, der Übergang mit der zweithöchsten Intensität (Endung „b“) zur Bestätigung genutzt. Ausnahme waren die Substanzen PFBA und PFPeA, für die jeweils nur ein detektierbares Fragment erzeugt wurde. Zur Quantifizierung wurden isotoopenmarkierte interne Standards eingesetzt. Für Analyten, für die keine substanzspezifischen isotoopenmarkierten Standards erhältlich waren, wurden diejenigen von Analyten mit ähnlicher funktioneller Gruppe und Retentionszeit auf ihre Eignung getestet. Die optimierten und für die Detektion der Analyten und internen Standards verwendeten Parameter sind in Tabelle 10 im Anhang A.2.1 aufgelistet. Die Zuordnung der internen Standards zu den Analyten kann ebenfalls Tabelle 10 entnommen werden.

Entwicklung der HPLC-Methode

Die chromatographische Trennung der Einzelsubstanzen erfolgte an einem 1260 Infinity HPLC-System von Agilent.

Ziel war es, eine chromatographische Methode zu entwickeln, die möglichst viele der in Kapitel 3.3.1 ausgewählten Substanzen unter Bildung symmetrischer Peaks chromatographisch trennt. Darüber hinaus sollten auch die HPLC-Bedingungen zu einer möglichst hohen Empfindlichkeit der HPLC-MS/MS-Methode beitragen.

In Anlehnung an die DIN 38407-42:2011-03 und Methoden aus der wissenschaftlichen Literatur (Ahrens et al. 2009, Coggan et al. 2019) wurden verschiedene chromatographische Säulen und Laufmittel auf ihre Eignung, möglichst viele der ausgewählten Substanzen unter Bildung symmetrischer Peaks chromatographisch zu trennen, getestet (Becker 2021). Außerdem wurde darauf geachtet, dass für eine möglichst hohe Empfindlichkeit das Signal/Rausch-Verhältnis der Peaks möglichst hoch ist.

Details zur Methodenentwicklung sind in Anhang A.2.2 beschrieben. Für die finale Methode wurde die Probe (bzw. der Standard) in Vials aus PP abgefüllt. 10 % Methanol wurden zugegeben, um die Analyten über drei Tage, während der sie auf dem Autosampler stehen, stabil in Lösung zu halten. Die Kenngrößen der chromatographischen Methode können Tabelle 5 und der Gradient Tabelle 6 entnommen werden.

Tabelle 5: Konditionen der HPLC-Methode (Becker 2021).

Parameter	Wert
Trennsäule	Zorbax EclipsePlus Rapid Resolution C18 (3,5 µm, 100 mm x 4,6 mm) (Agilent)
Vorsäule	SecurityGuard™ cartridges for C18 HPLC columns (4 mm x 2,0 mm) (Phenomenex)
Thermostat Autosampler	20 °C
Säulenofentemperatur	40 °C
Laufmittel A	5 mM Ammoniumacetat in Reinstwasser
Laufmittel B	Methanol
Fluss	400 µL/min
Injektionsvolumen	100 µL

Tabelle 6: Gradient der HPLC-Methode (Becker 2021).

Zeit / min	Anteil Laufmittel A	Anteil Laufmittel B
0	95 %	5 %
1	95 %	5 %
2	40 %	60 %
10	0 %	100 %
15	0 %	100 %
15.1	95 %	5 %
22	95 %	5 %

3.3.3 Validierung der Methode

Messbereich

Für die Analyten, die mit 10 % Methanol im Probenvial bestimmt wurden, wurde der Messbereich aus Kalibrierreihen mit 16 Punkten im Bereich von 1 ng/L – 20 µg/L ermittelt. Pro Analyt (außer PFBA und PFPeA) wurden zwei Massenübergänge gemessen (siehe Kapitel 3.3.2). Als Messbereich galt der Konzentrationsbereich der Kalibrierreihe, in dem die Kalibrierpunkte des ersten Übergangs (Endung „a“ in Tabelle 10) mit 80 % – 120 % Richtigkeit mit der linearen Kalibrierfunktion übereinstimmten. Für das untere Ende des Messbereichs galt zudem, dass für den ersten Übergang ein Peak mit mindestens der zehnfachen und für den zweiten Übergang (Endung „b“ in Tabelle 10) ein Peak mit mindestens der dreifachen Intensität des Rauschens auftreten musste. Für einige Analyten gab es mehrere Kalibrierbereiche. Hier galt als Messbereich der gesamte Konzentrationsbereich aller Kalibrierbereiche. Die Messbereiche der Analyten sind in Tabelle 7 aufgelistet.

Tabelle 7: Messbereiche der Analyten in Standards.

Analyt	Messbereich von / ng/L	Messbereich bis / ng/L	Analyt	Messbereich von / ng/L	Messbereich bis / ng/L
PFBA	10	20000	3:3-FTCA	50	1000
PFPeA	3	15000	4:3-FTCA	5	500
PFHxA	30	20000	5:3-FTCA	3	300
PFHpA	5	7000	4:2-FTS	1	500
HPFHpA	30	15000	6:2-FTS	5	3000
PFOA	3	5000	8:2-FTS	3	1000
PFNA	3	7000	FOSAA	3	1000
PFDA	5	5000	N-MeFOSAA	5	5000
PFBS	5	20000	N-EtFOSAA	3	7000
PFPeS	3	5000	6:2-diPAP	30	3000
PFHxS	10	3000	8:2-diPAP	3	3000
PFHpS	3	1000	GenX	3	700
PFOS	10	10000	ADONA	1	300
PFNS	50	7000			
PFDS	10	3000			

Bestimmungsgrenzen in Matrix

Für die Bestimmungsgrenzen in Matrix galt wie für das untere Ende des Messbereichs das Kriterium, dass das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis, in diesem Fall in der Matrix, für den ersten Übergang eines Analyten mindestens 10 und für den zweiten mindestens 3 beträgt. Da auch innerhalb einer Branche die Betriebe unterschiedliche Prozesse anwenden, unterscheidet sich auch ihre Abwassermatrix. Diese verschiedenen Matrices hatten unterschiedlich stark ausgeprägte Effekte auf die Ionisierbarkeit der Analyten und damit die Höhe des Messsignals, auf die Intensität des Rauschens und auf Störsignale. Durch diese Effekte wurde die Unterscheidung eines Peaks vom Hintergrund unterschiedlich stark erschwert. Für die Proben aus jedem Betrieb hätten daher separate Bestimmungsgrenzen ermittelt werden müssen.

Im Rahmen des Projekts diente die Bestimmung der Einzelsubstanzen dazu zu überprüfen, welche Substanzen einen bedeutenden Anteil am Summenparameter AOF hatten. Die Bestimmungsgrenze des AOF lag im Labor der BfG bei 5 µg/L. Eine im Vergleich zum Messbereich der Einzelsubstanzen relativ hohe Bestimmungsgrenze genügte also, um die Identität des AOF anhand der Einzelsubstanzenanalytik ausreichend empfindlich zu untersuchen. Da bei der Überprüfung der Richtigkeit (siehe unten) der 100 ng/L-Standard in den meisten Proben die Kriterien für die Bestimmungsgrenze erfüllte, wurden die Bestimmungsgrenzen für die Einzelsubstanzen einheitlich auf 100 ng/L festgelegt. Die Gültigkeit der Bestimmungsgrenze wurde für jede Messserie überprüft und für einzelne Betriebe und Analyten nach oben korrigiert.

Richtigkeit

Die Richtigkeit der Methode wurde anhand der relativen Wiederfindungen der Analyten in Probenmatrix ermittelt. Dazu wurde ein Aliquot einer Probe jedes Betriebs mit einem Analytmix um 100 ng/L aufgestockt, ein weiteres Aliquot derselben Probe wurde um 1000 ng/L aufgestockt. Ein drittes Aliquot wurde nicht aufgestockt, um die Hintergrundkonzentration in der Probe zu ermitteln. Die relative Wiederfindung ergab sich aus der Differenz der Ergebnisse der aufgestockten und der nicht aufgestockten Probe, dividiert durch die aufgestockte Konzentration.

In Abbildung 10 und Abbildung 11 sind die relativen Wiederfindungen für die beiden Aufstockungen zusammengefasst. Dabei wurden Proben, deren Hintergrundkonzentration höher als die aufgestockte Konzentration waren, nicht berücksichtigt. Für die meisten Analyten verblieben 26 bis 41 Proben, für die die Wiederfindung von 100 ng/L bestimmt wurde und 29 bis 41 Proben, für die die Wiederfindung von 1000 ng/L bestimmt wurde.

Abbildung 10: Wiederfindungen von 100 ng/L eines Analytmixes in Abwasserproben aus verschiedenen Branchen (n = 26 – 41, Ausnahmen PFBA (n = 9) und PFPeA (n = 13)).

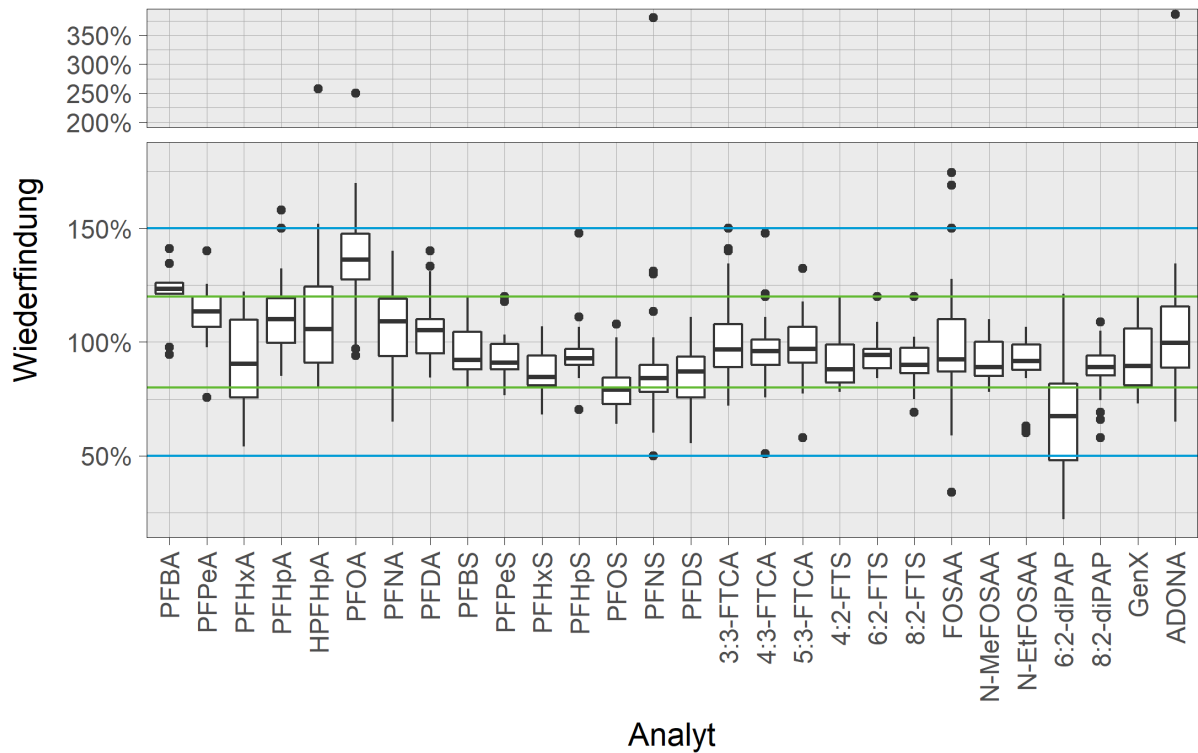
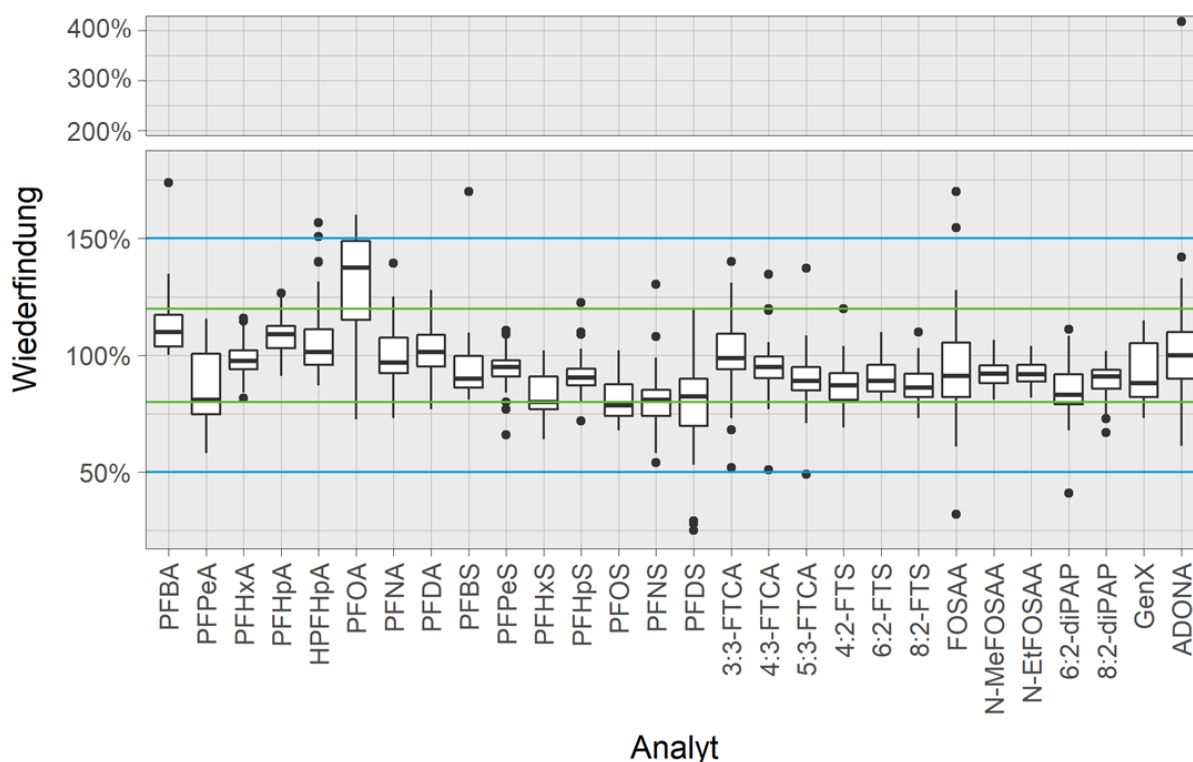


Abbildung 11: Wiederfindungen von 1000 ng/L eines Analytmixes in Abwasserproben aus verschiedenen Branchen (n = 29 – 41, Ausnahme: PFBA (n = 16)).



Die Mediane der Wiederfindungen lagen mit vier (100 ng/L) bzw. zwei (1000 ng/L) Ausnahmen zwischen 80 % und 120 %. Die Minima und Maxima lagen größtenteils zwischen 50 % und 150 %. Nur ca. 1 % der Wiederfindungen betrug >150 % oder <50 %; sie stammten knapp zur Hälfte von Proben aus Abfallbehandlungsbetrieben, ca. ein Fünftel stammte von Proben aus Metall be- oder -verarbeitenden Betrieben und der übrige Anteil von Proben aus den Branchen Papier, Leder, Halbleiterbauelemente, chemische Industrie, kommunales Abwasser und oberirdische Abfalllagerung. Alle Wiederfindungen >200 % stammten aus Abfallbehandlungsbetrieben, betrafen aber nicht die für diese Branche mengenmäßig relevanten Substanzen (PFBS, 6:2-FTS, PFOS, PFBA, PFPeA; siehe Kapitel 4.3). Da

1. die Wiederfindung bei HPLC-MS/MS-Methoden häufig im Bereich von 80 % - 120 % liegt,
2. teilweise Hintergrundkonzentrationen subtrahiert wurden und
3. nicht für alle Analyten substanzspezifische interne Standards vorlagen (betrifft HPFHpA, PFPeS, PFHpS, PFNS, 3:3-, 4:3-, 5:3-FTCA, FOSAA, ADONA),

wurde die Richtigkeit der Methode für Abwasserproben als akzeptabel angesehen.

3.4 Bestimmung der Begleitparameter

Neben AOF und einzelnen PFAS wurden die Begleitparameter Fluorid, DOC, pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit in den Proben der Messkampagne bestimmt. Die jeweilige Vorgehensweise ist in den folgenden Unterkapiteln beschrieben.

3.4.1 Fluorid

Für die ionenchromatographische Bestimmung von Fluorid wurde ein „940 Professional IC Vario“-System mit „889 IC Sample Center“-Autosampler von Metrohm (Filderstadt) verwendet. Die ionenchromatographischen Konditionen sind in Tabelle 8 genannt. Diese Methode war

geeignet, um Fluorid, Acetat, Formiat und andere Anionen mit ähnlicher Retentionszeit voneinander zu trennen. Um eine Überladung der Säule durch Chlorid, Sulfat und Nitrat zu vermeiden, wurden die Proben nach Bedarf verdünnt. Die Bestimmungsgrenze für unverdünnte Proben betrug 0,004 mg/L.

Tabelle 8: Ionenchromatographische Konditionen für die Fluoridbestimmung.

Parameter	Wert
Trennsäule	Metrosep A Supp 7 (250/4.0)
Säulenofen	50 °C
Injektionsvolumen	50 µL
Eluent	3,6 mM Na ₂ CO ₃ in Reinstwasser, isokratisch
Fluss	700 µL/min
Laufzeit	50 min
Suppressorlösung	250 mM Phosphorsäure

3.4.2 DOC

DOC wurde aus der gesamten bzw. filtrierten (0,45 µm, regenerierte Cellulose, C. Roth, Karlsruhe) Probe mittels thermisch-katalytischer Oxidation mit nachgeschalteter nichtdispersiver Infrarot-Detektion an einem Dimatoc 2000 TOC-Messgerät bei einem Arbeitsdruck von 4 bar, einem Durchfluss von 8 QNL/h und einer Ofentemperatur von 850 °C bestimmt.

3.4.3 Elektrische Leitfähigkeit, pH-Wert

Die Parameter elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert wurden von den probenehmenden Institutionen vor Ort gemessen und mit dem Probenahmeprotokoll an die BfG übermittelt.

3.5 Messkampagne

Für die Messkampagne wurde eine an die Analyten, die Matrix und die Bedingungen vor Ort bei den Betrieben und ggf. den Probenehmern angepasste Probenahmestrategie entwickelt.

Zur einheitlichen und vollständigen Dokumentation der Messkampagne wurden Protokollvordrucke erstellt.

3.5.1 Wahl eines geeigneten Materials für die Probengefäße

In der Literatur werden für die Probenahme und Lagerung von PFAS Gefäße aus Glas, Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE) genannt (Becker et al. 2010, Coggan et al. 2019, DIN 38407-42:2011-03, DIN 38409-59:2022-10, Loi et al. 2013).

In einem Vorversuch wurden neun PFCAs, fünf PFASs, sieben FTOHs, sechs FTCAs, drei FTSs, drei FOSAs, vier PAPs, 5:2-Fluortelomerketon und GenX über mehrere Monate in Glas- und PP-Flaschen gelagert. Bei anschließender Messung waren sowohl für die Einzelsubstanzkonzentrationen als auch für den Summenparameter AOF keine deutlichen Unterschiede zwischen beiden Flaschenmaterialien erkennbar. Bei der Entwicklung der HPLC-Methode erwiesen sich Vials aus PP als geeigneter um die Analyten stabil in Lösung zu halten. Daher wurden praktische Aspekte in die Entscheidung für das endgültig genutzte Flaschenmaterial einbezogen. Da der Transport von Proben in PP-Flaschen sicherer ist als in Glasflaschen, wurden die Proben in PP-Flaschen genommen.

3.5.2 Probenahmemodalitäten

Nach der Auswahl der Betriebe (siehe Kapitel 3.1.3) wurden diese zunächst durch das UBA über die Behörden der Länder zur Zustimmung kontaktiert und anschließend durch die BfG zur weiteren Absprache der Details. In einer Abfrage an die Länder wurden Details zu Probenahmestrategie, Probenahmeintervallen und weiteren Modalitäten der amtlichen Überwachung ermittelt, um die Probenahmen im Rahmen des Projekts möglichst einheitlich gestalten zu können (siehe Kapitel 3.1.2).

In den meisten Betrieben wurden die Proben als Teilprobe der amtlichen Probenahme oder als zusätzliche Probe an den üblichen Terminen durch die behördlichen Probenehmer abgefüllt. Wo eine Probenahme durch die Behörden nicht möglich war, erfolgte diese durch vom Land beauftragte Dritte, durch die BfG oder durch die Betriebe selbst. Folgende Vorgehensweise wurde den probenehmenden Institutionen auf Grundlage der Befragung als größte Schnittmenge der unterschiedlichen Vorgehensweisen auf einem Merkblatt zur Probenahme vorgeschlagen:

- ▶ Qualifizierte Stichprobe, bestehend aus 5 Teilproben von je ca. 300 mL, die jeweils im Abstand von 3 – 4 Minuten entnommen werden;
- ▶ Homogenisierung durch Rühren mit Rührstab oder -paddel oder durch Schwenken;
- ▶ Abfüllung in 1L-PP-Flasche (randvoll);
- ▶ Filtrieren von 15 mL der übrigen Probe in Zentrifugenröhrchen;
- ▶ Verwendung von Schöpf- und Homogenisierungsgefäßen aus Glas, PP oder PE, Vermeidung von Probenahmematerial mit Bauteilen aus fluorhaltigem Material;
- ▶ Vor-Ort-Messung von Temperatur, pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit.

Das notwendige Probenahmematerial (Flaschen, Spritzen, Filter, Kühlelemente, Kühlboxen) wurde von der BfG zur Verfügung gestellt und mit dem Merkblatt sowie einem Protokoll zum Eintragen der tatsächlichen Vorgehensweise bei der Probenahme an die probenehmenden Institutionen versendet. Die Abholung der Proben per Transportunternehmen wurde in Absprache mit den probenehmenden Institutionen durch die BfG organisiert.

