



Ben-Gurion University
of the Negev

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Open-Minded



Bundesanstalt für
Materialforschung
und -prüfung

Sicherheit in Technik und Chemie

18.06.2024

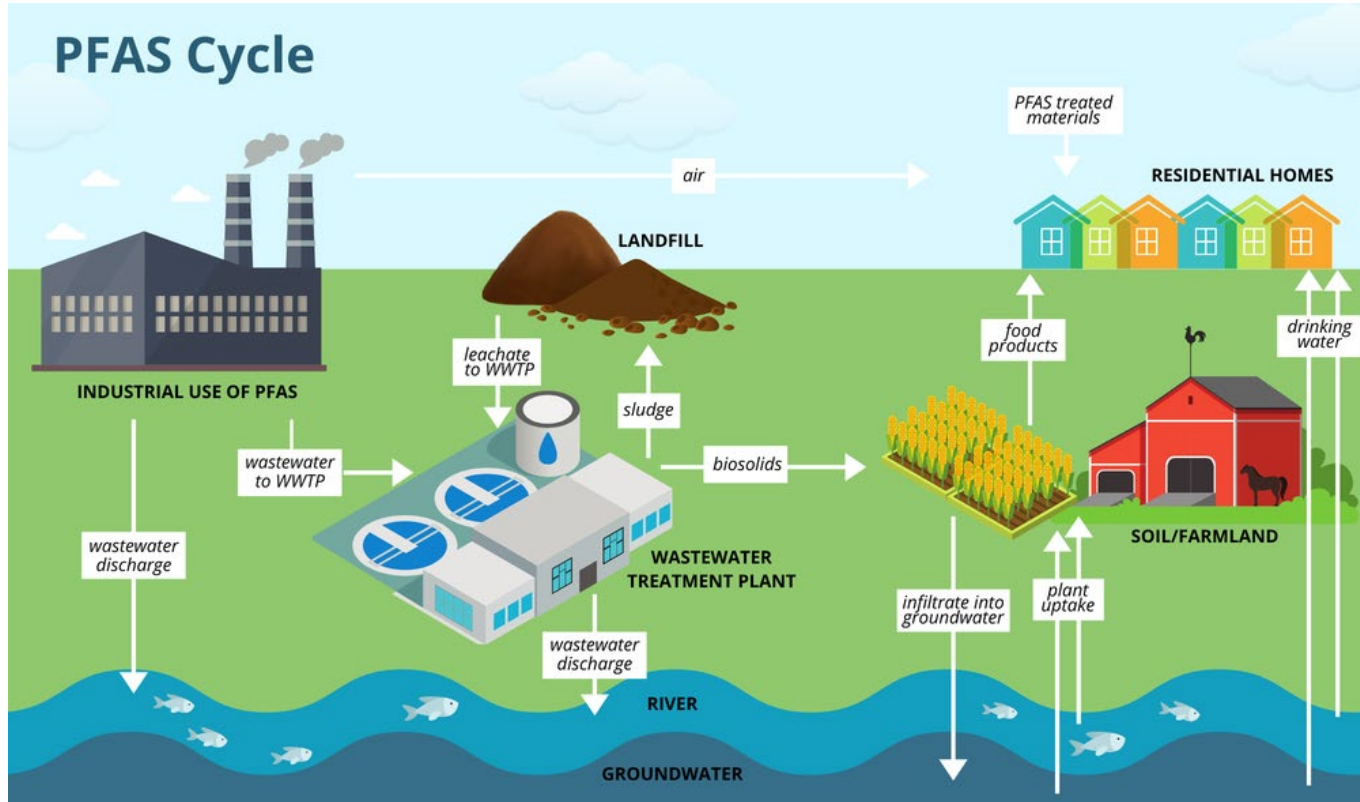
DETEKTION, QUANTIFIZIERUNG UND ENTFERNUNG VON INSBESONDERE ULTRAKURZKETTIGEN PFAS IN GRUNDWASSER