3.5.3 Umsetzung der Messkampagne

Aufgrund teilweise unterschiedlicher Vorgaben in den Ländern zur genauen Vorgehensweise bzw. unterschiedlicher Möglichkeiten zusätzlicher Probenahmen mit abweichender Vorgehensweise variierte die genaue Vorgehensweise der Probenahme in den einzelnen Betrieben. Unterschiede bestanden bei

- ▶ Anzahl und Volumen der Teilproben der qualifizierten Stichprobe: Da die Probe häufig eine Teilprobe der amtlichen Probe war, wurden in einigen Betrieben mehr als 5 Teilproben genommen oder die Teilproben hatten ein größeres Volumen als 300 mL.
- ▶ Homogenisierungsverfahren: Homogenisiert wurde bei einigen Betrieben mit einem Magnetrührer. Da die Rührstäbe mit Teflon beschichtet sind, wurden parallel Blindwertproben mit Reinstwasser hergestellt. Es wurden jedoch keine Blindwerte oberhalb der Bestimmungsgrenzen nachgewiesen.

- Probenart: In einigen Betrieben wurde, je nach Bedingungen vor Ort und Kapazitäten der probenehmenden Institutionen, an Stelle der qualifizierten Stichprobe eine Stichprobe oder eine mengen-proportionale 2-Stunden-Mischprobe genommen.

Bei der Probenahme wurden pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit bestimmt. Die genaue Vorgehensweise bei der Probenahme sowie die Werte der bestimmten Begleitparameter wurden in die Protokollvordrucke eingetragen. Die Proben wurden gekühlt zur BfG transportiert. Hier wurden die Proben bis zur Analyse bei ca. 4 °C gelagert.

Insgesamt wurden 204 Proben aus 42 Betrieben bzw. Anlagen genommen, die sich wie in Tabelle 9 aufgelistet auf die Industriebranchen verteilen.

Tabelle 9: Verteilung der analysierten Proben auf Industriebranchen und Betriebe.

Branche, Anhang der AbwV	Anzahl Betriebe	Anzahl Proben
Häusliches und kommunales Abwasser (Anhang 1)	7	39
Chemische Industrie (Anhang 22)	5	24
Lederherstellung, Pelzveredlung, Lederfaserstoffherstellung (Anhang 25)	1	6
Behandlung von Abfällen durch chemische und physikalische Verfahren (CP-Anlagen) sowie Altölaufarbeitung (Anhang 27)	6	23
Herstellung von Papier, Karton oder Pappe (Anhang 28)	5	27
Textilherstellung, Textilveredlung (Anhang 38)	2	11
Metallbearbeitung, Metallverarbeitung (Anhang 40)	10	51
Oberirdische Ablagerung von Abfällen (Anhang 51)	3	14
Herstellung von Halbleiterbauelementen (Anhang 54)	2	4
Herstellung von Druckformen, Druckerzeugnissen und grafischen Erzeugnissen (Anhang 56)	1	5

4 Ergebnisse der Messkampagne

In den folgenden Unterkapiteln sind die AOF- und Einzelsubstanzergebnisse branchenweise nach Betrieb aufgeschlüsselt dargestellt. Über die Ergebnisse hinaus gehende genannte Informationen zu den Betrieben stammen entweder von den zuständigen Behörden oder von den Betrieben selbst.

Pro Branche sind zunächst die mit Methode 1 und einer akzeptierten Spannweite von $\leq 30\%$ zwischen den Einzelwerten ermittelten AOF-Ergebnisse dargestellt. Je nach Verdünnungsstufe, in der die Proben analysiert wurden, ergaben sich unterschiedliche Bestimmungsgrenzen. Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse, die mit Methode 1 und Methode 2 sowie jeweils akzeptierten Spannweiten von 30% und 10% ermittelt wurden, befinden sich im Anhang A.4. Die Verteilungen und Größenordnungen unterschieden sich zwischen den Methoden und akzeptierten Spannweiten nicht grundlegend.

In einem weiteren Diagramm sind die Ergebnisse der Einzelsubstanzen als Fluorkonzentrationen angegeben. Die Einzelsubstanzen wurden in 180 der 205 Proben bestimmt. Durch die Umrechnung in Fluorkonzentrationen ergaben sich aus der Bestimmungsgrenze von 100 ng/L pro Substanz auch unterschiedliche Bestimmungsgrenzen für die Fluorkonzentrationen der einzelnen Substanzen (zwischen 52 ng/L und 82 ng/L). In den Proben einiger Betriebe lagen die Bestimmungsgrenzen einzelner PFAS höher und wurden in den Diagrammen entsprechend berücksichtigt. Bei der Bestimmung der diPAPs traten in vielen der Abwasserproben starke Matrixeffekte auf, die sich in deutlich verringerten Peakflächen der internen Standards sowie in nicht reproduzierbaren Ergebnissen für diese Proben äußerten. Deshalb wurden die diPAPs nur in den Proben ausgewertet, in denen die Peakfläche des internen Standards mindestens 20% von der Peakfläche in einer Standardlösung betrug.

Für die Proben, in denen die AOF-Konzentration $>BG$ war und für die Einzelsubstanz-Ergebnisse $>BG$ vorlagen, wurde der Anteil der Einzelsubstanzen an der AOF-Konzentration berechnet und in einem dritten Diagramm abgebildet. Dafür wurden die Fluorkonzentrationen der Einzelsubstanzen mit Konzentrationen $>BG$ pro Probe aufsummiert und durch die AOF-Konzentration der Probe dividiert. Für die Datenpunkte wurde dieselbe Darstellungsweise wie für die AOF-Ergebnisse gewählt.

Die Ergebnisse der Begleitparameter sind im Anhang A.3 dargestellt.

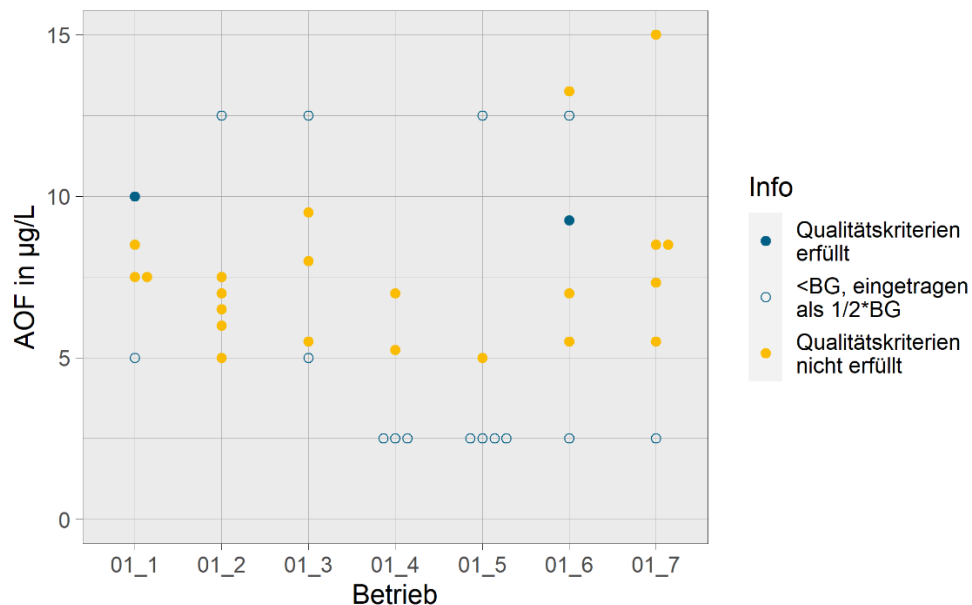
4.1 Häusliches und kommunales Abwasser (Anhang 1 der Abwasserverordnung)

Ursprünglich war vorgesehen sowohl kommunale Kläranlagen mit als auch ohne „Industrieeinfluss“ zu beproben (siehe Kapitel 3.1.1) um zu überprüfen, ob und wie sich Indirekteinleiter auf die AOF- bzw. PFAS-Konzentrationen in den Abläufen der kommunalen Kläranlagen auswirken. Den zur Teilnahme bereiten und final ausgewählten kommunalen Kläranlagen waren jedoch keine relevanten Indirekteinleiter bekannt.

In den kommunalen Abwasserproben betrugen die AOF-Konzentrationen zwischen $<5\text{ }\mu\text{g/L}$ und $15\text{ }\mu\text{g/L}$ (Abbildung 12). Diese Konzentrationen entsprechen denen, die in einer früheren Studie in deutschen Kläranlagen verschiedener Größenklassen ermittelt wurden ($<2\text{ }\mu\text{g/L}$ – $8,5\text{ }\mu\text{g/L}$, von Abercron et al. 2019). Es gab nur zwei Proben mit AOF-Konzentrationen $>BG$, deren Ergebnisse die Qualitätskriterien erfüllten. Die hohe Anzahl an Proben, deren Ergebnisse die Qualitätskriterien nicht erfüllten, ergab sich vorwiegend daraus, dass die AOF-Konzentrationen in den meisten Proben geringer als $10\text{ }\mu\text{g/L}$ waren und damit geringer als die Bestimmungsgrenze der Verdünnungsstufe $1/2$. Daher konnte das Ergebnis der jeweils

unverdünnt analysierten Probe nicht durch eine zweite Verdünnungsstufe verifiziert werden. Nur die Ergebnisse der beiden Proben mit den Konzentrationen 15 µg/L und 13 µg/L aus den Betrieben 01_6 und 01_7 erfüllten die Qualitätskriterien nicht, weil die Replikate der Verdünnungsstufe 1/2 um mehr als 30 % von den Replikaten der unverdünnten Probe abwichen.

Abbildung 12: AOF-Konzentrationen in Proben von kommunalem Abwasser.



Die Konzentrationen der meisten analysierten Einzelsubstanzen lagen unter den Bestimmungsgrenzen (Abbildung 13). In Proben aus einer Kläranlage wurden 6:2-FTS und PFHxA in Fluorkonzentrationen von bis zu 1600 ng/L bzw. 180 ng/L nachgewiesen. Diese Ergebnisse könnten auf einen Indirekteinleiter hinweisen. In Proben aus mehreren Kläranlagen wurde PFBA in Fluorkonzentrationen bis zu 190 ng/L nachgewiesen. In anderen Studien zu PFAS in kommunalen Kläranlagenabläufen verschiedener Staaten waren PFCAs die PFAS, die in den höchsten Konzentrationen nachgewiesen wurden, gefolgt von PFSAAs (Coggan et al. 2019, Eriksson et al. 2017, Gobelius et al. 2018, Janousek et al. 2019). FTSs gehörten zu den Vorläufersubstanzen mit den höchsten Konzentrationen. Die Summe aller untersuchten PFAS lag jedoch in diesen Studien bei maximal ca. 100 ng/L, der Konzentration, die in diesem Projekt als Bestimmungsgrenze für die einzelnen PFAS angewendet wurde. Dies unterstützt die Vermutung, dass zumindest 6:2-FTS, möglicherweise auch PFHxA und PFBA aus Indirekteinleitern stammen könnten.

Abbildung 13: Fluorkonzentrationen der einzelnen PFAS in kommunalen Abwasserproben.

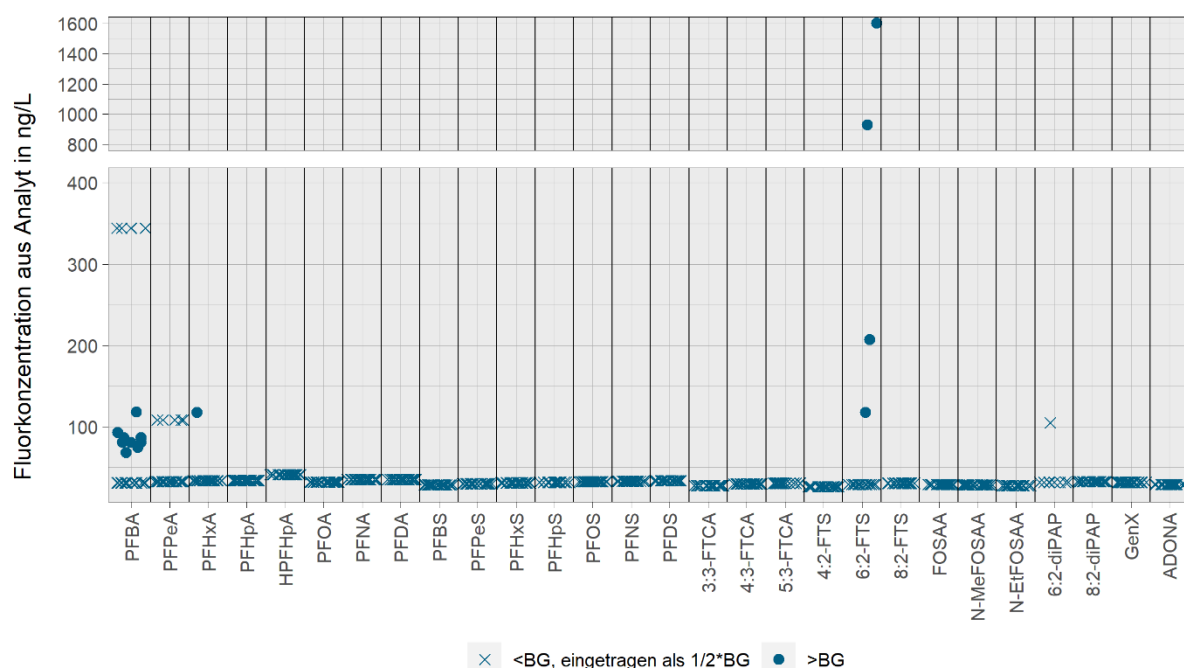
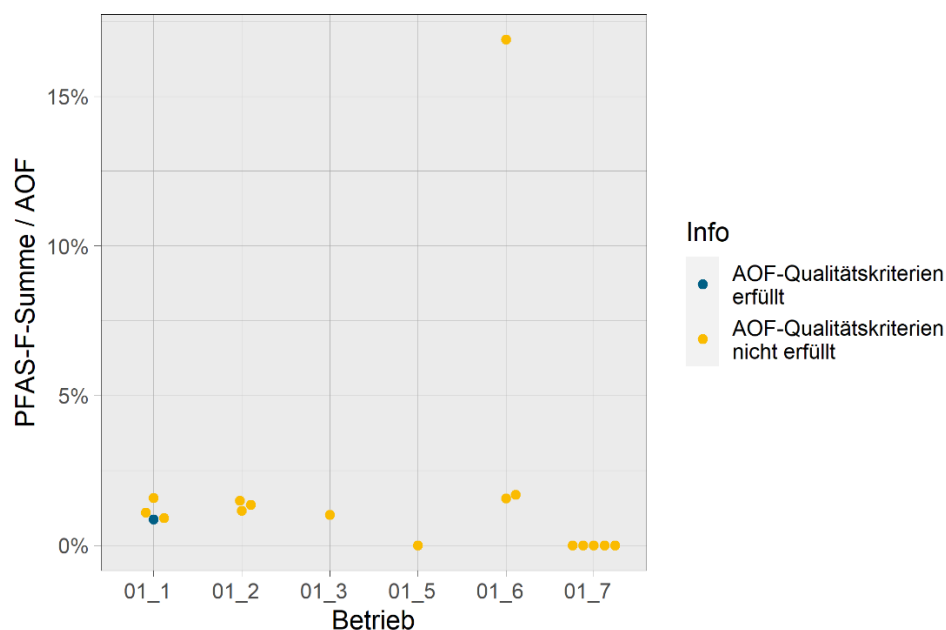


Abbildung 14: Anteil der Fluorkonzentrationen der einzelnen PFAS an der AOF-Konzentration in kommunalen Abwasserproben.



Der Anteil der untersuchten Einzelsubstanzen an der AOF-Konzentration betrug in einer Probe 17 %, in den übrigen Proben jeweils weniger als 2 % (Abbildung 14). Die nachgewiesenen Einzelsubstanzen erklärten also in den Proben mit AOF-Konzentration >BG nur einen kleinen Anteil der AOF-Konzentration.

4.2 Chemische Industrie (Anhang 22)

In Proben aus fünf chemischen Industriebetrieben lagen die AOF-Konzentrationen abgesehen von einer Probe (1100 µg/L) im Bereich von <5 µg/L bis 500 µg/L (Abbildung 15).

Erwartungsgemäß waren die AOF-Konzentrationen in den verschiedenen Betrieben dieser vielseitigen Branche unterschiedlich hoch und hingen vermutlich stark von den produzierten oder eingesetzten Chemikalien ab. Außerdem variierten die Ergebnisse zwischen den Probenahmen unterschiedlich stark: die Ergebnisse von zwei Betrieben streuten jeweils über mehrere 100 µg/L, von einem ist bekannt, dass er mit fluorhaltigen Chemikalien arbeitet. Die Konzentrationen der übrigen Betriebe unterschieden sich zwischen den Probenahmen jeweils um weniger als 50 µg/L. Die unterschiedliche Variabilität könnte z.B. davon abhängen, ob kontinuierlich oder chargenweise produziert wird und davon, ob immer dieselben Prozesse ablaufen bzw. Produkte hergestellt werden, oder ob diese wechseln.

Abbildung 15: AOF-Konzentrationen in Abwasserproben aus chemischen Industriebetrieben.

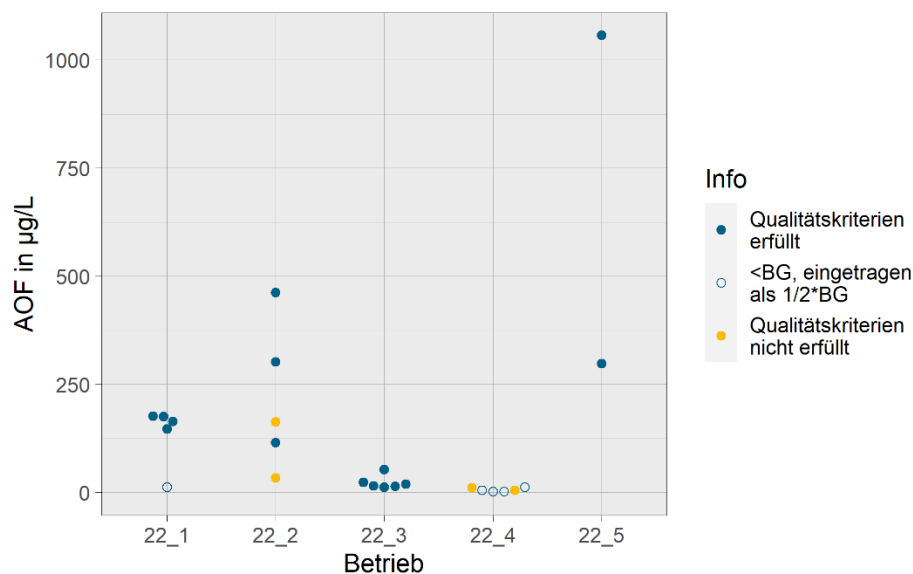
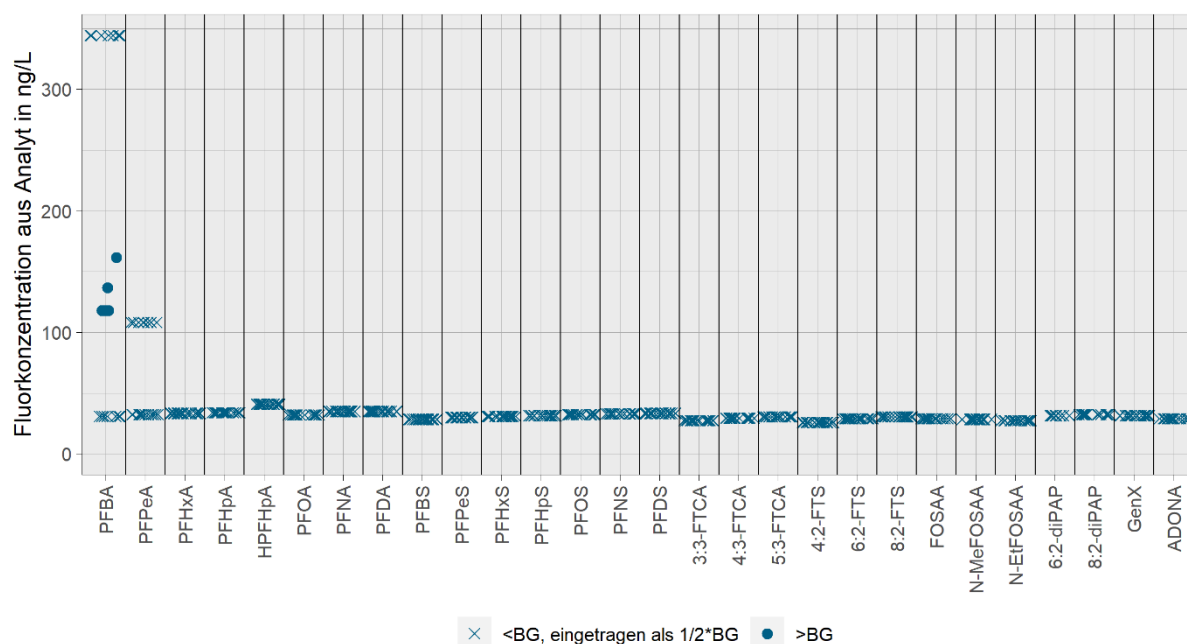
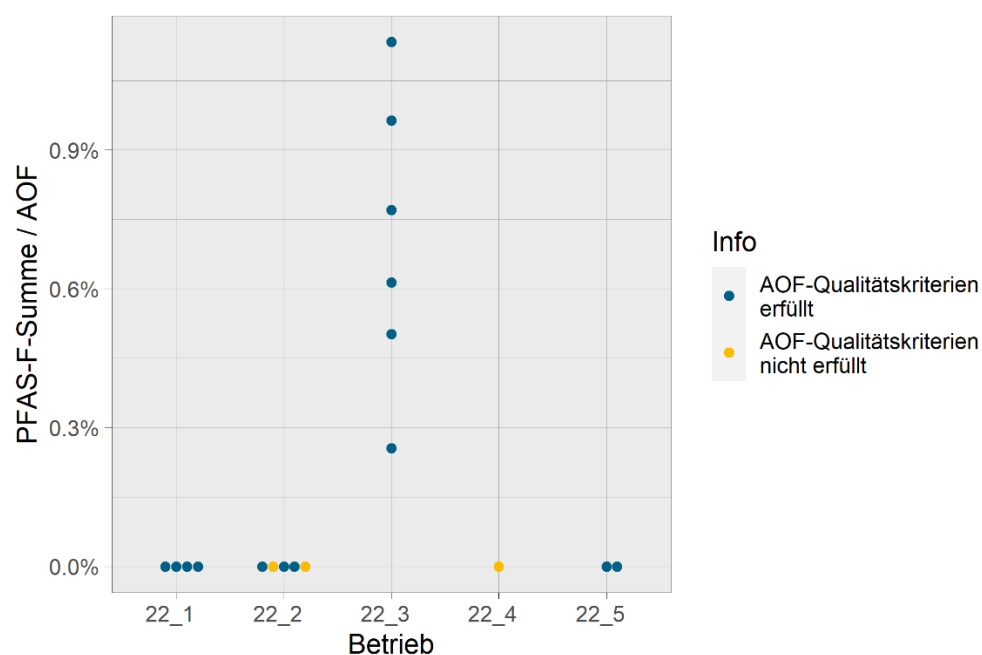


Abbildung 16: Fluorkonzentrationen der einzelnen PFAS in Abwasserproben aus chemischen Industriebetrieben.