Christian Vogel, Peter Leube und Franz-Georg Simon

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin, Germany

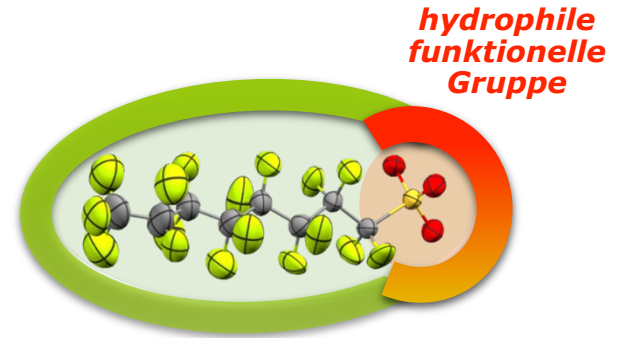
www.bam.de

PFAS in Kreislauf



Ultrakurzkettige Per- und Polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

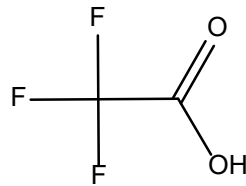
- Vorschriften und Beschränkungen führen zu einer Verlagerung von langkettigen ($>C_8$) PFAS zu kurz- (C_4 - C_7) und ultrakurzkettigen (C_1 - C_3) PFAS.
- Ultrakurzkettige PFAS haben eine hohe Mobilität sowohl in der Luft als auch im Wasser.
- Aufgrund der hohen Polarität und Wasserlöslichkeit ist die Bioakkumulation von ultrakurzen PFAS gering.
- Die hohe Persistenz führt jedoch zu einer Anreicherung in Gewässern, was zu potenziellen Risiken für Wasserorganismen und einer erhöhten externen Exposition des Menschen über das Trinkwasser führt



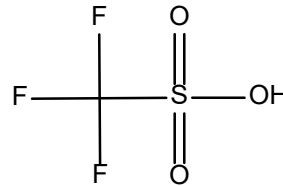
lipophobe & hydrophobe Seitenkette

Ultrakurz-kettige Per- und Polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

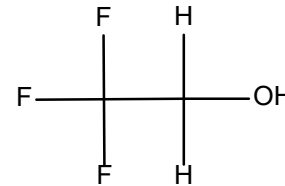
- Ultrakurze PFAS wie Trifluoressigsäure (TFA) sind für eine Reihe von Organismen gering bis mäßig giftig.
- Ultrakurze PFAS können natürliche und anthropogene Barrieren durchdringen und schließlich in Trinkwasserquellen gelangen. Da sie durch die üblichen Trinkwasseraufbereitungsverfahren nicht ausreichend entfernt werden, können sie in den menschlichen Konsum gelangen.



TFA

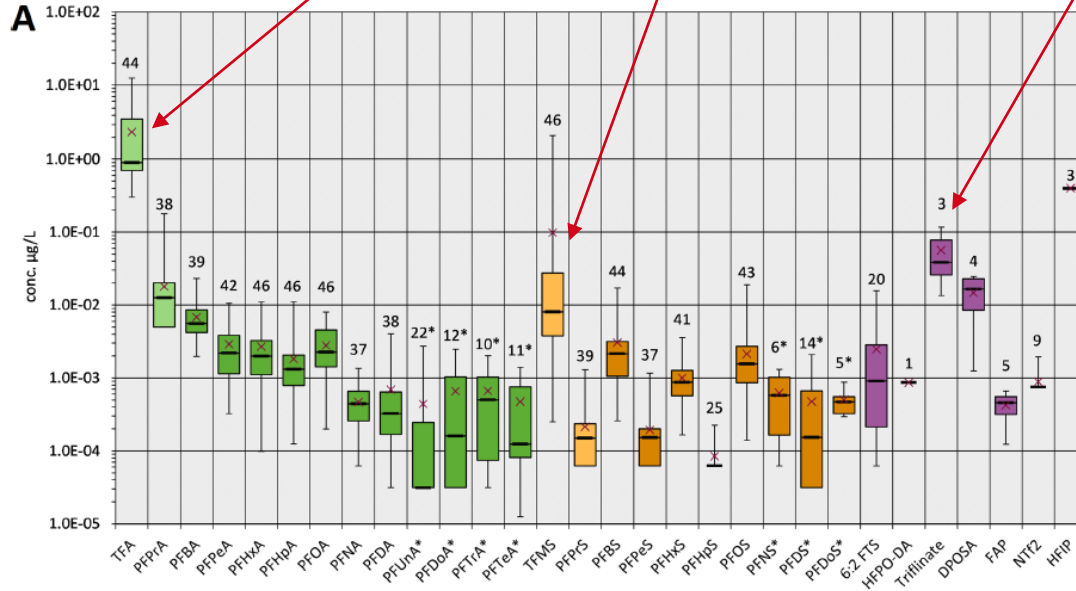
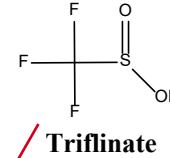
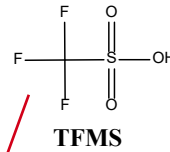
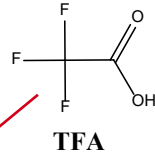