Wie in den kommunalen Kläranlagen lagen die Konzentrationen der meisten Einzelsubstanzen unterhalb der Bestimmungsgrenzen. Nur in einem Betrieb wurde PFBA in Fluorkonzentrationen bis 160 ng/L nachgewiesen (Abbildung 16). Diese erklärten allerdings auch nur max. 1,1 % der AOF-Konzentrationen des Betriebs (Abbildung 17). Der Großteil des organisch gebundenen Fluors im Abwasser der beprobten Betriebe stammt also aus anderen Verbindungen als den untersuchten PFAS oder an Partikeln gebundenen Anteilen (z.B. von den diPAPs), die mit der Einzelsubstanzanalytik nicht erfasst werden.

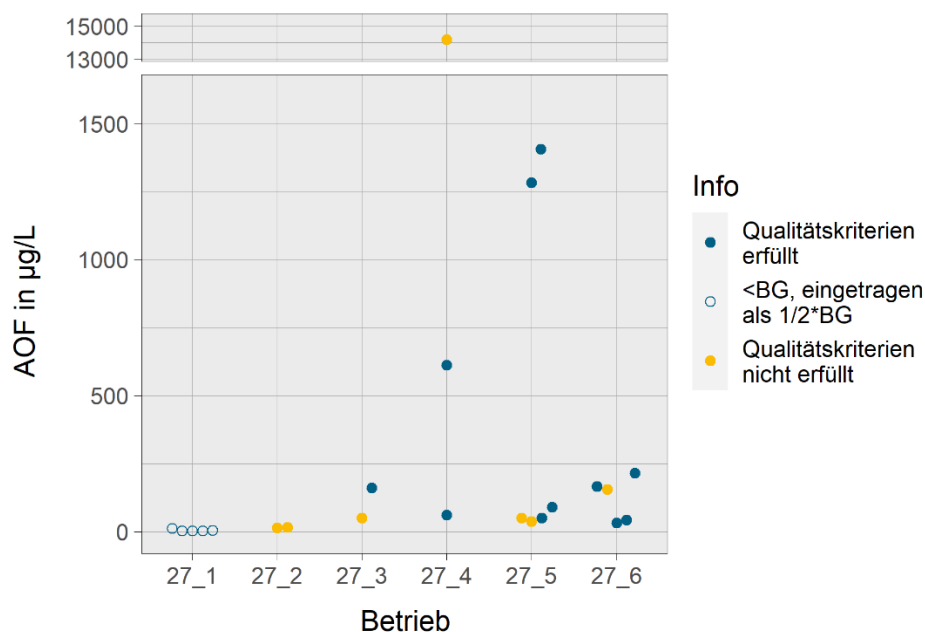
Abbildung 17: Anteil der Fluorkonzentrationen der einzelnen PFAS an der AOF-Konzentration in Abwasserproben aus chemischen Industriebetrieben.



4.3 Behandlung von Abfällen durch chemische und physikalische Verfahren (CP-Anlagen) sowie Altölaufarbeitung (Anhang 27)

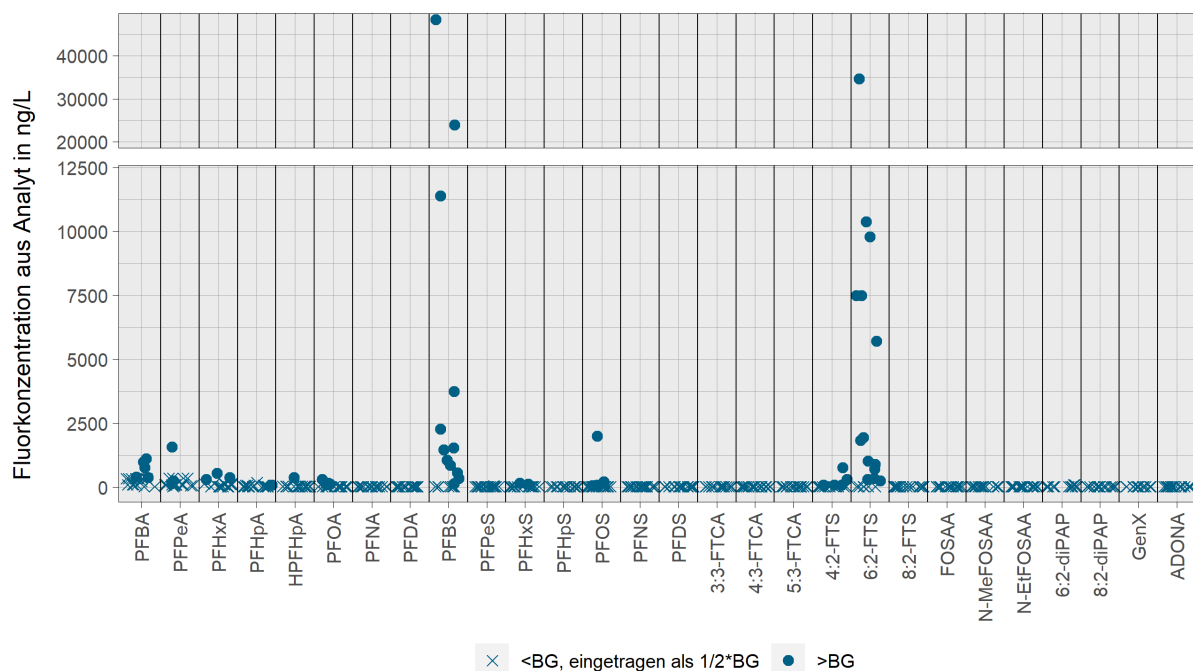
Ursprünglich war vorgesehen, die Betriebe nach Behandlungsverfahren zu differenzieren. Aufgrund der begrenzten Anzahl beprobter Betriebe wurde zur Gewährleistung ihrer Anonymität auf eine differenzierte Auswertung verzichtet. Wie in den Proben der chemischen Industriebetriebe streuten die AOF-Konzentrationen in den Proben aus Abfallbehandlungsbetrieben unterschiedlich stark zwischen den Probenahmen. Die Minima lagen jeweils unterhalb 100 µg/L, während das Maximum 14000 µg/L betrug. Letzteres beruht allerdings nur auf Werten aus einer Verdünnungsstufe und mit sehr starker Streuung (vier Werte zwischen 3000 µg/L und 26000 µg/L, Qualitätskriterien nicht erfüllt). In zwei Betrieben waren die AOF-Konzentrationen aller Proben geringer als 25 µg/L (Abbildung 18). Die Ergebnisse decken sich mit der Information, dass bei einigen Betrieben die angelieferte Abfallzusammensetzung schwankt. Jedoch liegt diese Information nicht für alle fünf Betriebe im Detail vor, so dass kein Zusammenhang zwischen Abfallzusammensetzung und Streuung der AOF-Konzentrationen untersucht werden konnte.

Abbildung 18: AOF-Konzentrationen in Abwasserproben aus chemischer und physikalischer Abfallbehandlung.



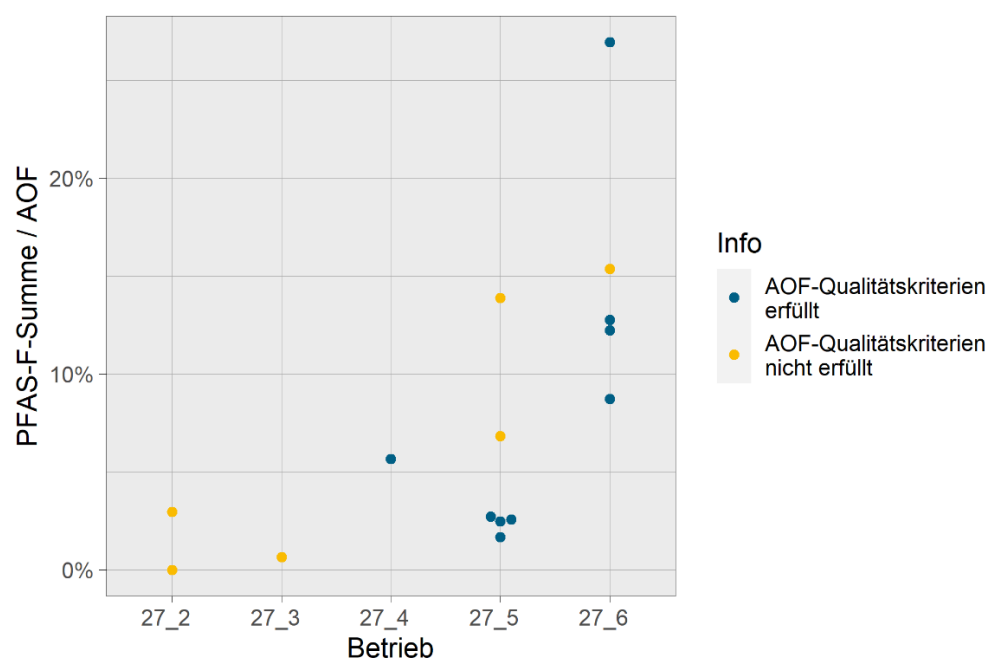
Von den Einzelsubstanzen wurden vor allem PFBS und 6:2-FTS, sowie in geringeren Konzentrationen PFOS, 4:2-FTS und PFCAs (bis zur Kettenlänge von PFOA) nachgewiesen (Abbildung 19), wobei die Konzentrationen ebenfalls zwischen den Probenahmen schwankten. Die höchsten Konzentrationen aller genannten Substanzen wurden in Proben aus nur zwei Betrieben ermittelt. PFCAs können nicht nur direkt aus dem Abfall stammen, sondern könnten auch als Transformationsprodukte aus ursprünglich im Abfall vorliegenden polyfluorierten Vorläufern entstanden sein.

Abbildung 19: Fluorkonzentrationen der einzelnen PFAS in Abwasserproben aus chemischer und physikalischer Abfallbehandlung.



Durch die Einzelsubstanzen konnten bis zu 27% der ermittelten AOF-Konzentration erklärt werden (Abbildung 20). Dies ist mehr als in den meisten übrigen Branchen. Da die höchsten Konzentrationen von zwei PFAS stammen, könnte es sein, dass der angelieferte Abfall in diesen Betrieben zum großen Teil aus Bereichen stammt, in denen genau diese Substanzen anfallen (z.B. Galvanik).

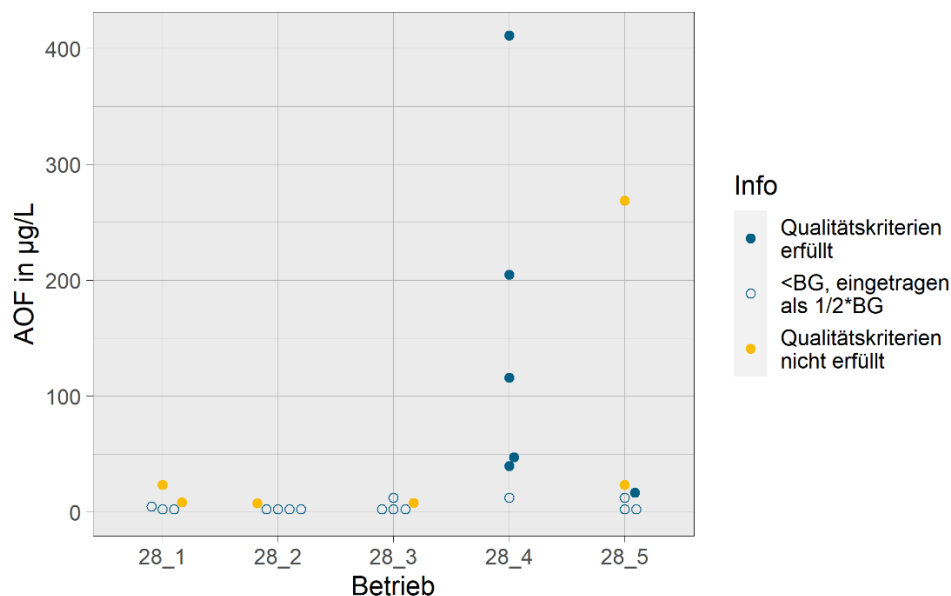
Abbildung 20: Anteil der Fluorkonzentrationen der einzelnen PFAS an der AOF -Konzentration in Abwasserproben aus chemischer und physikalischer Abfallbehandlung.



4.4 Herstellung von Papier, Karton oder Pappe (Anhang 28)

Die Proben aus der Papierindustrie wiesen größtenteils AOF-Konzentrationen von weniger als 25 µg/L auf (Abbildung 21). Die Papierindustrie ist eine Branche, in der Produkte zur wasser- und fettresistenten Ausrüstung (z.B. Verpackungen für fetthaltige Lebensmittel wie Pizzakartons oder Fastfood-Boxen) direkt mit PFAS imprägniert werden oder besonders hochwertige Druckprodukte PTFE enthalten und in der durch die Verwendung von Altpapier auch imprägnierte Produkte wieder als Rohstoff zum Einsatz kommen. Dennoch sind die ermittelten Konzentrationen im Vergleich zu den übrigen Branchen gering. Nur in einem Betrieb betrugen die AOF-Konzentrationen bis zu 410 µg/L, in einem weiteren Betrieb hatte eine Probe eine Konzentration von 270 µg/L AOF. Mindestens drei der Betriebe setzen hauptsächlich Altpapier ein, so dass in deren Proben höhere AOF-Konzentrationen als in den Proben der übrigen Betriebe erwartet wurden, jedoch hatten alle Proben aus zwei dieser Betriebe geringere AOF-Konzentrationen als 25 µg/L. Möglicherweise werden PFAS durch nicht imprägnierte Altpapiere stark verdünnt oder im Altpapieraufbereitungsprozess mit den aussortierten Papierfasern ausgetragen. Es liegen keine Informationen darüber vor, ob einzelne Betriebe in der Produktion PFAS einsetzen. Ein weiterer Grund für die geringen AOF-Konzentrationen in den meisten Proben könnte die geringe Polarität der verwendeten PFAS sein. Laut Zusammenstellungen der schwedischen Chemikalienbehörde (KEMI 2015) und des Umweltbundesamts (UBA 2021) sind wichtige in der Papierindustrie eingesetzte PFAS Polymere, diPAPs, S-diPAPs und FTOHs. Diese Substanzen sind wenig polar und dürften deshalb je nach Konzentration eher am Schlamm gebunden als in der Wasserphase vorliegen. Die FTOHs sind zusätzlich flüchtig. In schwedischen Kläranlagen wurden diPAPs fast ausschließlich im Schlamm nachgewiesen (Eriksson et al. 2017). Gründe für die höheren AOF-Konzentrationen in den beiden Betrieben könnten der Einsatz von polaren PFAS oder voll belegte Sorptionsplätze sein.

Abbildung 21: AOF-Konzentrationen in Abwasserproben aus der Papierindustrie.



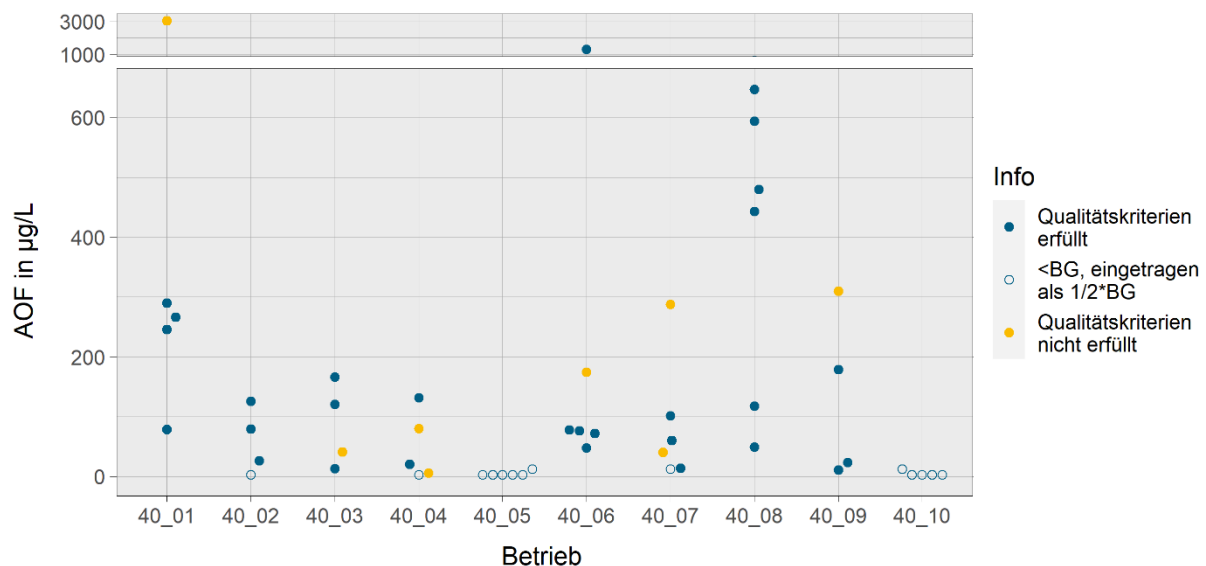
Von den Einzelsubstanzen wurde vor allem PFBA nachgewiesen, in geringeren Konzentrationen auch weitere PFCAs (Abbildung 22). Das PFAS-Spektrum der Betriebe überschneidet sich nur teilweise: während in den Proben eines Betriebs nur PFOA, die PFAS mit der längsten Kettenlänge in dieser Branche, nachgewiesen wurde, waren in den meisten Proben nur kürzerkettige PFAS detektierbar. In einem Betrieb wurden sowohl PFOA, als auch die kürzerkettigen PFAS nachgewiesen. Auch die Konzentrationen der Einzelsubstanzen sind im

erfasst wurde. Ob diese PFAS den Hauptanteil der AOF-Konzentration im Papierabwasser ausmachen oder ob weitere Substanzen einen relevanten Anteil am AOF haben, müsste mit Hilfe anderer chromatographischer Trennbedingungen (andere Säule/Laufmittel oder Gaschromatographie) untersucht werden.

4.5 Metallbearbeitung, Metallverarbeitung (Anhang 40)

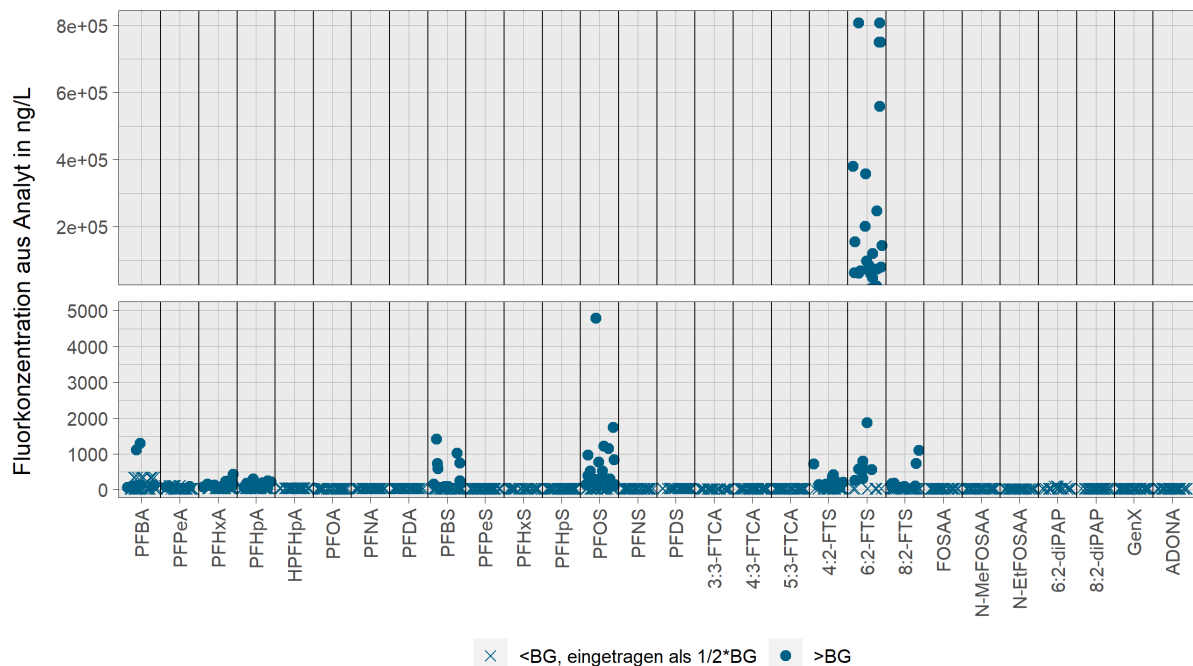
Die AOF-Konzentrationen der meisten Proben betrugen zwischen $<5 \mu\text{g/L}$ und ca. $300 \mu\text{g/L}$ und streuten pro Betrieb auch etwa über diesen Bereich (Abbildung 24). Möglicherweise könnte man diesen Bereich als „typisch“ für die Branche ansehen, dies müsste jedoch durch Proben aus weiteren Betrieben bestätigt werden. Ausnahmen waren einzelne Proben aus zwei Betrieben mit AOF-Konzentrationen von $1300 \mu\text{g/L}$ bzw. $3100 \mu\text{g/L}$, sowie die Proben aus einem Betrieb mit Konzentrationen bis ca. $650 \mu\text{g/L}$. In einem Viertel der Proben, darunter alle Proben aus zwei Betrieben, lag die AOF-Konzentration unterhalb von $25 \mu\text{g/L}$. Zumindest bei einem dieser Betriebe ist dies konsistent mit der spezifischen Abwasserbehandlung mit Aktivkohle.

Abbildung 24: AOF-Konzentrationen in Abwasserproben von Metall be- und verarbeitenden Betrieben.



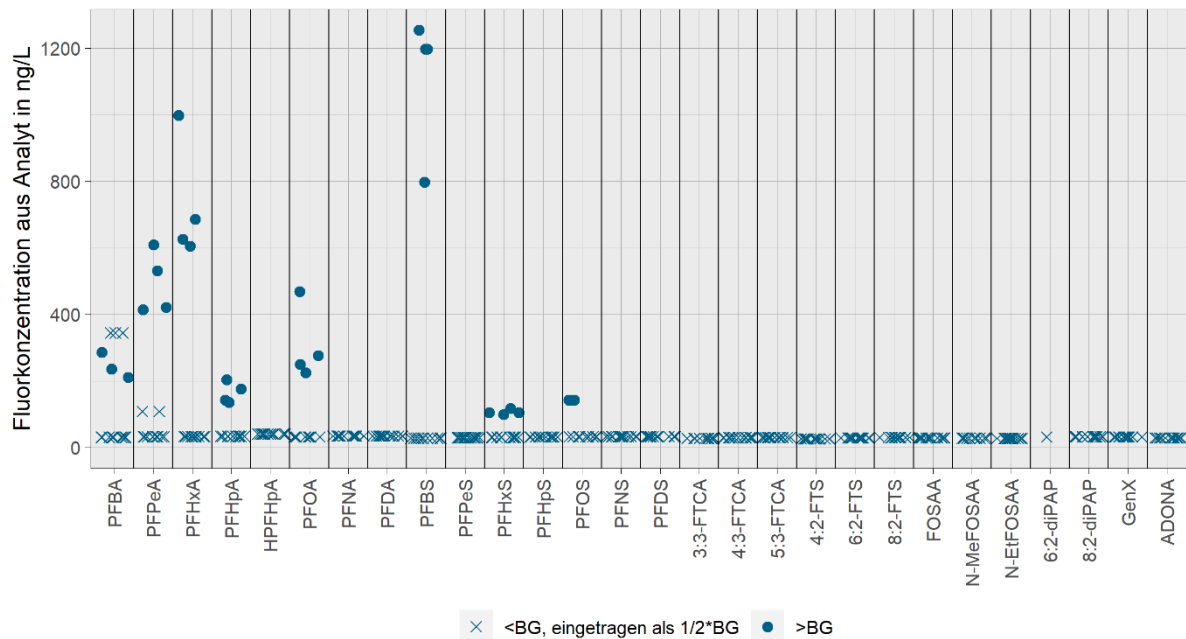
Von den untersuchten Einzelsubstanzen wurde 6:2-FTS, das im Galvanikbereich am häufigsten eingesetzte fluorhaltige Netzmittel (Willand et al. 2020), erwartungsgemäß in den höchsten Konzentrationen (bis $800 \mu\text{g/L}$) und in Proben aus allen bis auf zwei Betrieben nachgewiesen. In geringeren Konzentrationen (bis $5 \mu\text{g/L}$) wurden PFOS, PFBS, PFBA, 4:2- und 8:2-FTS, sowie FTCAs nachgewiesen (Abbildung 25). Diese Substanzen wurden auch in einem Untersuchungsprogramm in Abwasserproben aus baden-württembergischen Galvanikbetrieben nachgewiesen (Tecer et al. 2021).

Abbildung 25: Fluorkonzentrationen der einzelnen PFAS in Abwasserproben aus Metall be- und verarbeitenden Betrieben.



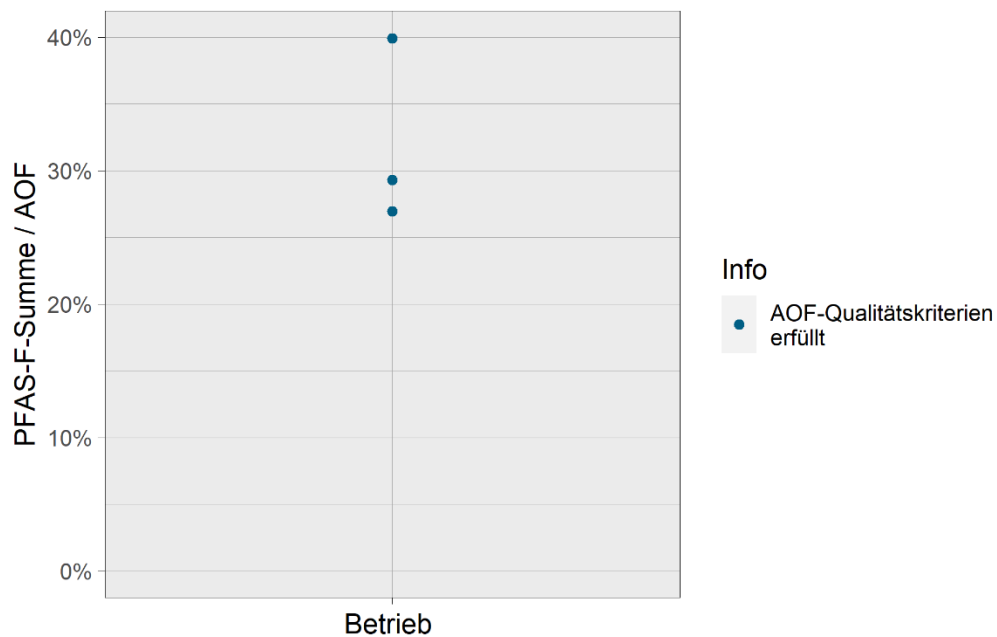
Die Branche der Metall be- und verarbeitenden Betriebe war die einzige, bei der die Summen der Konzentrationen der Einzelsubstanzen zum Teil in derselben Größenordnung wie die AOF-Konzentration lagen. Für einige Proben verschiedener Betriebe wurden allerdings auch überhöhte Anteile bis zu einem Faktor 10 ermittelt, was auf eine gewisse Überbestimmung der Einzelstoffe oder eine Unterbestimmung des AOF hindeutet (Abbildung 26). Interessanterweise deckt sich diese Beobachtung auch mit den Ergebnissen eines Messprogramms von Galvanikabwässern in Baden-Württemberg. Auch hier lagen die Summen der Fluorkonzentrationen nachgewiesener Einzelsubstanzen teilweise höher als die AOF-Konzentrationen (Haller & Stäbler 2018). Insgesamt bestätigen die Ergebnisse der aktuellen Studie, dass für diese Branche die für den AOF relevanten Einzelstoffe (insbesondere 6:2 FTS) größtenteils bekannt sind und somit auch per HPLC-MS/MS nahezu vollständig erfasst werden können.

Abbildung 28: Fluorkonzentrationen der einzelnen PFAS in Abwasserproben von oberirdisch gelagerten Abfällen.



Diese Einzelsubstanzen erklärten zwischen 27 % und 40 % der AOF-Konzentrationen (Abbildung 29). In einem weiteren Betrieb kamen vergleichsweise geringe Konzentrationen von PFBA und PFOS vor (Abbildung 28). Wie in Branche 27 ist es vorstellbar, dass an den unterschiedlichen Standorten unterschiedlicher Abfall angeliefert wurde bzw. der Abfall aus unterschiedlichen Zeiträumen stammt (ein Betrieb wurde seit mehreren Jahrzehnten nicht beliefert). Außerdem ist es möglich, dass das Abwasser nicht in allen Betrieben auf die gleiche Weise behandelt wird. Beide Aspekte können für die unterschiedlichen Konzentrationen und das unterschiedliche Substanzspektrum verantwortlich sein. Frühere Studien haben in Deponiesickerwasser ebenfalls hauptsächlich verschiedene PFCAs sowie PFSA mit geradzahlgiger Kettenlänge nachgewiesen, deren Konzentrationen zusammen ca. 80 % des jeweils untersuchten PFAS-Spektrums ausmachten (Busch et al. 2010, Huset et al. 2011). Bei Abfall mit längerer Lagerungsdauer ist es auch vorstellbar, dass PFCAs als Transformationsprodukte von polyfluorierten Vorläufern entstanden sind.

Abbildung 29: Anteil der Fluorkonzentrationen der einzelnen PFAS an der AOF-Konzentration in Abwasserproben von oberirdisch gelagerten Abfällen.

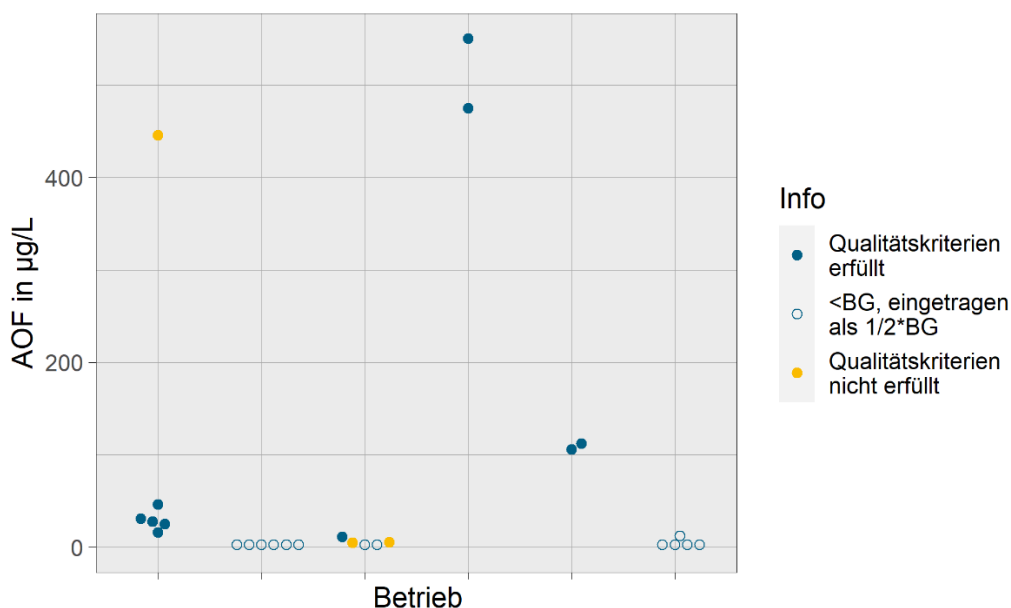


4.7 Leder, Textil, Halbleiterbauelemente, Druckformen

Da aus den Branchen Lederherstellung, Pelzveredlung, Lederfaserstoffherstellung (Anhang 25 der AbwV), Textilherstellung, Textilveredlung (Anhang 38), Herstellung von Halbleiterbauelementen (Anhang 54) und Herstellung von Druckformen, Druckerzeugnissen und grafischen Erzeugnissen (Anhang 56) jeweils nur ein oder zwei Betriebe vertreten waren, wurden die Ergebnisse dieser Betriebe in gemeinsamen Abbildungen aggregiert.

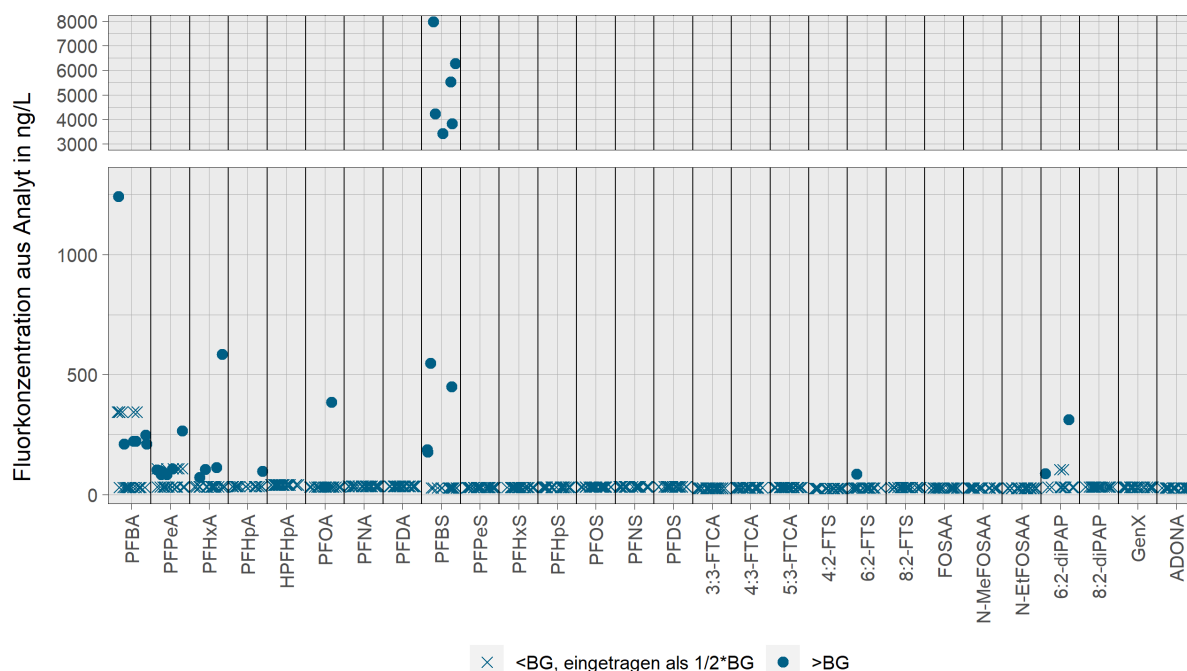
Die AOF-Konzentrationen lagen, abgesehen von einer Probe, innerhalb eines Betriebs relativ nah beieinander (Abbildung 30), was auf ein relativ konstantes Produktspektrum dieser Betriebe hindeuten könnte. In zwei Betrieben lagen alle AOF-Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenzen, in einem weiteren Betrieb bei max. 11 µg/L.

Abbildung 30: AOF-Konzentrationen in Abwasserproben aus den Branchen Leder, Textil, Halbleiterbauelemente und Druckformen.



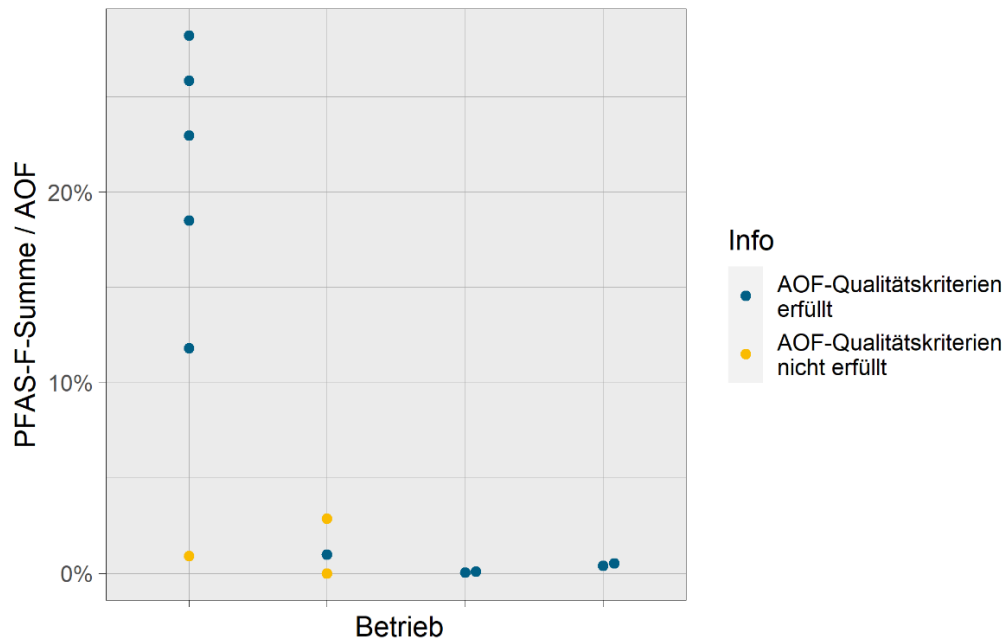
Die Proben eines Betriebs wiesen PFBS-Konzentrationen von mehreren µg/L sowie geringere Konzentrationen einiger PFCAs auf. In einigen Proben aus weiteren Betrieben wurden ebenfalls mehrere PFCAs sowie PFBS, in 2 Proben aus einem Betrieb 6:2-diPAP und in einer Probe 6:2-FTS nachgewiesen (Abbildung 31).

Abbildung 31: Fluorkonzentrationen der einzelnen PFAS in Abwasserproben aus den Branchen Leder, Textil, Halbleiterbauelemente und Druckformen.



Die Einzelsubstanzen erklärten in einem Betrieb bis zu 30 %, in den übrigen weniger als 5 % der AOF-Konzentration (Abbildung 32). Auch in den Proben dieser Branchen stammte also der Großteil des AOF aus anderen Substanzen als den ausgewählten PFAS.

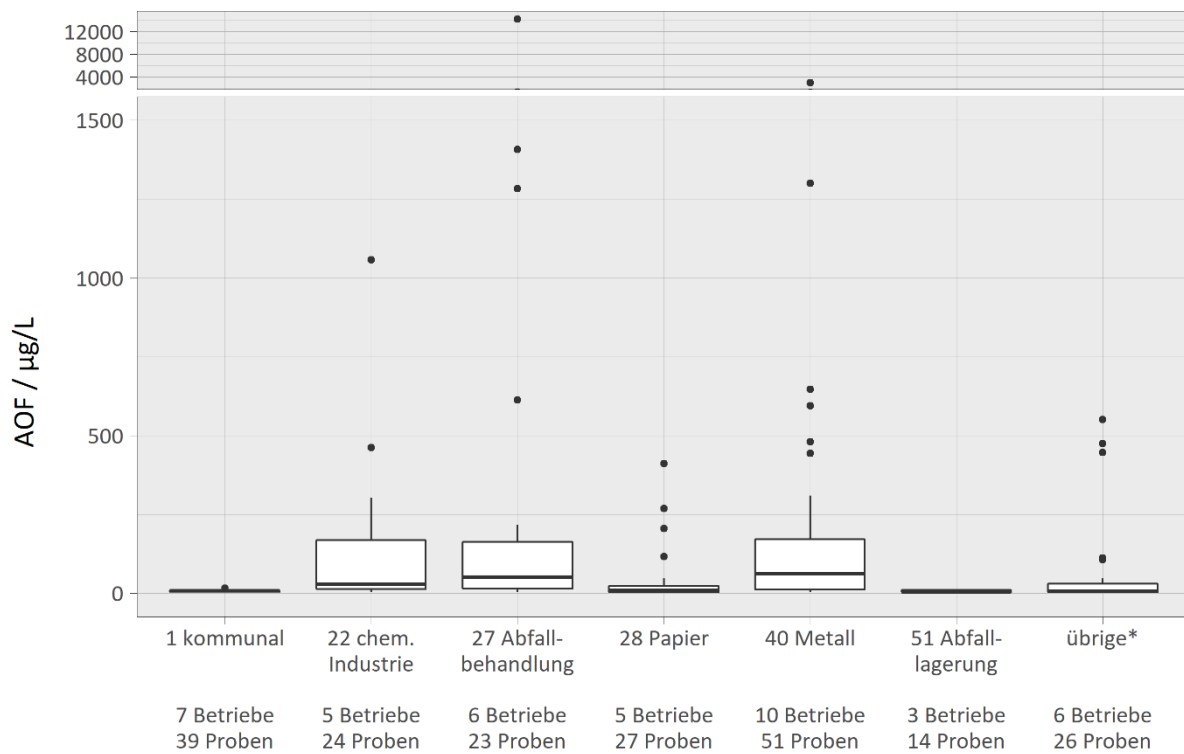
Abbildung 32: Anteil der Fluorkonzentrationen der einzelnen PFAS an der AOF-Konzentration in Abwasserproben aus den Branchen Leder, Textil, Halbleiterbauelemente und Druckformen.



4.8 AOF-Konzentrationen in allen untersuchten Branchen im Überblick

In Abbildung 33 sind die mit Methode 1 ermittelten AOF-Konzentrationen in den Proben aus den verschiedenen Branchen zusammengefasst. Sowohl die Maxima als auch die Mediane lagen in den Branchen Metallbe- und -verarbeitung, chemische Industrie und Abfallbehandlung durch chemische und physikalische Verfahren am höchsten. Die geringsten AOF-Konzentrationen wurden in den Branchen kommunales Abwasser und oberirdische Ablagerung von Abfall ermittelt. In allen Branchen gab es Proben mit AOF-Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenzen, welche zwischen 5 µg/L und 25 µg/L lagen.

Abbildung 33: AOF-Konzentrationen in Proben von kommunalem und industriellem Abwasser.



* Übrige Branchen: Leder, Textil, Halbleiterbauelemente, Druckformen

Es sollte beachtet werden, dass die Höhe der Konzentrationen nicht die absoluten Emissionen widerspiegelt, sondern dass auch ein Betrieb mit niedrigen Konzentrationen hohe Frachten emittieren kann. Um diese verlässlich bestimmen zu können, müssten über einen Jahresverlauf regelmäßiger Proben, vorzugsweise Mischproben, entnommen werden.