TFMS



TFEtOH

Ultrakurz-kettige PFAS im Wasser in Deutschland

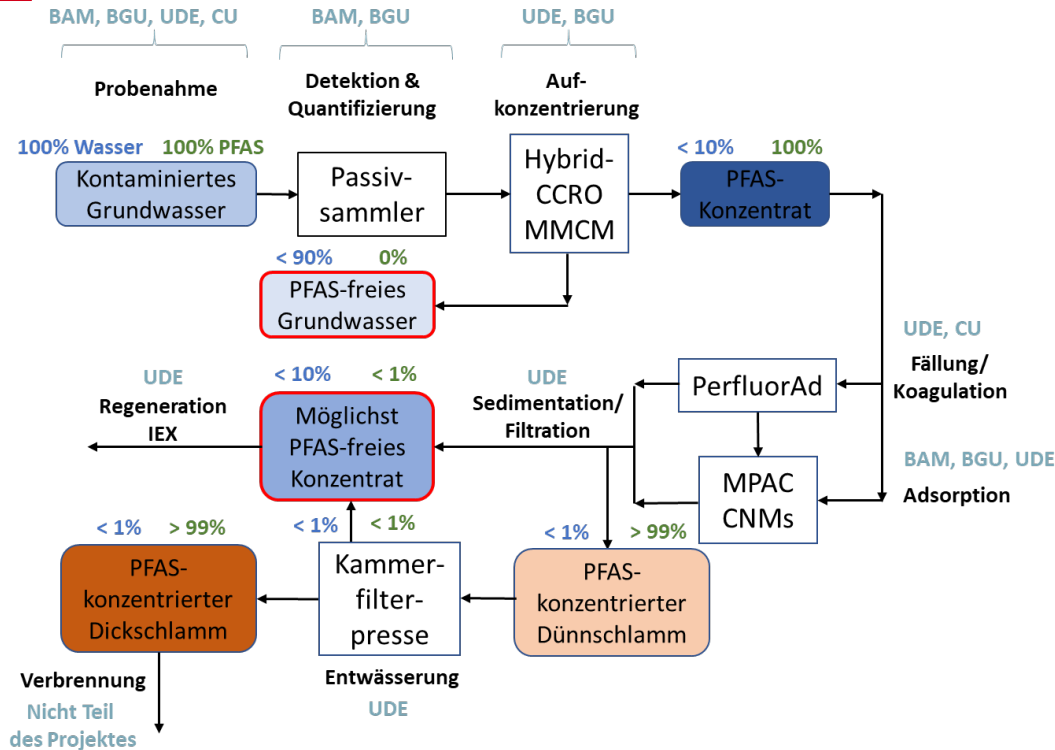


Konzentrationen von PFAS in verschiedenen Wasserquellen (Grundwasser, Oberflächengewässer) in Deutschland

Projektziele:

- Entwicklung einer GC-MS Headspace Analysenmethode und eines Passivsammlers für ultrakurzkettige PFAS
- Entwicklung und Optimierung von Membranverfahren zur Rückhaltung von PFAS und zur Herstellung von PFAS-freiem Wasser, einschließlich hybrider hybriden Umkehrosmose mit geschlossenem Kreislauf (CCRO) und Mixed Matrix Composite Nanofiltrationsmembranen (MMCM)
- Entfernung von PFAS durch neuartige Koagulations- und Adsorptionsverfahren auf der Grundlage von kohlenstoffhaltiger Nanomaterialien und magnetisch trennbarer Pulveraktivkohle.