5 Fazit und Empfehlungen

5.1 Bewertung des Summenparameters AOF und Anwendung auf Industrieabwasser

Mit Blick auf die analytische Qualität der AOF-Bestimmung lässt sich zunächst feststellen, dass die Analysenmethode erfolgreich für die Abwasseruntersuchung etabliert wurde. Es wurden eine Bestimmungsgrenze von 5 µg/L und bei Wiederfindungsversuchen mit Galvanikabwasser für sechs Testsubstanzen (p-FB, PFBS, PFOA, FOSA, GenX, 6:2-FTS) mit unterschiedlicher Kettenlänge, unterschiedlicher Polarität und unterschiedlichen funktionellen Gruppen gute Wiederfindungen von 85 – 115 % erreicht. Nur die Wiederfindung der Substanz 8:2-diPAP war mit ca. 50 % vergleichsweise gering. Der Grund hierfür könnte allerdings auch die Sorption an die Glaswände der Anreicherungsgefäße und nicht eine geringere Anreicherung an der Aktivkohle sein. Daher wird empfohlen zukünftig auch die Verwendung von Anreicherungsgefäßen aus PP mit einem umfangreichen Substanzspektrum zu prüfen.

Bei der Anwendung der etablierten Methode auf die teilweise stark matrixbelasteten Industrieabwässer zeigte sich, dass die Präzision der Ergebnisse geringer ist als für andere Matrices, auf deren Basis die Qualitätskriterien der DIN 38409-59:2022-10 entwickelt wurden. Eine wichtige Rolle spielte nach unserer Einschätzung dabei die Homogenisierbarkeit der Probe. Zudem traten häufig Matrixeffekte auf, die ohne ausreichende Verdünnung der Proben zur Über- bzw. Unterschätzung der AOF-Konzentrationen führen würden. Dies bestätigt, dass die Anfertigung von mindestens zwei verschiedenen Verdünnungsstufen, die die DIN 38409-59:2022-10 als eine der Möglichkeiten zur Überprüfung der vollständigen Adsorption vorschlägt, für die Untersuchung der Matrix Industrieabwasser notwendig ist, um Matrixeffekte zu erkennen und möglichst zu kompensieren. Um zu vermeiden, dass für einen großen Anteil der Proben eine hohe Anzahl an Wiederholungsmessungen pro Probe durchgeführt werden muss und die Proben wegen zu hoher Spannweite der Einzelergebnisse trotzdem gemäß DIN 38409-59:2022-10 als „nicht auswertbar“ gelten, wird empfohlen, für Industrieabwasser ein schwächeres Qualitätskriterium als 10 % bzw. 2 µg/L für die Spannweite der Einzelergebnisse zu erlauben. Für das Projekt wurde eine Spannweite bis zu 30 % akzeptiert. Auf diese Weise konnte der Anteil der auswertbaren Proben von 62 % auf 75 % erhöht werden.

In bestimmten Fällen können die Matrixeffekte jedoch durch Verdünnen nicht kompensiert werden. Z.B. gibt es Proben, bei denen weiteres Verdünnen zur Unterschreitung der Bestimmungsgrenze führt. Bekannte Störgrößen sind u.a. DOC und Fluorid. Beide haben zumindest in einzelnen Proben nachweisbar zu Störungen geführt (unvollständige Anreicherung durch hohe DOC-Konzentration bzw. AOF-Artefakte durch nicht vollständig abgetrenntes Fluorid). Eine Möglichkeit, die in DIN 38409-59:2022-10 zur Verminderung von Matrixeffekten durch Fluorid vorgeschlagen wird, ist die Anwendung einer vorgeschalteten Festphasenextraktion (englisch „solid phase extraction“, kurz SPE). Obwohl die Möglichkeit besteht, dass bei einer vorgeschalteten SPE aufgrund der Selektivität des Festphasenmaterials nicht nur Fluorid, sondern auch Teile des AOF aus der Probe entfernt werden und die Ergebnisse damit nicht mit den direkten AOF-Ergebnissen vergleichbar sind, könnte hier der Einsatz von SPE-AOF geprüft werden. Falls diese Methode zum Einsatz kommen sollte, müsste in den Anforderungen definiert sein, wie die auf diese Weise ermittelten Ergebnisse zu bewerten sind. Matrixeffekte waren nicht immer theoretisch erklärbar, erhöhte Wiederfindungen bei weniger verdünnten Proben ließen sich z.B. häufig nicht auf erhöhte Fluoridkonzentrationen zurückführen.

Gemessen an der Zahl der Proben, welche die für die AOF-Bestimmung im Rahmen des Projekts definierten Qualitätskriterien erfüllten, war eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse am schwierigsten in der Branche chemische/physikalische Abfallbehandlung zu erhalten. Hier erfüllten 35 % der Proben mit Konzentrationen $>10 \mu\text{g/L}$ (Bestimmungsgrenze der Verdünnungsstufe 1/2) nicht die Qualitätskriterien. In den übrigen Branchen mit mindestens fünf Proben mit AOF-Konzentrationen $>10 \mu\text{g/L}$ wurden die Qualitätskriterien von 16 – 25 % dieser Proben nicht erfüllt.

Die AOF-Bestimmung in der Matrix Industrieabwasser ist außerdem mit technischen Herausforderungen verbunden. Hohe Partikelgehalte können die Anreicherungsäulen zusetzen, in den Schläuchen der Anreicherungsapparatur können sich Ablagerungen bilden. Um dies zu umgehen, besteht die Möglichkeit die Proben zu filtrieren und sowohl die angereicherte wässrige Phase als auch die Festphase auf AOF zu analysieren. Bei stark belasteten Proben kann es ohne ausreichendes Spülen der Anreicherungsapparatur, Ausheizen und Blindwertkontrolle der Keramikschiffchen des Verbrennungsofens zu Verschleppungen kommen. Da sich die AOF-Konzentrationen von Probe zu Probe stark unterscheiden können (im Laufe des Projekts bis zu drei Größenordnungen), ist es wichtig, die Proben bei der Anreicherung und Verbrennung in aufsteigender erwarteter Konzentration anzuordnen und neue „unbekannte“ Proben zunächst sicherheitshalber ans Ende einer Messreihe zu stellen oder stark zu verdünnen. Bei der Auswahl eines neuen Anreicherungsgeräts wird empfohlen darauf zu achten, dass auch zwischen den einzelnen Proben alle Oberflächen, die Kontakt mit der Probe haben, automatisch gespült werden können.

Weiterer Untersuchungsbedarf wird bei der Ermittlung der Eigenschaften einer Probe, die bei der AOF-Bestimmung zu Matrixeffekten führen, gesehen. Es wird empfohlen zukünftig systematische Studien mit Standards und Realproben, in denen gezielt Störgrößen (Fluorid, DOC, Salzgehalt) variiert werden, durchzuführen, um die Eignung der Methode für komplexe Industrieabwasserproben der verschiedenen Branchen noch genauer einschätzen und die Methode bei Bedarf gezielt anpassen zu können. Dabei sollte auch der Einfluss der Lagerung bzw. des Einflusses von Sorption, Abbau und Volatilisierung bekannter PFAS auf das AOF-Ergebnis noch weiter in den Fokus rücken.

5.2 Bestimmung einzelner PFAS per HPLC-MS/MS

Die entwickelte Einzelsubstanz-Methode ließ sich ebenfalls auf Industrieabwasser anwenden. Die Bestimmungsgrenzen der einzelnen PFAS lagen trotz Direktinjektion in den meisten Matrices bei max. 100 ng/L . Somit waren sie für den Zweck der Einzelsubstanzbestimmung, d.h. für die Überprüfung, welchen Anteil bekannte PFAS an der AOF-Konzentration haben, geeignet. Die Wiederfindungen in aufgestockten Proben lagen mit wenigen Ausnahmen im Bereich von 50 bis 150 %, meist sogar im Bereich von 80 – 120 %. Ausnahmen betrafen hauptsächlich Abwasser aus chemischer und physikalischer Abfallbehandlung und Metall be- oder verarbeitenden Betrieben, bei beiden aber nicht die mengenmäßig relevanten Substanzen (PFBS, 6:2-FTS, PFOS, PFBA, PFPeA). Die Einzelsubstanzanalytik ist also für Industrieabwasser grundsätzlich geeignet. Die Bestimmung vor allem von 6:2-diPAP, in geringem Umfang aber auch von 8:2-diPAP war jedoch durch starke Matrixeffekte beeinträchtigt, die in den betroffenen Proben an deutlich verringerten Peakflächen der internen Standards sowie nicht reproduzierbaren Ergebnissen erkennbar waren. Für die Erfassung der diPAPs in Industrieabwasser besteht also sowohl bei der AOF-Methodik als auch bei der Einzelstoffanalytik noch Optimierungsbedarf.

5.3 AOF und PFAS in Abwasser verschiedener Industriebranchen

Die Ergebnisse der Bestimmung des Summenparameters AOF und ausgewählter PFAS in ca. 200 Abwasserproben geben einen ersten exemplarischen Überblick über die Bereiche der Gesamtkonzentrationen von organischen Fluorverbindungen und den Anteil bekannter poly- und perfluorierter Alkylsubstanzen in Abwässern von Betrieben neun verschiedener Industriebranchen und kommunalen Kläranlagen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der Großteil der Probenahmen in den ersten 1,5 Jahren der Covid-19-Pandemie stattfand und deshalb die Produktion in einigen Betrieben vermindert war. Deshalb ist nicht auszuschließen, dass zumindest in einigen Betrieben die ermittelten Konzentrationen geringer waren als vor der Pandemie.

Es ließen sich sowohl für den AOF als auch für die einzelnen PFAS deutliche Unterschiede zwischen den Branchen feststellen. Die höchsten maximalen und mittleren AOF-Konzentrationen wurden in Betrieben der Branchen Metall (Maximum: ca. 3000 µg/L, Median: ca. 70 µg/L), chemische Industrie (Maximum: ca. 1000 µg/L, Median: ca. 30 µg/L) und chemische/physikalische Abfallbehandlung (Maximum: ca. 14000 µg/L, Median: ca. 50 µg/L) festgestellt. Um zukünftig auch belastbarere Daten für die Frachten zu erhalten, wird empfohlen über einen Jahresverlauf regelmäßig Proben, vorzugsweise Mischproben, zu entnehmen und möglicherweise noch mehr Betriebe einzubeziehen. Unter den ausgewählten Einzel-PFAS lagen 6:2-FTS und PFBS in den höchsten Konzentrationen vor (Fluorkonzentration aus PFBS bis ca. 50 µg/L, aus 6:2-FTS bis ca. 800 µg/L), am häufigsten nachgewiesen wurden außer diesen beiden Substanzen die PFCAs bis zur Kettenlänge von PFOA.

Deutliche Unterschiede zeigten sich nicht nur zwischen den Branchen, sondern auch zwischen den Betrieben innerhalb einer Branche, sowohl hinsichtlich des AOF als auch der Einzelsubstanzen. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass für verschiedene Arten von Produkten bzw. Prozessen unterschiedliche Substanzen in unterschiedlichen Konzentrationen zum Einsatz kommen. Auch Art und Umfang einer Abwasserreinigung spielt eine wichtige Rolle. Betriebe einer Branche können also nicht undifferenziert betrachtet werden. Bei zukünftigen Erhebungen ist demnach ebenfalls darauf zu achten, dass das gesamte Betriebsspektrum innerhalb einer Branche weitestgehend erfasst und auch Basisdaten zum Betrieb (Direkt-/Indirekteinleiter, Abwassermenge, Abwasserreinigung, Produktionsart, etc.) verfügbar sind. Auch innerhalb eines Betriebs wurden zumindest für einige Betriebe zwischen den Probenahmezeitpunkten deutlich unterschiedliche AOF-Konzentrationen im Abwasser detektiert. Basierend auf diesen Erkenntnissen wird empfohlen die Probenahmefrequenz im Rahmen der Analysekapazitäten so weit wie möglich zu erhöhen und ggf. auch auf die jeweiligen Betriebsprozesse abzustimmen. Zudem könnte bei entsprechender Verfügbarkeit die Entnahme von Mischproben die Repräsentativität noch weiter erhöhen.

Die nachgewiesenen Einzelsubstanzen waren teilweise spezifisch für eine Branche oder einen Betrieb, häufig aber auch eine Mischung aus verschiedenen unspezifischen PFAS. Meistens erklärten sie in der Summe weniger als 5 % der AOF-Konzentration einer Probe. Der Hauptanteil des AOF stammt demnach aus weiteren als den ausgewählten PFAS, aus fluorhaltigen organischen Substanzen, die keine PFAS sind oder liegt an Partikeln gebunden vor. Aufgrund der häufig unspezifischen Einzelsubstanzen sowie des geringen AOF-Anteils, der sich durch die ausgewählten Einzelsubstanzen erklären lässt, wird die Anwendung einer Summenparametermethode für die Bestimmung von fluorhaltigen organischen Substanzen in Industrieabwasser als sinnvoll erachtet. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass auch durch den AOF nicht sämtliche PFAS erfasst werden können. So adsorbieren beispielsweise sehr

kurzkettige PFAS wie Trifluoressigsäure und PFPrA nicht bzw. nur unvollständig an der Aktivkohle.

Zudem ist der AOF als Summenparameter für fluorierte organische Substanzen nicht selektiv für PFAS. Falls es das Ziel ist, nicht alle adsorbierbaren fluorhaltigen Substanzen, sondern spezifisch PFAS zu erfassen, müsste ausgeschlossen werden, dass signifikante Anteile des AOF auch von anderen Substanzen stammen können. Zukünftig könnte in diesem Zusammenhang auch geprüft werden, ob bzw. wie gut der Parameter TOP („Total oxidisable precursor“) -Assay, der zwar ebenfalls nicht alle PFAS erfasst, aber selektiv für PFAS ist, auf Industrieabwasser anwendbar und für die Ableitung von Anforderungswerten zielführend ist. Bei dieser Methode werden polyfluorierte Vorläuferverbindungen zu PFCAs oxidiert und anschließend als solche mittels HPLC-MS bestimmt. In Metall be- und verarbeitenden Betrieben lag die Summe der Einzelsubstanzen in derselben Größenordnung wie die AOF-Konzentration. In dieser Branche sind die derzeit relevanten PFAS demnach bekannt und können per Einzelstoffanalytik erfasst werden. Insofern kommt für diese Branche auch die Ableitung von substanzspezifischen Anforderungswerten in Betracht.

Sowohl aufgrund der verbleibenden analytischen Herausforderungen des Parameters AOF für Industrieabwasserproben und der Tatsache, dass er als Summenparameter nicht spezifisch für PFAS ist, als auch aufgrund der Unterschiede zwischen den einzelnen Betrieben einer Branche sowohl in den AOF-Konzentrationen als auch im Substanzspektrum, können aus den gewonnenen Ergebnissen keine konkreten PFAS-bezogenen Anforderungswerte abgeleitet werden. Hierfür wären weitere Studien notwendig, in denen einerseits gezielt untersucht wird, wie sich die Reproduzierbarkeit für komplexe Industrieabwasserproben erhöhen lässt und in denen vergleichende Untersuchungen mit PFAS-spezifischen Methoden, wie z.B. den TOP-Assay, durchgeführt werden.

6 Quellenverzeichnis

- Ahrens, L.; Plassmann, M.; Xie, Z.; Ebinghaus, R. (2009): Determination of polyfluoroalkyl compounds in water and suspended particulate matter in the River Elbe and North Sea, Germany. In: *Frontiers of Environmental Science and Engineering in China*, 2009, 3, Springer, S. 152 – 170
- Bach, C.; Dauchy, X.; Boiteux, V.; Colin, A.; Hemard, J.; Sagres, V.; Rosin, C.; Munoz, J.-F. (2016): The impact of two fluoropolymer manufacturing facilities on downstream contamination of a river and drinking water resources with per- and polyfluoroalkyl substances. In: *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 24, Springer, S. 4916 – 4925
- Becker, A.M.; Suchan, M.; Gerstmann, S.; Frank, H. (2010): Perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate released from a waste water treatment plant in Bavaria, Germany. In: *Environmental Science and Pollution Research*, 2010, 17, Springer, S. 7949 – 7958
- Becker, S. (2021): Development of an analytical method for the determination of per- and polyfluorinated alkyl substances (PFASs) in sediments and suspended particulate matter. Masterarbeit RWTH Aachen.
- Blepp, M.; Willand, W.; Weber, R. (2016): Verwendung von PFOS in der Galvanik - Kennzeichen eines geschlossenen Kreislaufs, Verwendung von Ersatzstoffen. UBA Texte 63/2016, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.
- Buck, R.C.; Franklin, J.; Berger, U.; Conder, J.M.; Cousins, I.T.; de Voogt, P.; Jensen, A.A.; Kannan, K.; Mabury, S.A.; van Leeuwen, S.P.J. (2011): Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. In: *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2011, 7, John Wiley & Sons, S. 513 – 541
- Busch, J.; Ahrens, L.; Sturm, R.; Ebinghaus, R. (2010): Polyfluoroalkyl compounds in landfill leachates. In: *Environmental Pollution*, 2010, 158, Elsevier, S. 1467 - 1471
- Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (2017): Bericht zu perfluorierten Verbindungen; Reduzierung/Vermeidung, Regulierung und Grenzwerte, einheitliche Analyse und Messverfahren für fluororganische Verbindungen.
https://www.umweltministerkonferenz.de/umlbeschluesse/umlaufBericht2017_19.pdf (7.3.2019)
- Coggan, T. L.; Anumol, T.; Pyke, J.; Shimeta, J.; Clarke, B. O. (2019): A single analytical method for the determination of 53 legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in aqueous matrices. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2019, 411, Springer, S. 3507 – 3520
- Dasu, K.; Liu, J.; Lee, L. S. (2012): Aerobic Soil Biodegradation of 8:2 Fluorotelomer Stearate Monoester. In: *Environmental Science & Technology*, 2012, 46, American Chemical Society, S. 3831 - 3836
- D'eon, J. C.; Crozier, P. W.; Furdui, V. I.; Reiner, E. J.; Libelo, E. L.; Mabury, S. A. (2009): Observation of a Commercial Fluorinated Material, the Polyfluoroalkyl Phosphoric Acid Diesters, in Human Sera, Wastewater Treatment Plant Sludge, and Paper Fibers. In: *Environmental Science & Technology*, 2009, 43, American Chemical Society, S. 4589 - 4594
- DIN 38402-60:2013-12 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 38407-42:2011-03, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 42: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Wasser - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) nach Fest- Flüssig-Extraktion (F 42)

DIN 38409-59:2022-10, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) - Teil 59: Bestimmung von adsorbierbarem organisch gebundenem Fluor, Chlor, Brom und Iod (AOF, AOCl, AOBr, AOI) mittels Verbrennung und nachfolgender ionenchromatographischer Messung (H 59)

DIN EN ISO 9562, Wasserbeschaffenheit - Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX) (ISO 9562:2004); Deutsche Fassung EN ISO 9562:2004

Dinglasan, M. J. A.; Ye, Y.; Edwards, E. A.; Mabury, S. A. (2004): Fluorotelomer Alcohol Biodegradation Yields Poly- and Perfluorinated Acids. In: *Environmental Science & Technology*, 2004, 38, American Chemical Society, S. 2857 - 2864

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). In: *Journal of Environmental Sciences*, 2017, Elsevier, S. 80 – 90

Gebbink, W. A.; Ullah, S.; Snadblom, O.; Berger U. (2013): Polyfluoroalkyl phosphate esters and perfluoroalkyl carboxylic acids in target food samples and packaging—method development and screening. In: *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20, Springer, S. 7949 – 7958

Giesy, J. P.; Kannan, K. (2001): Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in Wildlife. In: *Environmental Science & Technology*, 2001, 35, American Chemical Society, S. 1339 – 1342

Giesy, J.P.; Kannan, K. (2002): Perfluorochemicals in the Environment. In: *Environmental Science & Technology*, 2002, 36, American Chemical Society, S. 146A – 152A

Gobelius, L.; Hedlund, J.; Dürig, W.; Tröger, R.; Lilja, K.; Wiberg, K.; Ahrens, L. (2018): Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Swedish Groundwater and Surface Water: Implications for Environmental Quality Standards and Drinking Water Guidelines. In: *Environmental Science & Technology*, 2018, 52, American Chemical Society, S. 4340 – 4349

Haller, B; Stäbler, C. (2018): Vorläufige Ergebnisse und Schlussfolgerungen aus dem Pilotprojekt zum fachlich wichtigen Thema 2017 – Überwachung von Galvaniken. Vortrag des Regierungspräsidiums Karlsruhe bei der Dienstbesprechung „Industrieabwasser/AwSV“ am 12./13.6.2018.

Hamid H.; Li, L. Y.; Grace, J. R. (2018): Review of the fate and transformation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in landfills. In: *Environmental Pollution*, 2018, 235, Elsevier, S. 74 - 84

Herzke, D.; Olsson, E.; Posner, S. (2012): Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in consumer products in Norway – A pilot study. In: *Chemosphere*, 2012, 88, S. 980 - 987

Huset, C. A.; Barlaz, M. A.; Barofsky, D. F.; Field, J. A. (2011): Quantitative determination of fluorochemicals in municipal landfill leachates. In: *Chemosphere*, 2011, 82, Elsevier, S. 1380 – 1386

Kannan, K.; Corsolini, S.; Falandysz, J.; Fillmann, G.; Kumar, K.S.; Loganathan, B.G.; Mohd, M.A.; Olivero, J.; Van Wouwe, N.; Yang, J.H.; Aldous, K.M. (2004): Perfluorooctanesulfonate and Related Fluorochemicals in Human Blood from Several Countries. In: *Environmental Science & Technology*, 2004, American Chemical Society, S. 4489 – 4495

KEMI Swedish Chemicals Agency (2015): Occurrence and use of highly fluorinated substances and alternatives – Report from a government assignment. Arkitektkopia, Stockholm, S. 27

Kissa, E. (2001): Fluorinated Surfactants and Repellents. 2. Auflage, Marcel Dekker, New York, S. 80 – 102

Kotthoff, M.; Müller, J.; Jürling, H.; Schlummer, M.; Fiedler, D. (2015): Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in consumer products. In: *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22, Springer, S. 14546 - 14559

Lehmle, H.-J. (2005): Synthesis of environmentally relevant fluorinated surfactants—a review. In: Chemosphere, 2005, 58, Elsevier, S. 1471 - 1496

Ley, P.; Sturm, M.; Ternes, T.A.; Meermann, B. (2017): High-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry compared with ion chromatography for quantitative determination of dissolved fluoride in river water samples. In: Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2017, 409, Springer, S. 6949 - 6958

Liu, J.; Wang, N.; Szostek, B.; Buck, R.C.; Panciroli, P.K.; Folsom, P.W.; Sulecki, L.M.; Bellin, C.A. (2010): 6-2 Fluorotelomer alcohol aerobic biodegradation in soil and mixed bacterial culture. In: Chemosphere, 2010, 78, Elsevier, S. 437 - 444

Loi, E. I. H.; Yeung, L. W. Y.; Mabury, S. A.; Lam, P. K. S. (2013): Detections of Commercial Fluorosurfactants in Hong Kong Marine Environment and Human Blood: A Pilot Study. In: Environmental Science & Technology, 2013, 47, S. 4677 – 4685

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). OECD Environment, Health and Safety Publications Series on Risk Management No. 39, OECD, Paris.