DEFEAT-PFAS Projekt



Projektpartner:

Ben Gurion University of the Negev (A. Ronen, O. Nir)

Uni Duisburg-Essen (S. Panglich)

BAM (C. Vogel)

Weitere Partner:

Cornelsen Umwelttechnologie

TDL Energie

Niedersächsisches Landesamt für Bau und Liegenschaften

Herausforderung PFAS Analytik

XRF, PIGE, CIC, HR-CS-GFMAS, ICP-MS: Gesamtes Fluor (Anorganisch + Organisch)

^{19}F NMR: Gesamtes organisches Fluorid

CIC, HR-CS-GFMAS: Ad./Extr. OF (AOF/EOF) – Organic F, including non-PFAS

LC-HRMS: LC- and ESI-erfassbares PFAS

GC-HRMS:
GC-erfassbares PFAS

TOPA/THPA: Precursor von PFAS

LC-MS/MS:
Targeted PFAS

IC-MS:
Targ.

GC-MS/MS:
Targeted PFAS

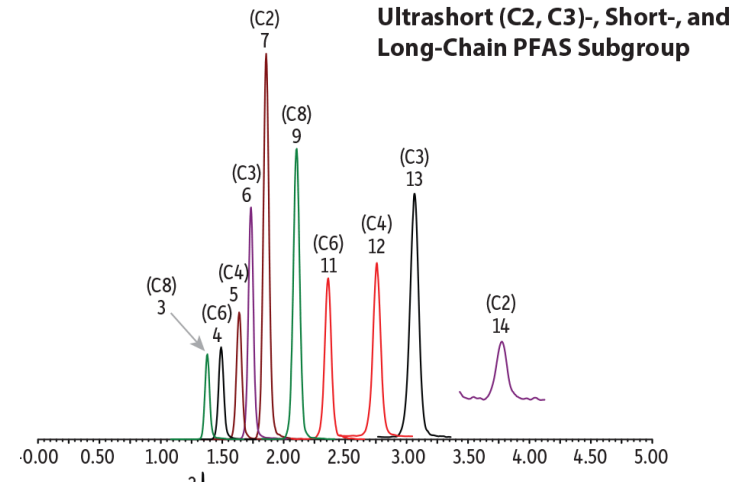
Techniken für den Pool der ultrakurz-kettigen PFAS:

- LC-MS/MS - HILIC
- LC-MS/MS - SFC
- IC-MS
- GC-MS

modifiziert von McDonough et al. 2019

LC-MS/MS – HILIC – für die Analytik von ultrakurzkettigen PFAS

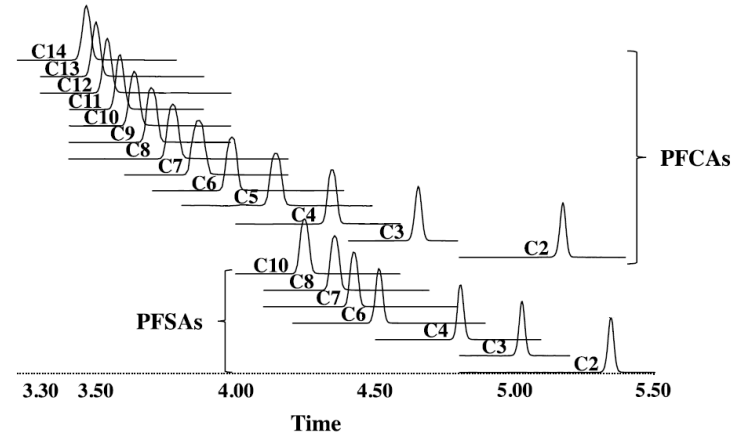
- Die herkömmliche LC-MS/MS mit einer unpolaren C18-Säule wird routinemäßig für die Untersuchung von C₄- bis C₁₄-PFAS-Verbindungen verwendet.
- Ultrakurzkettige PFAS lassen sich aber mit einer **HILIC-Säule (engl. Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography)** analysieren.