Tecer, S.; Wagner, A.; Sacher, F.; Thoma, A. (2021): Per- und polyfluorierte Verbindungen im Ablauf von kommunalen Kläranlagen und Galvanotechnikbetrieben in Baden-Württemberg. LUBW Landesanstalt für Umwelt, Baden-Württemberg, Karlsruhe.

UBA (2021): Hinweise und Erläuterungen zum Anhang 28 - Herstellung von Papier und Pappe - der Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer April 2021.

https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/367/dokumente/hintergrundpapier_anhang28_papier_pappe.pdf

UNEP (2010): The 9 new POPs – An introduction to the nine chemicals added to the Stockholm Convention by the Conference of the Parties at its fourth meeting.

<http://chm.pops.int/prgroammes/newpops/publications/tabid/695> (7.3.2019)

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). In: Science of the total environment, 2019, Elsevier, S. 384 - 391

Wagner, A.; Raue, B.; Brauch, H.-J.; Worch, E.; Lange, F.T. (2013): Determination of adsorbable organic fluorine from aqueous environmental samples by adsorption to polystyrene-divinylbenzene based activated carbon and combustion ion chromatography. In: Journal of Chromatography A, 2013, 1295, Elsevier, 82 – 89

Wang, N.; Lui, J.; Buck, R. C.; Korzeniowski, S. H.; Wolstenholme, B. W.; Folsom, P. W.; Sulecki, L. M. (2011): 6:2 Fluorotelomer sulfonate aerobic biotransformation in activated sludge of waste water treatment plants. In: Chemosphere, 2011, 82, Elsevier, S. 853 – 858

Wang, Z.; Cousins, I.T.; Scheringer, M.; Hungerbuehler, K. (2013): Fluorinated Alternatives to long-chain perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs), perfluoroalkane sulfonic acids (PFASs) and their potential precursors. In: Environment International, 2013, 60, Elsevier, S. 242 - 248

Wang, Z.; Cousins, I.T.; Scheringer, M.; Hungerbuehler, K. (2015): Hazard assessment of fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl acids (PFAAs) and their precursors: Status quo, ongoing challenges and possible solutions. In: Environment International, 2015, 75, Elsevier, S.172 - 179

Wellington Laboratories (2012): Reference And Handling Guide: Perfluoroalkyl Compounds.

Willach, S.; Brauch, H.-J.; Lange, F.T. (2016): Contribution of selected perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances to the adsorbable organically bound fluorine in German rivers and in a highly contaminated groundwater. In: Chemosphere, 2016, 145, Elsevier, S. 342-350

Willand, W.; Baron, Y.; Blepp, M.; Weber, R.; Herold, C. (2020): Beste verfügbare Techniken für die PFOS-Substitution in der Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen sowie Analyse der alternativen Substanzen zu PFOS beim Einsatz in Anlagen zur Verchromung und Kunststoffbeize – Abschlussbericht. UBA Texte 211/2020, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau

Zableta, I., Bizkarguenaga, E.; Bilbao, D.; Etxebarria, N.; Prieto, A.; Zuloaga, O. (2016): Fast and simple determination of perfluorinated compounds and their potential precursors in different packaging materials. In: Talanta, 2016, 152, Elsevier, S. 353 - 363

A Anhang

A.1 Unterstützungsschreiben

Für Mensch & Umwelt

Umweltbundesamt | Postfach 1406 | 06813 Dessau-Roßlau

Forschungsvorhaben des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (REFOPLAN)

"Orientierende Untersuchungen zur Belastung von Abwässern mit fluororganischen Verbindungen durch die Bestimmung des adsorbierbaren organisch gebundenen Fluors (AOF)"

Bitte um Unterstützung

Sehr geehrte Damen und Herren,

im Juli 2018 hat das Umweltbundesamt ein Forschungsvorhaben zur Untersuchung der Belastungen von Abwässern einschlägiger Branchen mit adsorbierbarem organisch gebundenem Fluor (AOF) in Auftrag gegeben. Der Projektnehmer für dieses Vorhaben ist die Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) in Koblenz.

Der Hintergrund des Vorhabens ist die immer größer werdende Umweltbelastung durch per- und polyfluorierte Chemikalien (PFAS bzw. PFC), die mittlerweile in allen Umweltkompartimenten gefunden werden. Weshalb die 87. Umweltministerkonferenz (UMK) 2016 einen umfassenden Bericht zur PFC-Belastung sowie einheitliche Vorgaben für die Bewertung und Sanierung durch Bund und Länder angefordert hat. Der „Bericht zu perfluorierten Verbindungen; Reduzierung/Vermeidung, Regulierung und Grenzwerte, einheitliche Analyse- und Messverfahren für fluororganische Verbindungen“ wurde zum 30.09.2017 veröffentlicht (https://www.umweltministerkonferenz.de/umlbeschluesse/umlaufBericht2017_19.pdf) und enthält die Forderung nach der Entwicklung geeigneter Untersuchungs- und Analyseverfahren wie eines Summenparameters.

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel.: +49 (0)340 21 03-0
Fax: +49 (0)340 21 03-22 85
www.uba.de

Dienstgebäude Bismarckplatz
Bismarckplatz 1
14193 Berlin

Dienstgebäude Corrensplatz
Corrensplatz 1
14195 Berlin

Dienstgebäude Marienfelde
Schichauweg 58
12307 Berlin

Dienstgebäude Bad Elster
Heinrich-Heine-Str. 12
08645 Bad Elster

Dienstgebäude Langen
Paul-Ehrlich-Str. 29
63225 Langen

Gedruckt auf Recyclingpapier aus 100% Altpapier mit dem Blauen Engel.

Dafür sollen im Rahmen des Vorhabens Abwässer aus Industrieanlagen verschiedener Herkunftsbereiche kommunales Abwasser untersucht werden. Zur Aufnahme ins Untersuchungsprogramm sind typische Branchen vorgesehen, bei denen davon auszugehen ist, dass das Abwasser nennenswerte Konzentrationen an PFAS aufweisen. Die Analyse der Abwässer soll sowohl auf ausgewählte per- und polyfluorierte Einzelstoffe als auch auf den neuen Summenparameter „adsorbierbares organisch gebundenes Fluor“ (AOF) durchgeführt werden.

Die angestrebte Etablierung des Summenparameters brächte den Vorteil, dass eine routinemäßige Überwachung von fluororganischen Verbindungen / PFAS künftig nicht mehr zwangsläufig über die wesentlich kostenintensivere Einzelstoffanalytik erfolgen muss. Das Verfahren befindet sich aktuell in der Normung. In diesem Zusammenhang sollen die Untersuchungsergebnisse auch genutzt werden, um Informationen über abwasserspezifische Randbedingungen zu erhalten, die dann ggf. bei der Standardisierung berücksichtigt werden können.

Für das Erreichen der oben genannten Ziele des Forschungsvorhabens bittet der Bund um ihre aktive Unterstützung, indem Sie es dem Auftragnehmer des Forschungsvorhabens ermöglichen, entsprechende Abwasserproben für die Untersuchungen zu gewinnen.

Denn auf der Grundlage der Ergebnisse soll nicht nur ein Vorschlag zur Festschreibung des neuen Analyseverfahrens erarbeitet werden, sondern es sollen auch konkrete, vor allem aber, an der Realität orientierte Anforderungen abgeleitet werden.

Das Umweltbundesamt wird, sofern dies gewünscht wird, veranlassen, dass die BfG Ihnen Details zu Umfang, Beginn und Durchführung der Probenahme usw. in einem ergänzenden Schreiben mitteilt.

Die Daten werden selbstverständlich vertraulich behandelt. Das Umweltbundesamt wird die Daten mit dem Forschungsbericht ausschließlich in anonymisierter und aggregierter Form veröffentlichen. Bei Interesse ihrerseits werden wir Ihnen die Untersuchungsergebnisse ihrer Proben selbstverständlich zur Verfügung stellen.

Bitte wenden Sie sich bei Fragen gern an uns.

Mit freundlichen Grüßen

Im Auftrag



A.2 HPLC-MS/MS-Methodenentwicklung

A.2.1 Optimierung der MS-Parameter und Zuordnung der internen Standards

Tabelle 10: Massen der Molekül- und Fragmentionen (Q1, Q3) sowie optimierte MRM-Parameter der Analyten und verwendete interne Standards.

Substanz	Q1 / m/z	Q3 / m/z	DP / V	CE / eV	CXP / V	IS
PFBA	213	169	-5	-13	-15	PFBA- ¹³ C ₄
PFBA- ¹³ C ₄	217	172	0	-13	-16	
PFPeA	263	219	-10	-12	-12	PFPeA- ¹³ C ₅
PFPeA- ¹³ C ₅	268	223	-10	-11	-9	
PFHxA_a	313	269	-15	-13	-11	PFHxA- ¹³ C ₅
PFHxA_b	313	119	-15	-28	-14	PFHxA- ¹³ C ₅
PFHxA- ¹³ C ₅	318	273	-10	-13	-11	
PFHpA_a	363	319	-20	-13	-12	PFHpA- ¹³ C ₄
PFHpA_b	363	169	-20	-23	-14	PFHpA- ¹³ C ₄
PFHpA- ¹³ C ₄	367	322	-15	-13	-14	
HPFHpA_a	345	281	-20	-15	-9	PFHpA- ¹³ C ₄
HPFHpA_b	345	131	-20	-33	-12	PFHpA- ¹³ C ₄
PFOA_a	413	369	-15	-14	-14	PFOA- ¹³ C ₈
PFOA_b	413	169	-15	-24	-14	PFOA- ¹³ C ₈
PFOA- ¹³ C ₈	421	376	-20	-14	-15	
PFNA_a	463	419	-25	-15	-15	PFNA- ¹³ C ₉
PFNA_b	463	219	-25	-22	-18	PFNA- ¹³ C ₉
PFNA- ¹³ C ₉	472	427	-36	-15	-17	
PFDA_a	513	469	-35	-16	-23	PFDA- ¹³ C ₆
PFDA_b	513	269	-35	-25	-20	PFDA- ¹³ C ₆
PFDA- ¹³ C ₆	519	474	-30	-15	-19	
PFBS_a	299	99	-40	-35	-10	PFBS- ¹³ C ₃
PFBS_b	299	80	-40	-60	-8	PFBS- ¹³ C ₃
PFBS- ¹³ C ₃	302	80	-80	-67	-10	
PFPeS_a	349	80	-80	-80	-8	PFHxS- ¹³ C ₃
PFPeS_b	349	99	-80	-40	-10	PFHxS- ¹³ C ₃
PFHxS_a	399	80	-90	-90	-8	PFHxS- ¹³ C ₃
PFHxS_b	399	99	-90	-74	-8	PFHxS- ¹³ C ₃
PFHxS- ¹³ C ₃	402	80	-110	-94	-9	
PFHpS_a	449	80	0	-100	-9	PFOS- ¹³ C ₈
PFHpS_b	449	99	0	-90	-11	PFOS- ¹³ C ₈
PFOS_a	499	80	-120	-115	-8	PFOS- ¹³ C ₈
PFOS_b	499	99	-120	-100	-10	PFOS- ¹³ C ₈
PFOS- ¹³ C ₈	507	80	-120	-120	-9	
PFNS_a	549	80	-160	-125	-10	PFOS- ¹³ C ₈
PFNS_b	549	99	-160	-100	-10	PFOS- ¹³ C ₈
PFDS_a	599	80	-120	-135	-9	PFOS- ¹³ C ₈
PFDS_b	599	99	-120	-115	-11	PFOS- ¹³ C ₈

Substanz	Q1 / m/z	Q3 / m/z	DP / V	CE / eV	CXP / V	IS
3:3-FTCA_a	241	117	-20	-45	-10	PFPeA- ¹³ C ₅
3:3-FTCA_b	241	177	-20	-11	-12	PFPeA- ¹³ C ₅
4:3-FTCA_a	291	167	0	-32	-15	PFHxA- ¹³ C ₅
4:3-FTCA_b	291	187	0	-18	-15	PFHxA- ¹³ C ₅
5:3-FTCA_a	341	237	-30	-18	-23	PFHpA- ¹³ C ₄
5:3-FTCA_b	341	217	-30	-35	-20	PFHpA- ¹³ C ₄
4:2-FTS_a	327	307	0	-27	-12	4:2-FTS- ¹³ C ₂
4:2-FTS_b	327	81	0	-57	-8	4:2-FTS- ¹³ C ₂
4:2-FTS- ¹³ C ₂	329	309	-80	-27	-13	
6:2-FTS_a	427	407	-70	-32	-17	6:2-FTS- ¹³ C ₂
6:2-FTS_b	427	81	-70	-75	-10	6:2-FTS- ¹³ C ₂
6:2-FTS- ¹³ C ₂	429	409	-70	-32	-18	
8:2-FTS_a	527	507	-130	-38	-20	8:2-FTS- ¹³ C ₂
8:2-FTS_b	527	81	-130	-90	-9	8:2-FTS- ¹³ C ₂
8:2-FTS- ¹³ C ₂	529	509	-130	-37	-20	
FOSAA_a	556	498	-70	-38	-20	N-MeFOSAA-d ₃
FOSAA_b	556	419	-70	-35	-17	N-MeFOSAA-d ₃
N-MeFOSAA_a	570	483	-36	-22	-34	N-MeFOSAA-d ₃
N-MeFOSAA_b	570	512	-36	-30	-25	N-MeFOSAA-d ₃
N-MeFOSAA-d ₃	573	419	-50	-28	-18	
N-EtFOSAA_a	584	419	-39	-28	-20	N-EtFOSAA-d ₅
N-EtFOSAA_b	584	526	-39	-29	-30	N-EtFOSAA-d ₅
N-EtFOSAA-d ₅	589	419	-50	-28	-15	
6:2diPAP_a	789	79	-120	-155	-10	6:2diPAP- ¹³ C ₄
6:2diPAP_b	789	443	-120	-29	-18	6:2diPAP- ¹³ C ₄
6:2diPAP- ¹³ C ₄	793	445	-150	-30	-18	
8:2diPAP_a	989	79	-170	-155	-9	8:2diPAP- ¹³ C ₄
8:2diPAP_b	989	97	-170	-120	-10	8:2diPAP- ¹³ C ₄
8:2diPAP- ¹³ C ₄	993	545	-200	-33	-22	
ADONA_a	377	251	-20	-16	-9	GenX- ¹³ C ₂
ADONA_b	377	85	-20	-33	-10	GenX- ¹³ C ₂
GenX_a	285	169	-25	-11	-10	GenX- ¹³ C ₂
GenX_b	285	185	-25	-24	-10	GenX- ¹³ C ₂
GenX- ¹³ C ₂	287	169	-25	-11	-16	

A.2.2 Entwicklung der HPLC-Methode

Auf Grundlage von Literaturangaben (DIN 38407-42:2011-03, Ahrens et al. 2009, Coggan et al. 2019) wurden verschiedene chromatographische Säulen und Laufmittel getestet. Die erste geeignete chromatographische Methode wurde mit einer Zorbax EclipsePlus C18-Säule (3,5 µm, 100 mm x 4,6 mm) von Agilent und der Laufmittelkombination 5mM Ammoniumacetat in Reinstwasser (A) und Methanol (B) erzielt.

Um zu überprüfen, ob die Ionisierung der PFAS durch die Ammoniumionen im Laufmittel vermindert wird, wurden für Laufmittel A die Varianten 1: 0,1 % Essigsäure in Reinstwasser und

2: 5 mM Ammoniumacetat + 0,1 % Essigsäure in Reinstwasser getestet. Abbildung 34 bis Abbildung 36 zeigen vergleichend die Chromatogramme der drei Laufmittelkombinationen.

Bei Verwendung von 0,1%-iger Essigsäure als Laufmittel A (Abbildung 35) bildeten die mono- und diPAPs keine scharfen Peaks, waren die Peaks der übrigen PFAS breiter und weniger scharf als bei Verwendung von 5 mM Ammoniumacetat (Abbildung 34) und die Intensitäten der meisten Peaks geringer als bei Verwendung von 5 mM Ammoniumacetat. Diese Laufmittelvariante wurde deshalb nicht als geeignet angesehen.

Bei Kombination von 5 mM Ammoniumacetat und 0,1%-iger Essigsäure im Laufmittel A (Abbildung 36) waren die Peakformen der meisten Analyten außer den monoPAPs vergleichbar mit denen bei Verwendung von 5 mM Ammoniumacetat. Die Intensitäten waren jedoch bei allen Substanzen geringer, so dass auch diese Laufmittelvariante keinen Vorteil gegenüber der ursprünglichen hatte. Deshalb wurde 5 mM Ammoniumacetat als geeignetstes der getesteten wässrigen Laufmittel angesehen.

Abbildung 34: Chromatogramme der ausgewählten PFAS nach funktionellen Gruppen geordnet bei Verwendung der Laufmittel A: 5 mM Ammoniumacetat in Reinstwasser und B: Methanol.

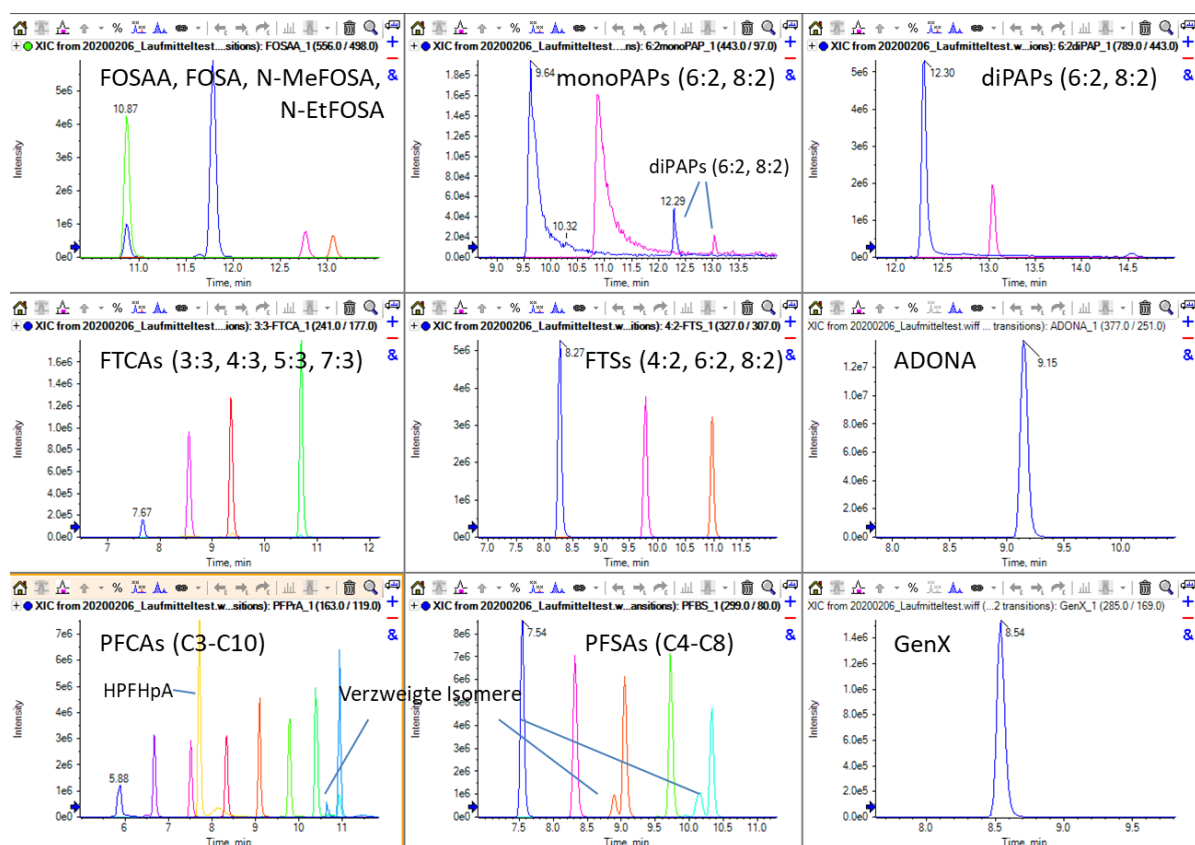


Abbildung 35: Chromatogramme der ausgewählten PFAS nach funktionellen Gruppen geordnet bei Verwendung der Laufmittelvariante 1, A: 0,1 % Essigsäure in Reinstwasser und B: Methanol.