Quelle: Restek.com

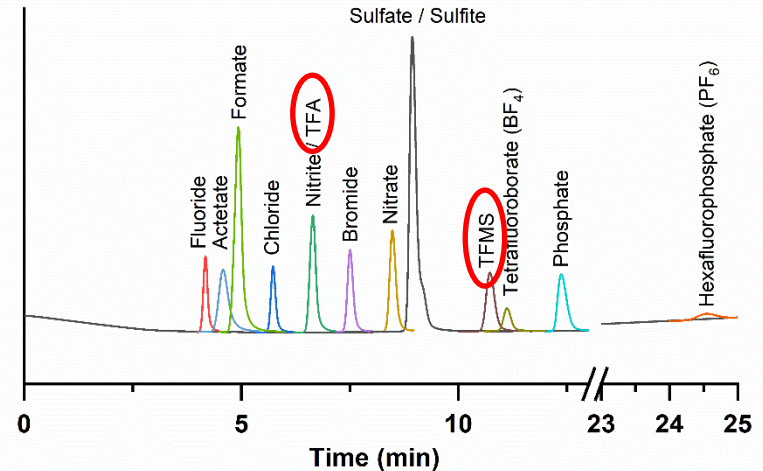
LC-MS/MS – SFC – für die Analytik von ultrakurzkettigen PFAS

- Die **superkritische Flüssigkeitschromatographie** (SFC) ist eine auf LC-MS/MS basierende Technik, bei der die Trennung durch Manipulation der Dichte einer superkritischen Flüssigkeit und der Zusammensetzung der superkritischen Flüssigkeit und eines Lösungsmittels erreicht wird.
- Die SFC ermöglicht die chromatografische Trennung von hochpolaren, ultrakurzkettigen Perfluorcarbon-säuren (PFCAs) und Perfluorsulfonsäuren (PFSAAs).



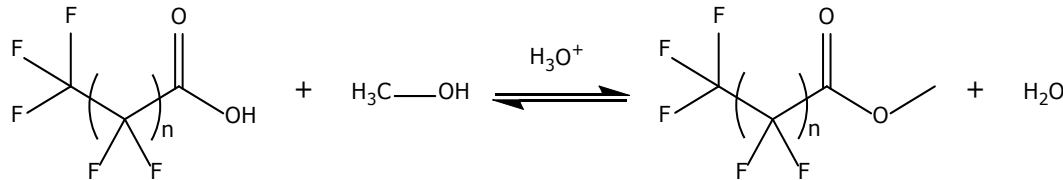
IC(-MS) für die Analytik von ultrakurzkettigen PFAS

- Die **Ionenchromatographie (IC)** ist eine leistungsstarke Technik zur Analyse von Anionen, z. B. Fluorid, Chlorid, Nitrat und Sulfat in Wasserproben. Aber auch polare PFAS wie TFA und TFMS können mittels IC von anderen Anionen getrennt werden.
- Die Kopplung von IC mit Massenspektrometrie ermöglicht die Quantifizierung von ultrakurzkettigen PFAS in Wasserproben. Zudem können auch andere fluorierte anorganische Verbindungen wie BF_4^- und PF_6^- in Wasserproben analysiert werden.

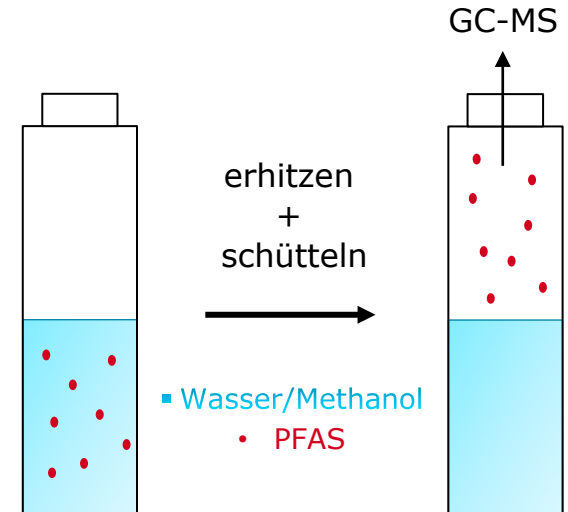


GC-MS mit Headspace Technik für die Analytik von flüchtigen PFAS

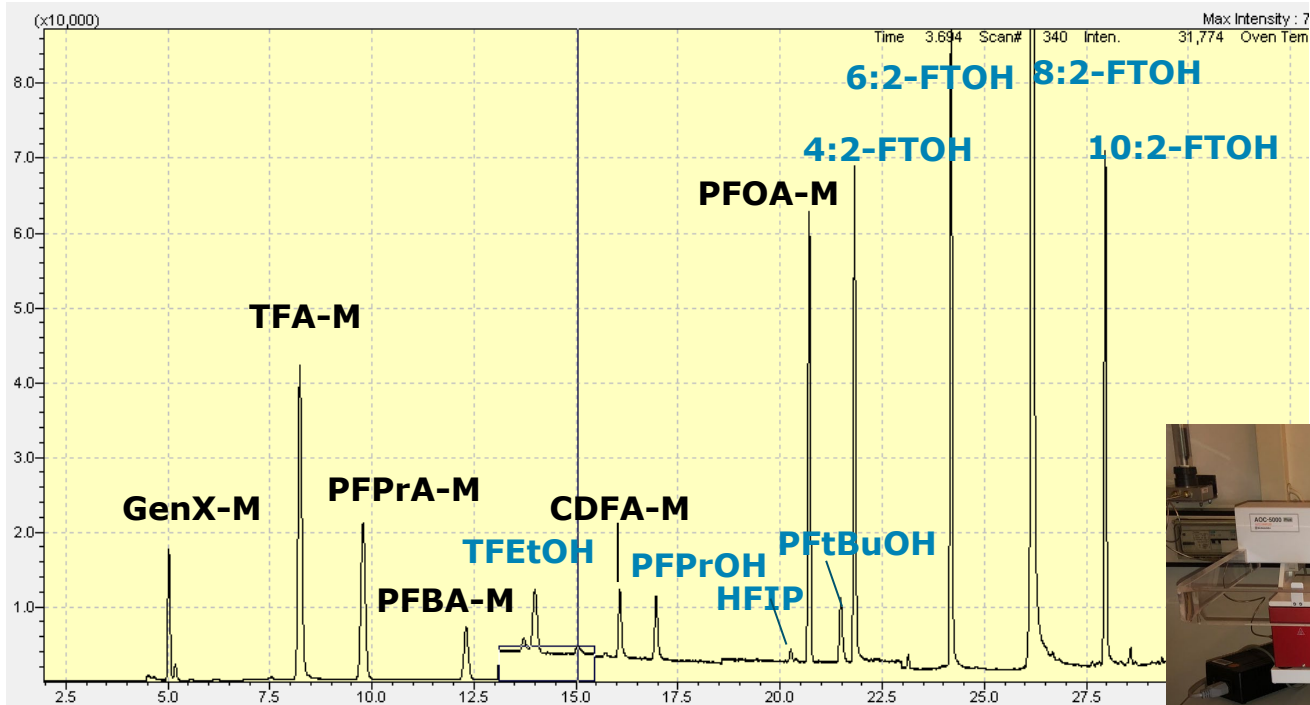
- Polyfluorierte Alkohole (FTOHs) und andere Fluortelomere sind sehr flüchtig und können ohne Derivatisierung mittels **Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)** analysiert werden.
- Perfluorierte Carbonsäuren (PFCAs) werden zunächst durch Zugabe von Methanol in wässriger Probe derivatisiert