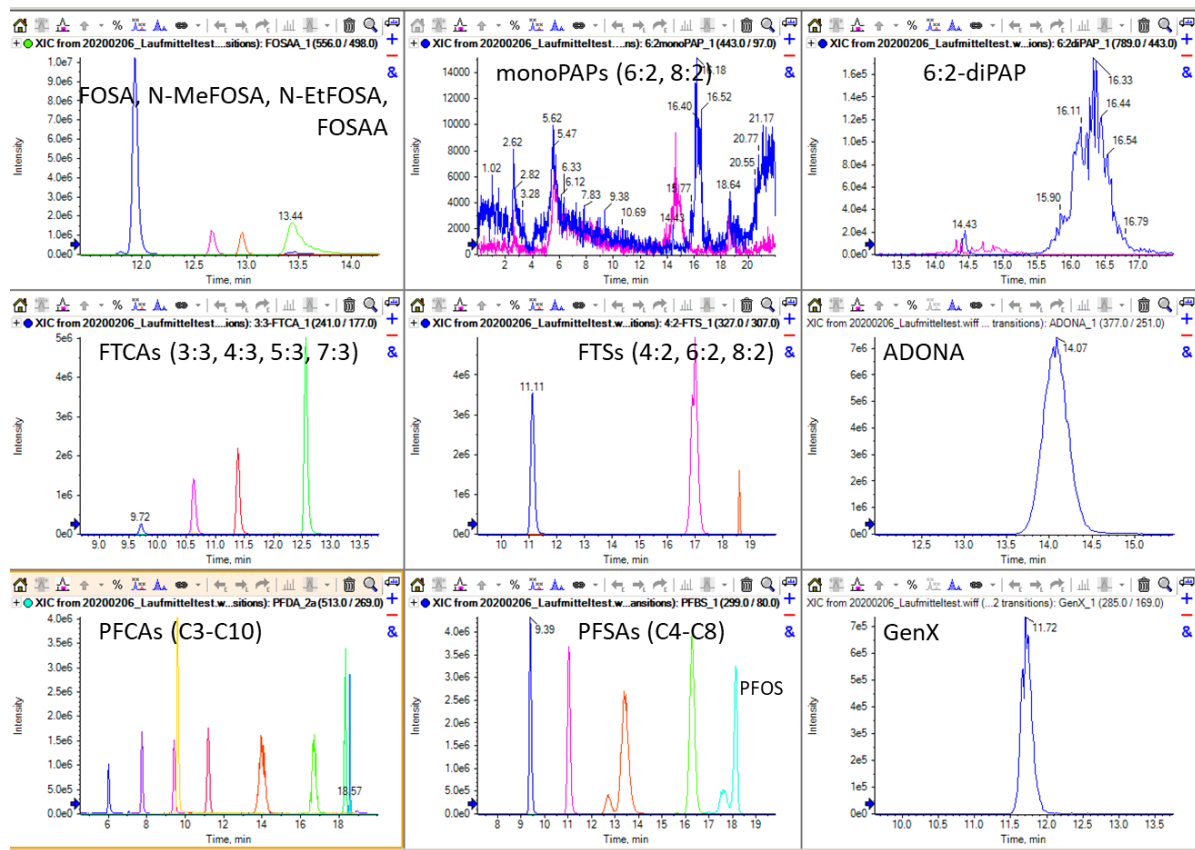
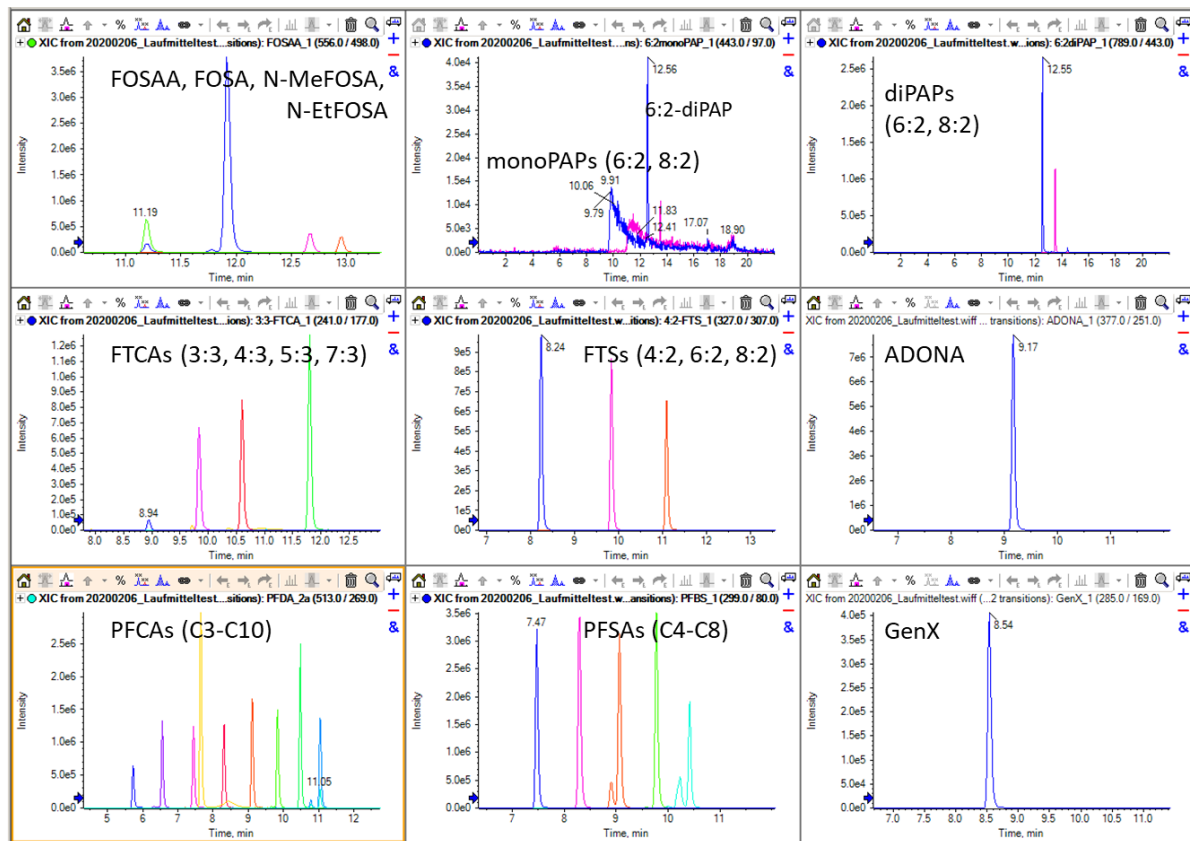


Abbildung 36: Chromatogramme der ausgewählten PFAS nach funktionellen Gruppen geordnet bei Verwendung der Laufmittelvariante 2, A: 5mM Ammoniumacetat + 0,1 % Essigsäure in Reinstwasser und B: Methanol.

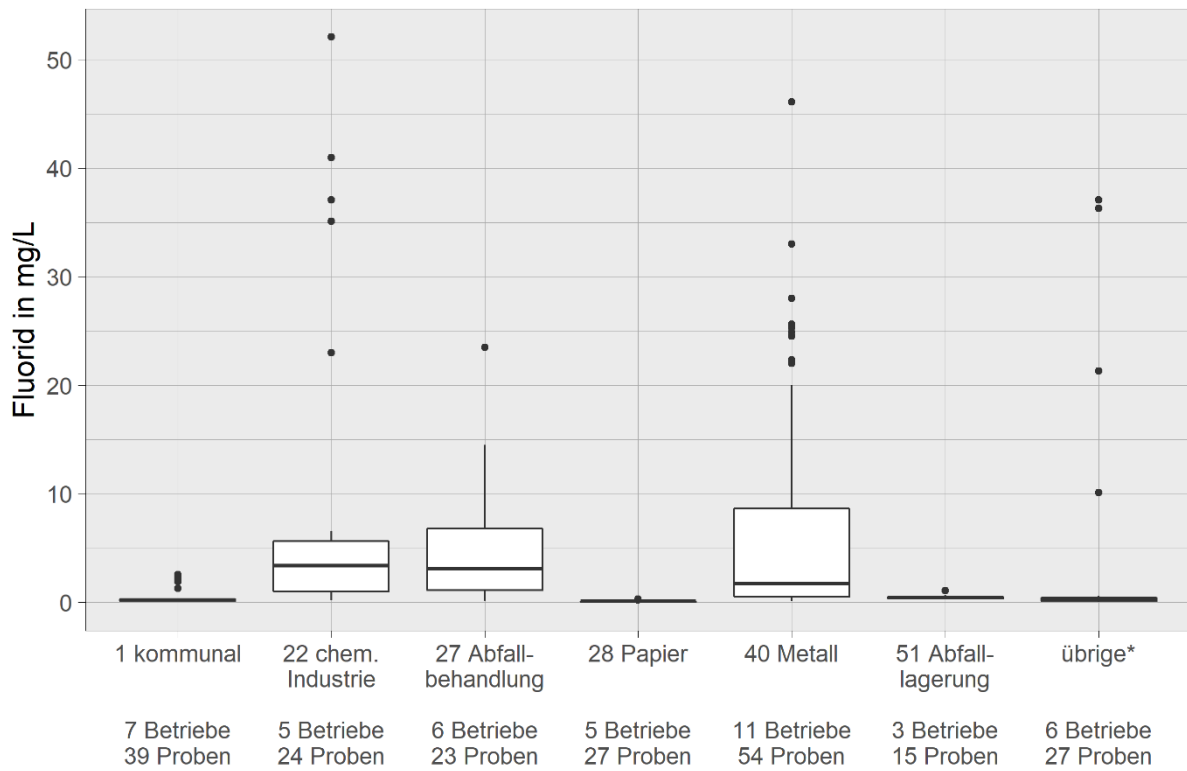


Bei den ersten Messungen von Standards in Methanol/Reinstwasser (50/50) zeigte sich, dass bei einigen Substanzen (v.a. N-MeFOXA, N-EtFOXA) nach einigen Stunden die Peakintensitäten geringer wurden. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass die Analyten tensidisch und z.T. sorptiv sind. Die Erhöhung des Methanol-Anteils konnte diese Effekte verringern. Bei Injektion von größeren Mengen organischen Lösungsmittels (hoher Anteil Lösungsmittel im Vial der Probe/des Standards oder hohes Injektionsvolumen) werden allerdings die Peaks breiter und unsymmetrisch. Deshalb wurde getestet, bei welchen Kombinationen von Methanol-Anteil in Standard bzw. Probe und Injektionsvolumen die meisten Analyten a) scharfe, symmetrische Peaks bilden und b) über die Dauer einer gut 3-tägigen Messserie stabil in Lösung bleiben (Wiederfindung nach 80 Stunden: 80 % – 100 %). Außerdem wurde geprüft, ob in Glas- oder PP-Vials geringere Verluste auftreten. Als bester Kompromiss erwies sich die Abfüllung in PP-Vials und ein Methanol-Anteil von 10 % für ein Injektionsvolumen von 100 µL. 7:3-FTCA, FOXA, N-MeFOXA und N-EtFOXA blieben bei 10 % Methanol nicht stabil in Lösung und konnten deshalb mit der finalen Methode nicht bestimmt werden.

A.3 Begleitparameter in den Proben der Messkampagne

A.3.1 Fluorid

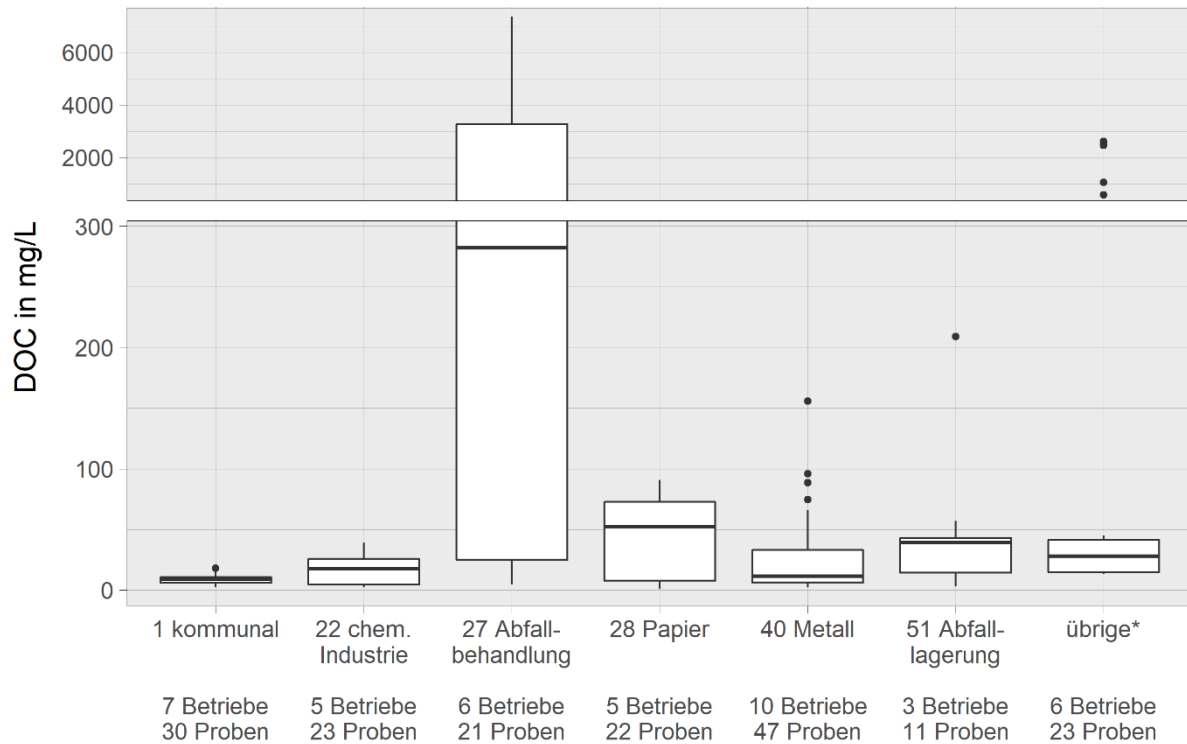
Abbildung 37: Fluorid-Konzentrationen in Proben von kommunalem und industriellem Abwasser.



* Übrige Branchen: Leder, Textil, Halbleiterbauelemente, Druckformen

A.3.2 DOC

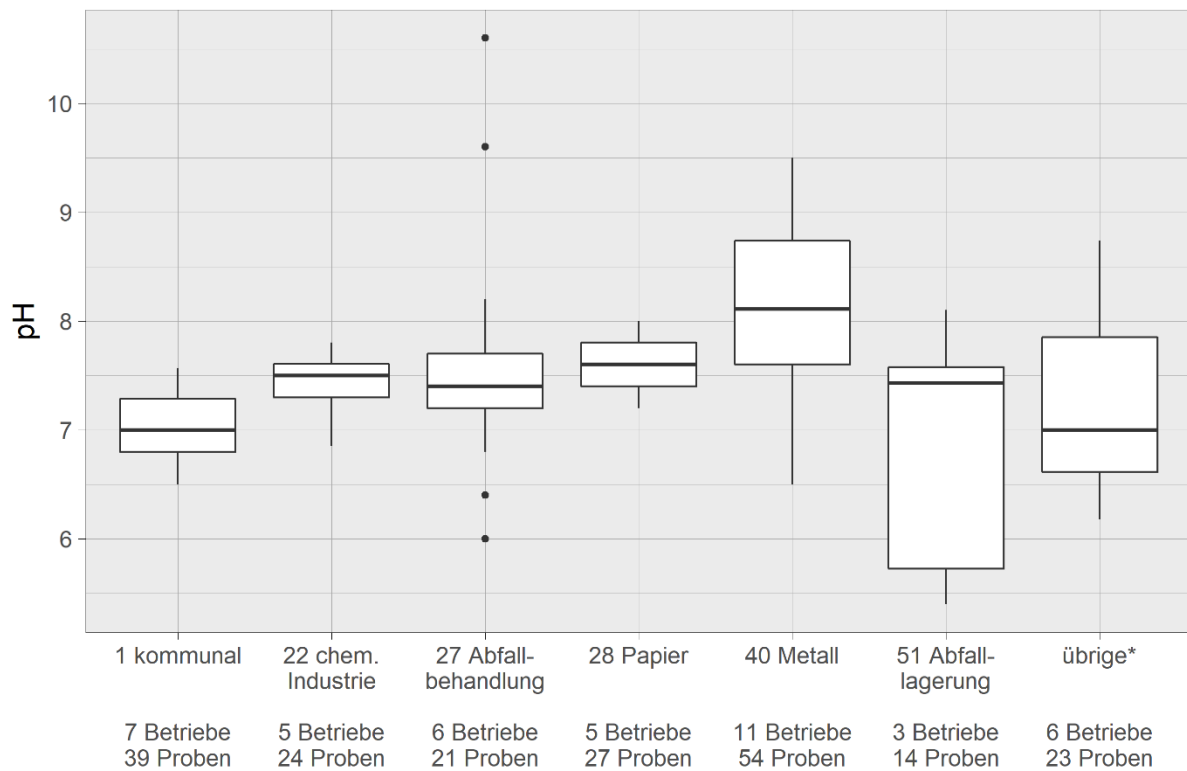
Abbildung 38: DOC-Konzentrationen in Proben von kommunalem und industriellem Abwasser.



* Übrige Branchen: Leder, Textil, Halbleiterbauelemente, Druckformen

A.3.3 pH-Wert

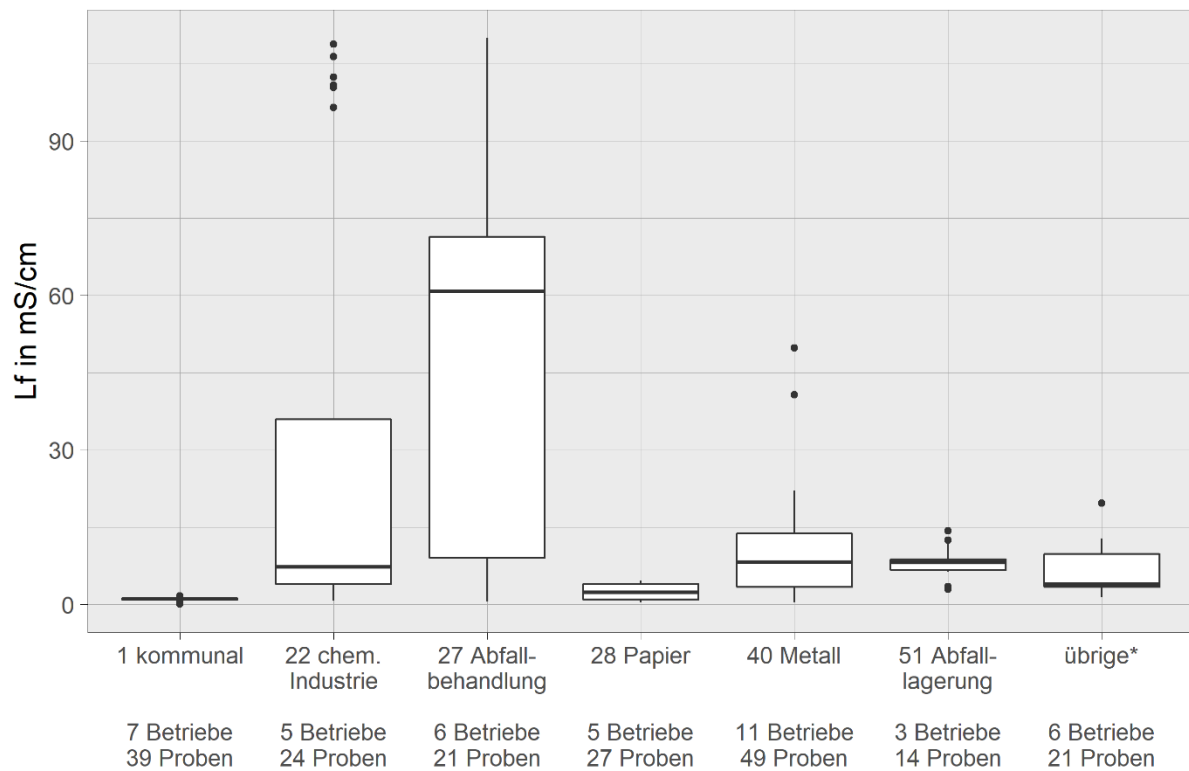
Abbildung 39: pH-Werte in Proben von kommunalem und industriellem Abwasser.



* Übrige Branchen: Leder, Textil, Halbleiterbauelemente, Druckformen

A.3.4 Elektrische Leitfähigkeit

Abbildung 40: Elektrische Leitfähigkeit in Proben von kommunalem und industriellem Abwasser.



* Übrige Branchen: Leder, Textil, Halbleiterbauelemente, Druckformen

A.4 Gegenüberstellung AOF-Konzentrationen in Industrieabwasser mit verschiedenen Methoden zur Ergebnisermittlung

Abbildung 41: Vergleich der AOF-Ergebnisse in kommunalen Abwasserproben bei Anwendung verschiedener Methoden zur Ergebnisermittlung.