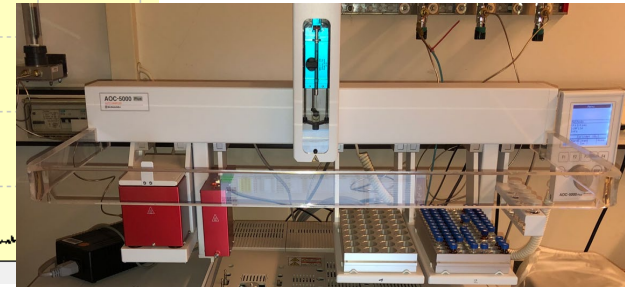
- Die Umwandlung von perfluorierten Sulfonsäuren (PFSA) in flüchtige/messbare Derivate ist nach wie vor eine Herausforderung



























GC-MS für die Analytik von flüchtigen PFAS



PFCAs
FTOHs

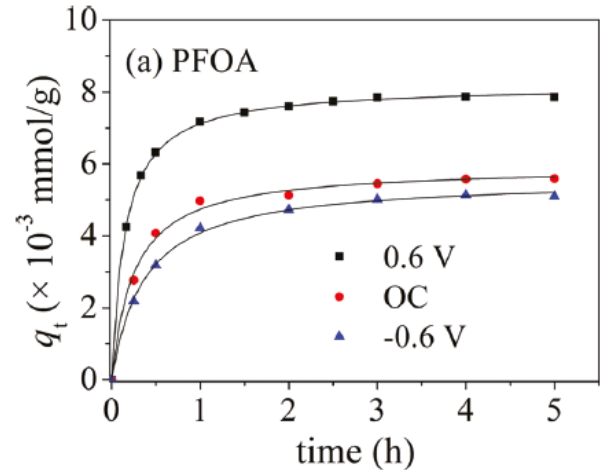


Vergleich Analytik von ultrakurzen PFAS

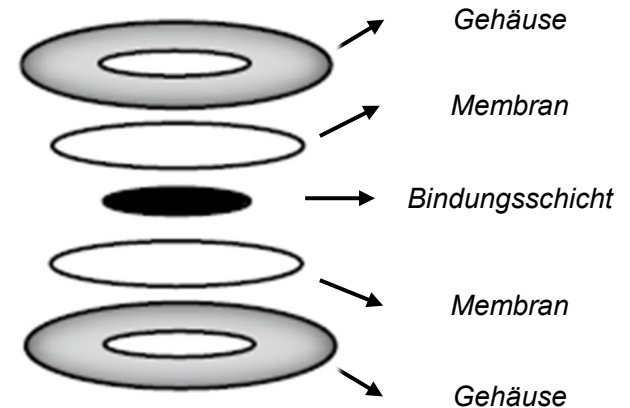
| Technik | TFA (C2) | PFPrA (C3) | TFMS (C1) | PFEtS (C2) | PFPrS (C3) | TFEtOH (C2) | PFPrOH (C3) | Andere Fluortelomere |
|-----------|---|---|---|---|--|---|---|---|
| HILIC/SFC |  |  |  |  |  |  |  |  |
| IC-MS |  |  |  |  |  |  |  |  |
| GC-MS |  |  |  |  |  |  |  |  |

Entwicklung von Adsorbentien für (ultrakurz-kettige) PFAS

- Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) zeigen aufgrund ihrer großen Oberfläche und Hydrophobie eine hohe PFAS-Adsorption
- Im Projekt werden CNTs mit Fluorgruppen (CNTs-F) modifiziert, um Adsorbentien mit hoher Affinität zu PFAS zu erstellen.
- Die externe Aufladung von CNTs führte zu einer 60-fachen Steigerung der Adsorptionsrate von PFOA (Li et al. 2011). Da ultrakurz-kettige PFAS hydrophil sind, kann eine externe Ladung zu einer deutlich verbesserten Adsorption führen.



- Da die PFAS Konzentrationen im Grundwasser zum Teil sehr gering sind, eignen sich Passivsammler für den Nachweis, da sie über einen langen Zeitraum (d. h. Tage/Wochen) eingesetzt werden.
- Im Projekt werden **Polar organic chemical integrative sampler (POCIS)** verwendet, um PFAS im Grundwasser zu detektieren und bestimmen
- Die CNT Adsorber werden dafür direkt auf die Membran gesprayt.