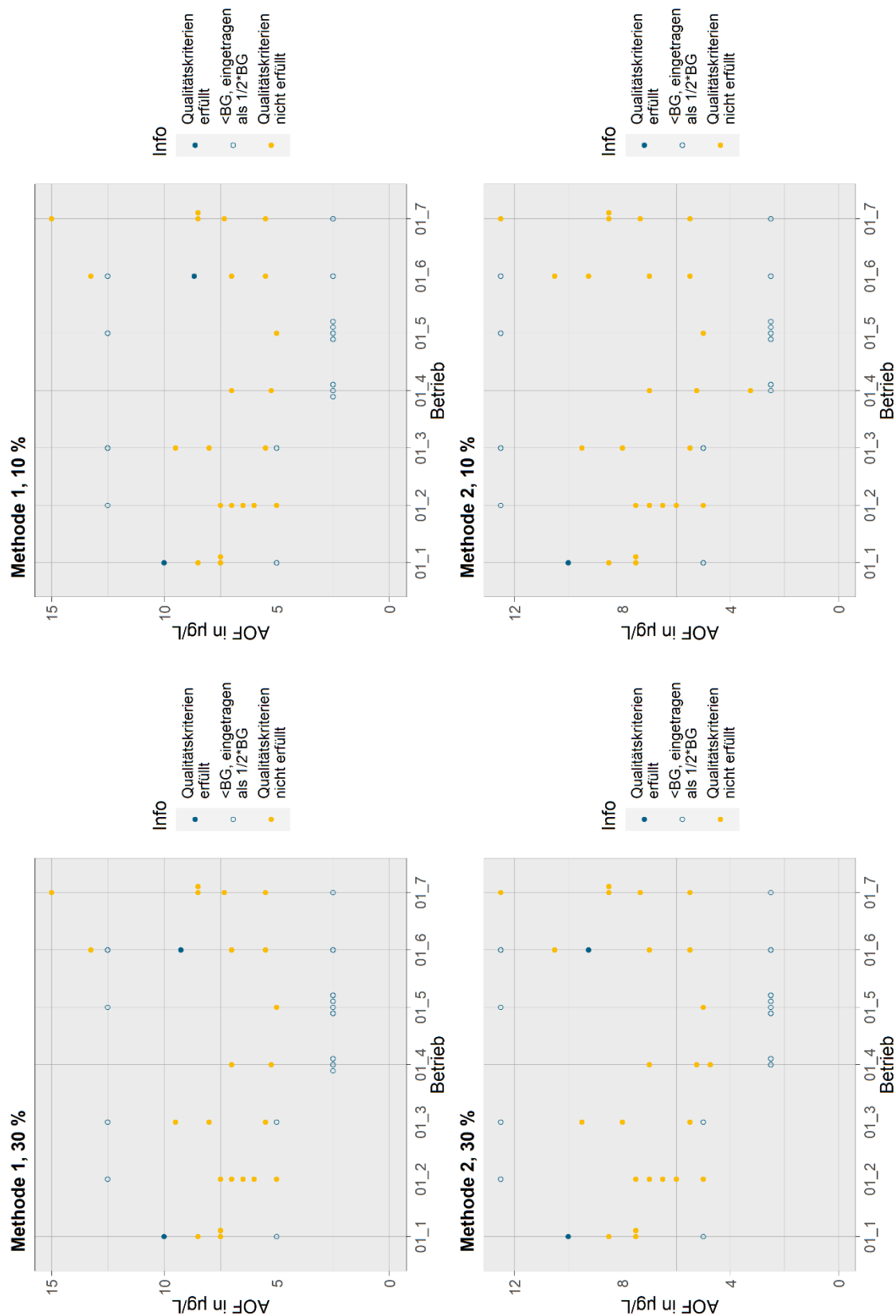


Abbildung 42: Vergleich der AOF-Ergebnisse in Abwasserproben aus chemischen Industriebetrieben bei Anwendung verschiedener Methoden zur Ergebnisermittlung.

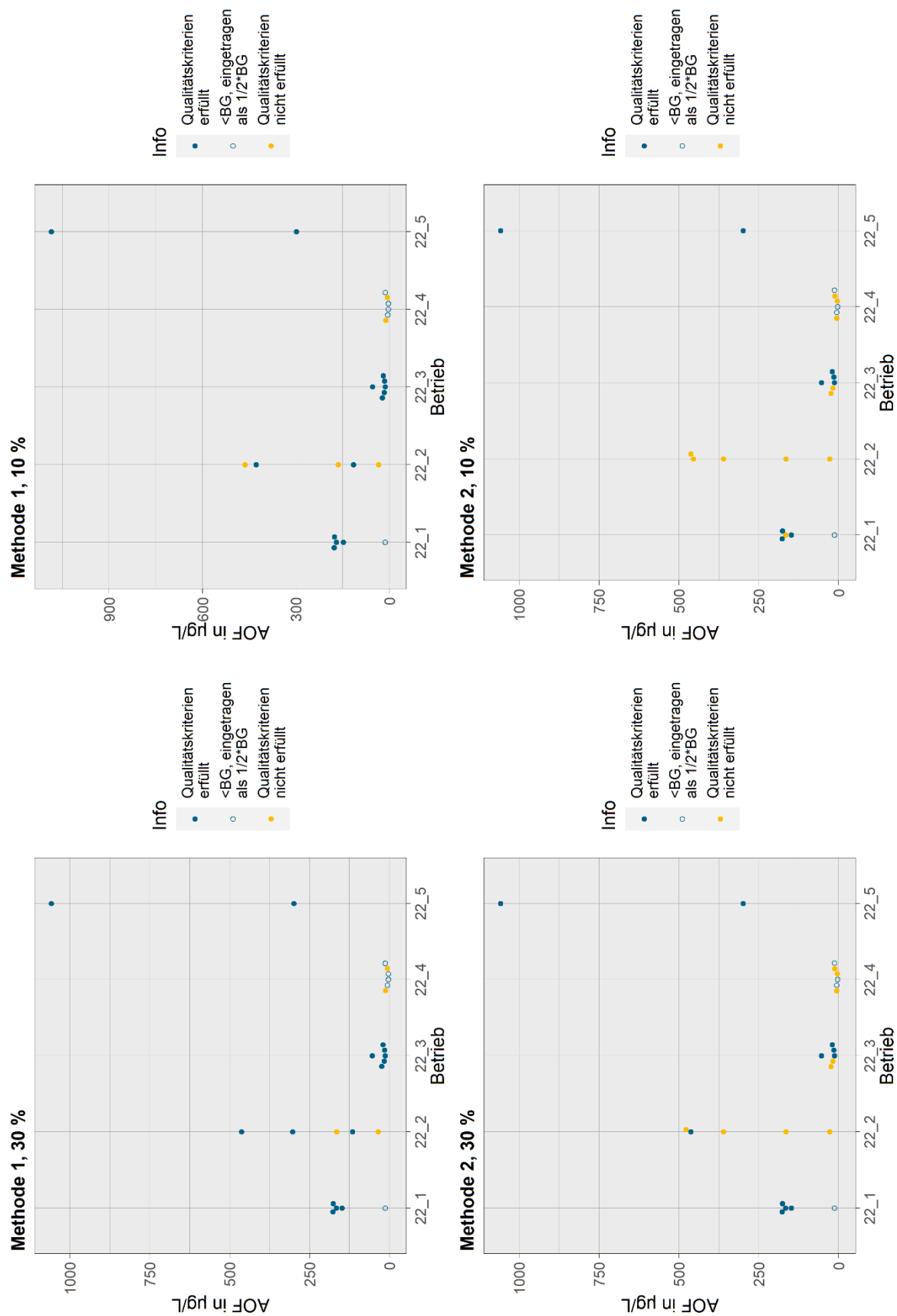


Abbildung 43: Vergleich der AOF-Ergebnisse in Abwasserproben aus chemischer und physikalischer Abfallbehandlung.

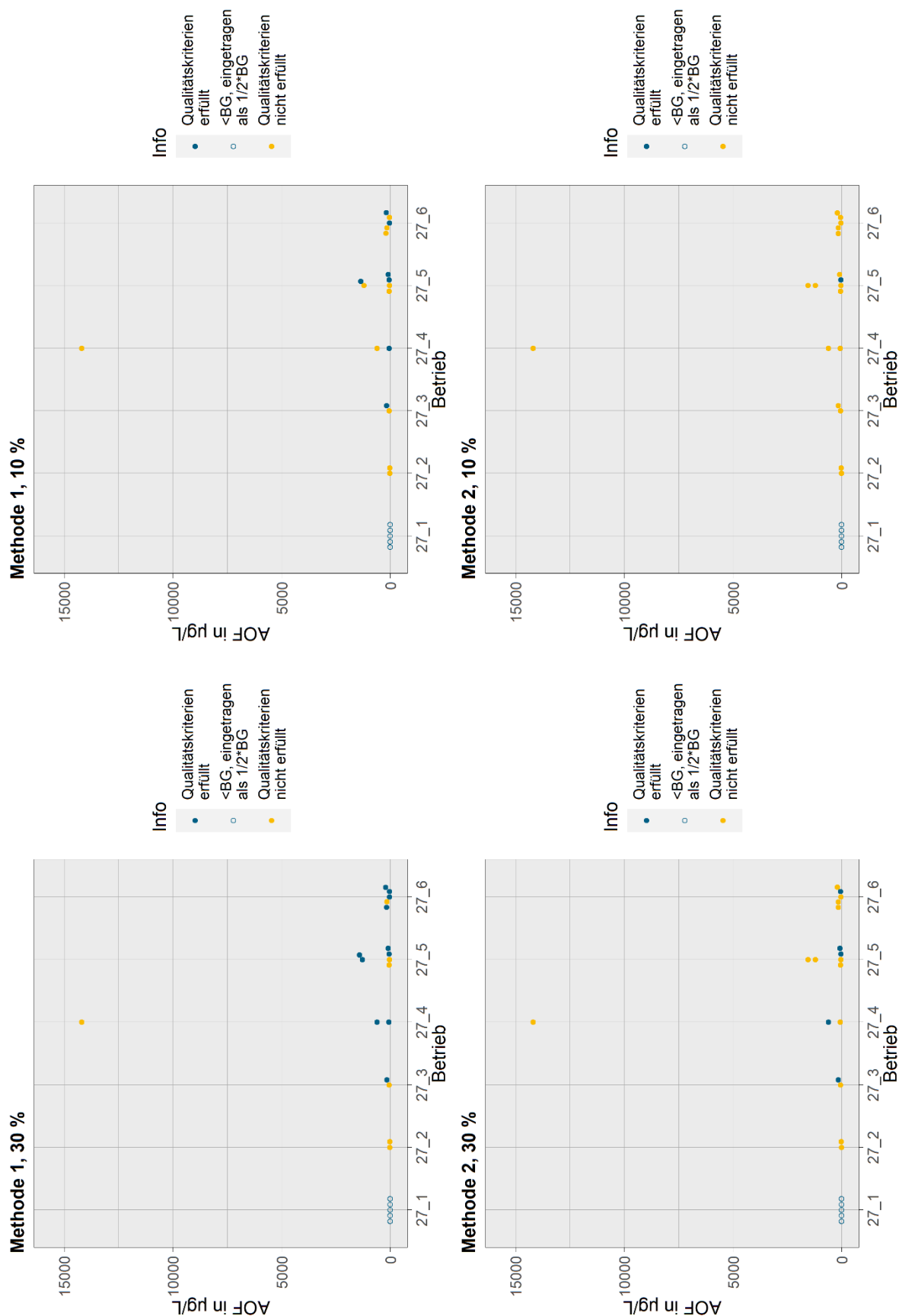


Abbildung 44: Vergleich der AOF-Ergebnisse in Abwasserproben aus der Papierindustrie.

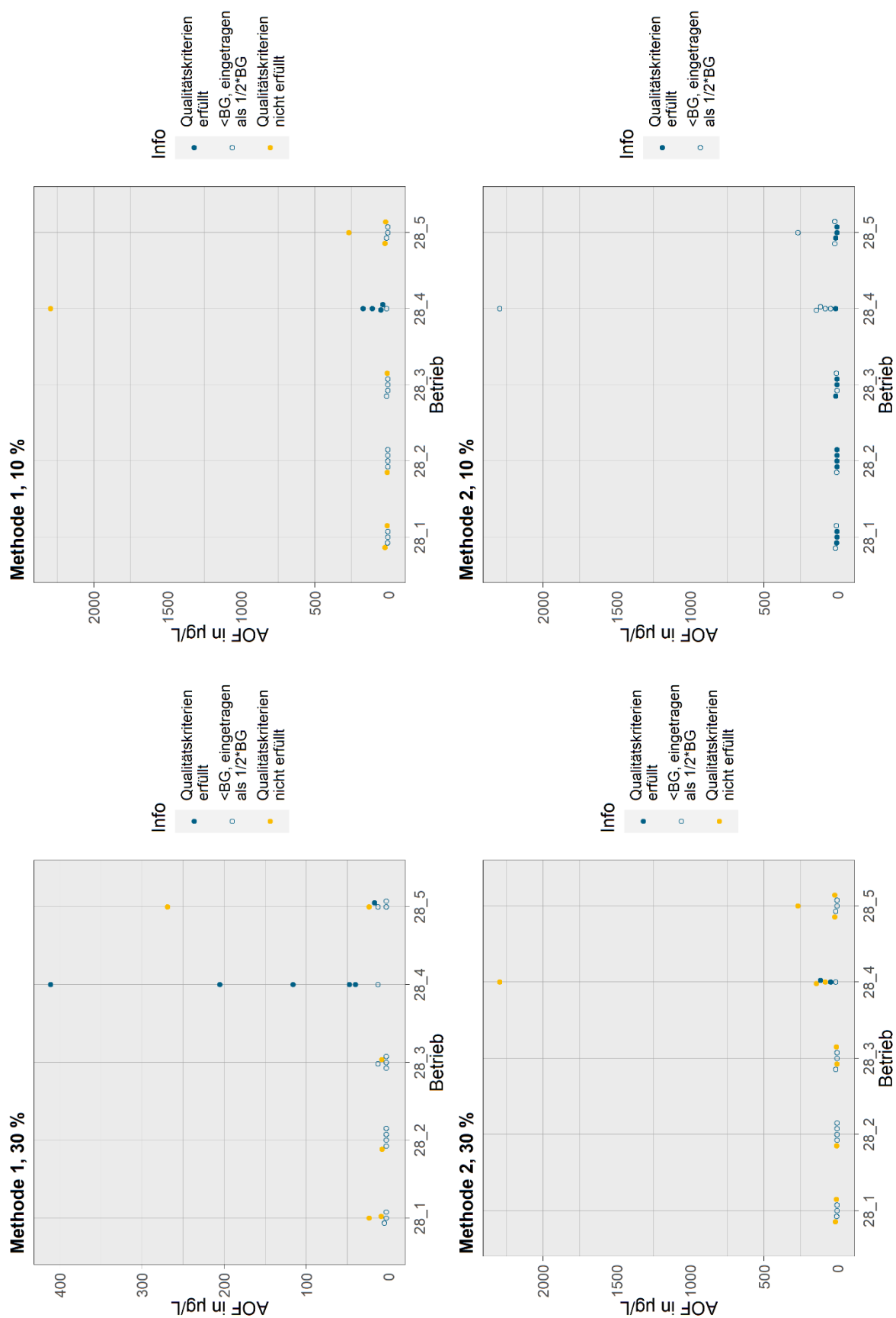


Abbildung 45: Vergleich der AOF-Ergebnisse in Abwasserproben aus Metall be- und verarbeitenden Betrieben.

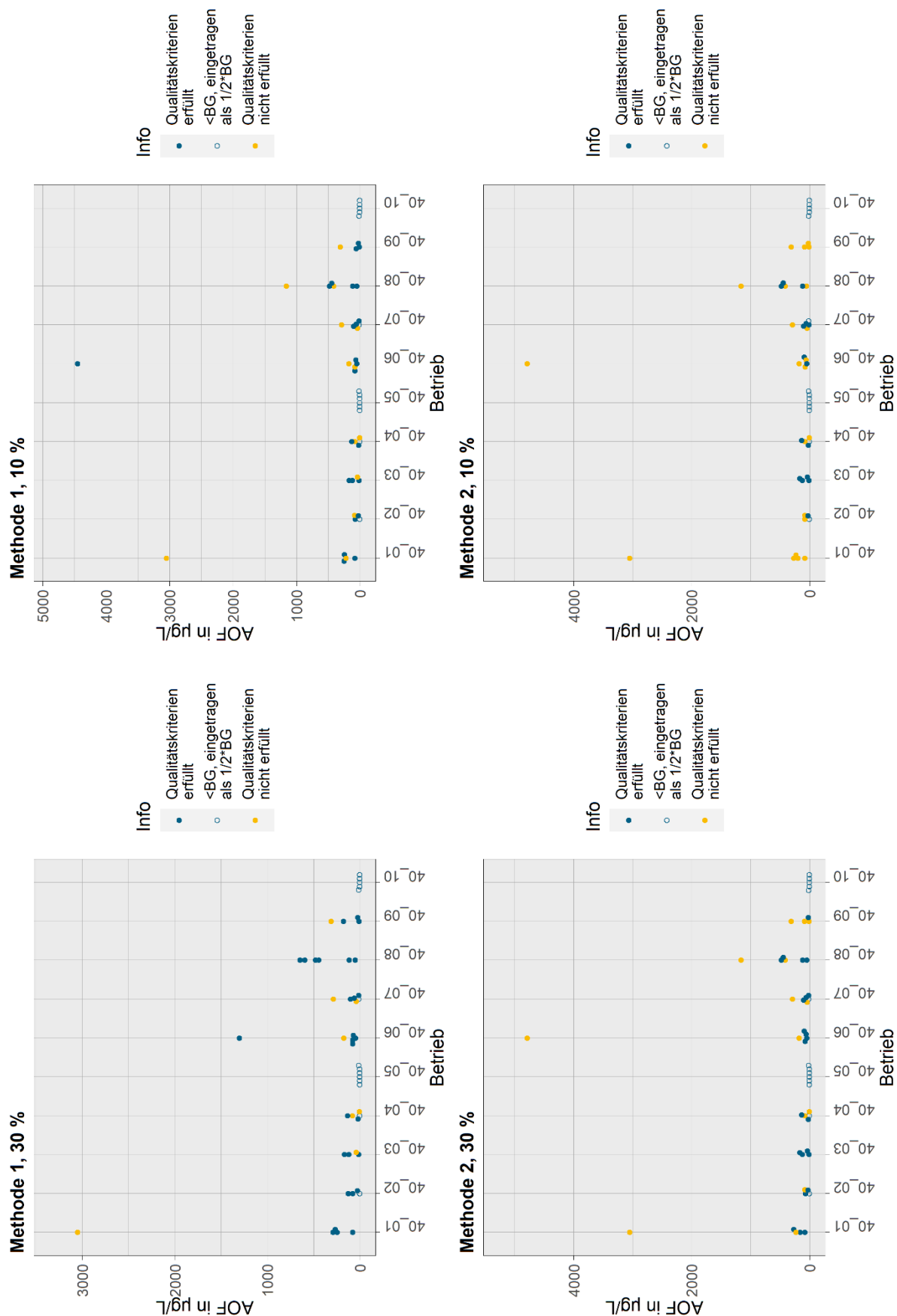


Abbildung 46: Vergleich der AOF-Ergebnisse in Abwasserproben von oberirdisch gelagerten Abfällen.

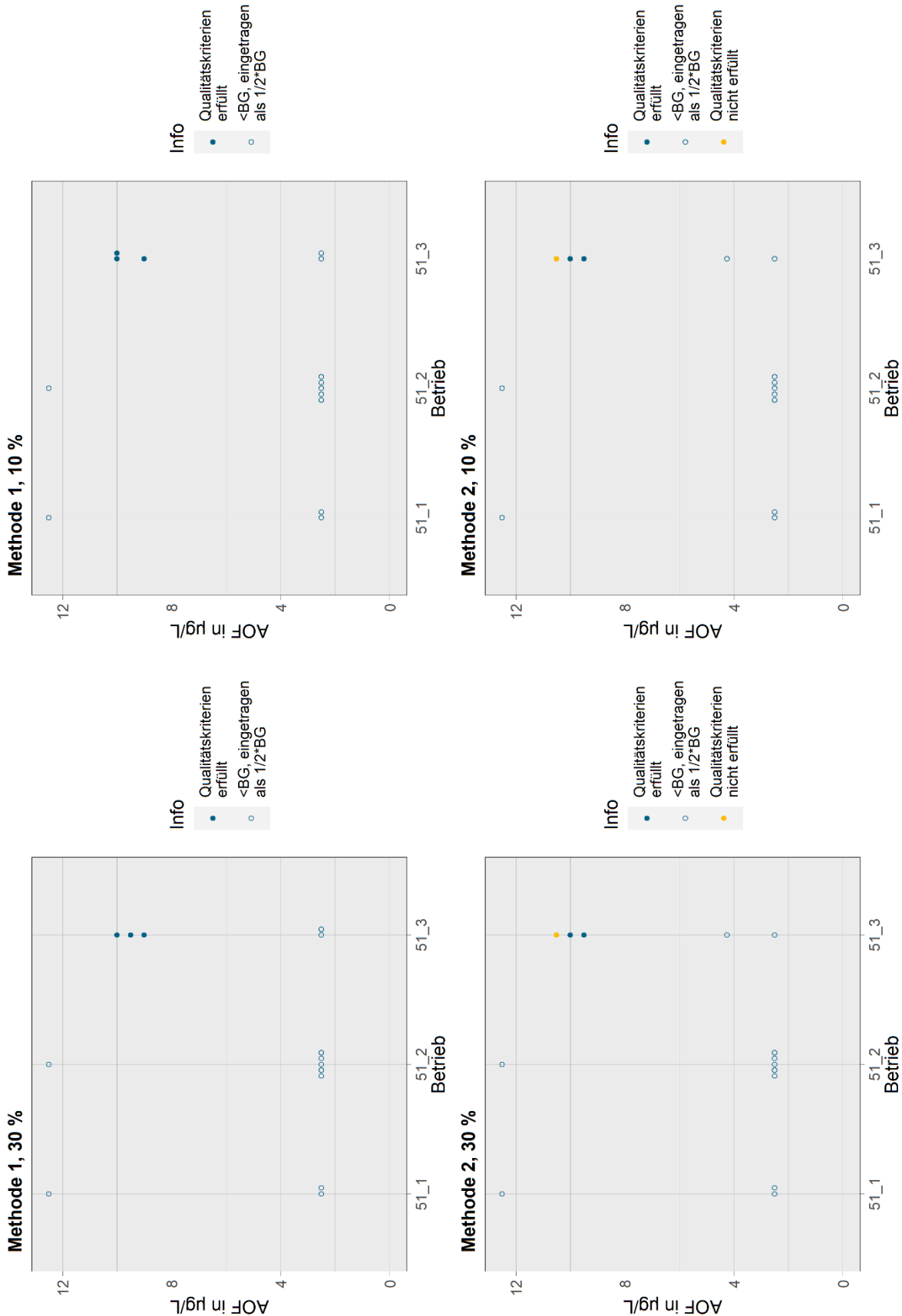


Abbildung 47: Vergleich der AOF-Ergebnisse in Abwasserproben aus den Branchen Leder, Textil, Halbleiterbauelemente und Druckformen.