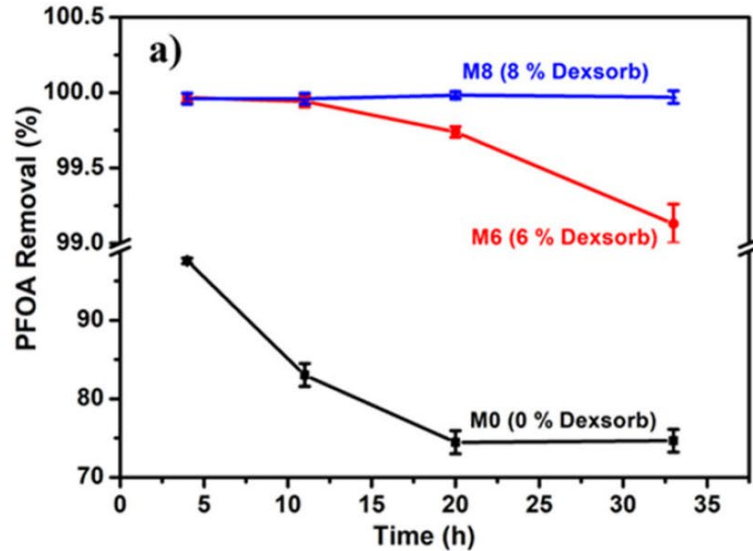


POCIS Passivsammler

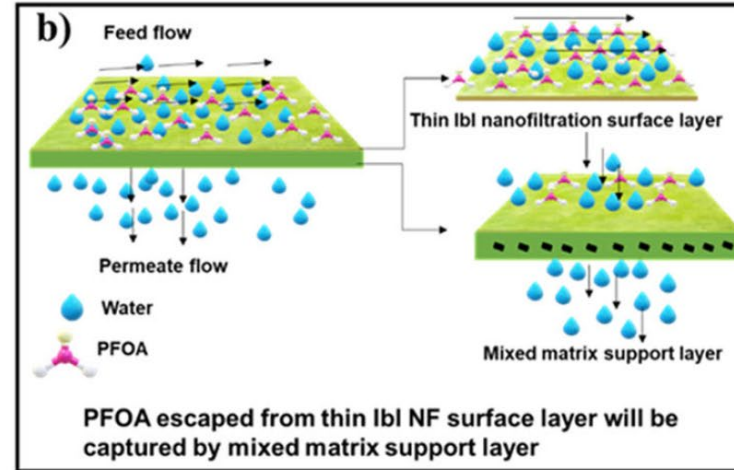
Mixed Matrix Composite Nano-filtrationsmembranen (MMCM)



Ben-Gurion University
of the Negev



Einfluss der Beladung des Adsorptionsmittels auf die zeitabhängige PFOA-Entfernung



Darstellung des Filtrationsprozesses mit Doppelfunktionalität

- Es gibt verschiedene analytische Methoden (HILIC, SFC, IC-MS und GC-MS) mit denen ultrakurzkettige PFAS im ng/L-Bereich im Wasserproben bestimmt werden können.
 - Durch die hohe Polarität der ultrakurzkettigen PFAS müssen neue Adsorber für Passivsammler und zur Entfernung aus Wasserströmen entwickelt werden.
 - Die üblichen Trinkwasseraufbereitungsverfahren müssen optimiert werden, damit auch ultrakurzkettige PFAS nicht in unser Trinkwasser gelangen.
-



Ministry of Science and Technology



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit.

Wir danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF; 02WIL1660A und 02WIL1660B) und dem israelischen Ministerium für Wissenschaft und Technologie (MOST) für die Förderung im Rahmen des deutsch-israelischen Wassertechnologie-Kooperationsprogramms

Kontakt:

Dr. Franz-Georg Simon
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Fachbereich 4.3 – Schadstofftransfer und Umwelttechnologien
Email: franz-georg.simon@bam.de

www.bam.de