Session: Schadstoffmonitoring in Oberflächengewässern **Vortrag**

HS 1 - Dienstag, 11. September 2018, 11:30-11:50 Uhr

Umfangreiches PFAS-Screening in limnischen und marinen Proben der Umweltprobenbank

<u>Bernd Göckener¹</u>, Mark Bücking¹, Heinz Rüdel¹, Matthias Kotthoff² und Jan Koschorreck³

¹Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie IME, 57392 Schmallenberg

²Hochschule Hamm-Lippstadt, Department 2, 59063 Hamm

³Umweltbundesamt, Bismarckplatz 1, 14193 Berlin

e-mail: bernd.goeckener@ime.fraunhofer.de

Per- und Polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) stellen seit Jahrzehnten eine stetig wachsende Herausforderung für die Umweltchemie dar. Die enorme Vielfältigkeit der Substanzen bezüglich ihrer chemischen Gruppen und physikalisch-chemischer Eigenschaften erschwert jedoch einen umfassenden Überblick über die Umwelt-Gesamtbelastung. Die unterschiedliche Mobilität und verschiedene Abbauwege einzelner PFAS führen zu einer komplexen Verteilung in diversen Matrices und erfordern somit hohen analytischen Aufwand. Diese Situation wird zusätzlich durch "neue" PFAS erschwert, die sich bereits als Industriechemikalien oder Inhaltsstoffe aus kommerziellen Produkten weltweit verteilen.

Diese Studie beschreibt eine Multimethode zur Bestimmung von insgesamt 43 PFAS, darunter PFAA (C3-C14) und deren Vorläufersubstanzen (z.B. PAPs, diPAPs, FtS, NaDONA) sowie neuartigen Analyten (z.B. F-53B, GenX), in Proben der Umweltprobenbank des Bundes. Das Probenspektrum umfasst Proben aus maritimen und Binnengewässern Deutschlands, unter anderem Regenproben, Schwebstoffe aus Gewässern, Fischleberproben, Muscheln und Silbermöweneier.

In dieser Studie präsentieren wir den erstmaligen Nachweis von F-53B in Brassenleberproben aus Deutschland, die weit entfernt von entsprechenden Produktionsstätten gesammelt wurden. Des Weiteren werden Hinweise auf mögliche Verteilungsmuster der PFAS aufgezeigt.

PFAS, Vorläuferverbindungen, Umweltmonitoring

Umfangreiches PFAS-Screening in limnischen und marinen Proben der Umweltprobenbank

Bernd Göckener¹
Mark Bücking¹
Heinz Rüdel¹
Matthias Kotthoff²
Jan Koschorreck³





- ¹ Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (Fraunhofer IME)
- ² Hochschule Hamm-Lippstadt
- ³ Umweltbundesamt

Einleitung

- Die Stoffgruppe der PFAS (per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen) umfasst mehr als 3000 verschiedene Stoffe
- Am häufigsten werden perfluorierte Carbon- und Sulfonsäuren sowie deren Vorläuferverbindungen verwendet;
- Weltweite Verwendung seit den 1950er-Jahren
- Insbesondere die langkettigen PFAS gelten als persistent, bioakkumulierend und toxisch (PBT-Stoffe)
- Kurzkettige PFAS sind ebenfalls persistent und verfügen über eine hohe Mobilität
- Die Nutzung von PFOS ist im Rahmen der Stockholm-Konvention für POPs (persistente organische Schadstoffe) weltweit beschränkt; für andere besorgniserregende PFAS werden Beschränkungen unter REACH geprüft
- > Probleme der Regulierung: Stoffvielfalt, Ersatzstoffe, Vorläufersubstanzen
- Zur Priorisierung sind Expositionsdaten aus einem breiten Umweltmonitoring erforderlich - die Umweltprobenbank (UPB) hat geeignete Proben





Methodik

Analytspektrum:

PFCA: C3 bis C18

PFSA: C4, C6, C7, C8, C10

Precursor: Cl-FHxPA,

FOSAA, N-MeFOSAA, N-EtFOSAA, FOSA,

4:2 FTS 6:2 FTS 8:2 FTS, 7H-PFHpA, HFPO-DA

6:2 PAP, 8:2 PAP, 8:2 diPAP

6:2 diPAP, 10:2 diPAP,

Retrospektiv 6:2/8:2 diPAP, 8:2/10:2 diPAP

PFECHS (zyklisches PFOS)

PFOS-

Ersatzstoffe: ADONA, F53-B





Orbitrap Multimethode

Alle Proben werden mittels Q Exactive Plus (Orbitrap HR MS/MS) gemessen:

FullMS Scan bei R = 35.000

m/z 100 - 1300

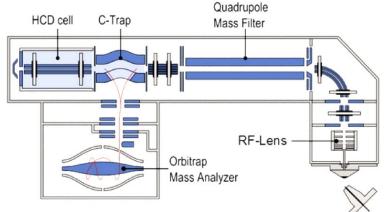
HR-MSⁿ: All Ion Fragmentation (AIF)

Aufnahme von Full MS-AIF-Datensätzen:

Möglichkeit der retrospektiven Datenbetrachtung und Auswertung

"Digital sample freezing"









Probenmaterial aus dem UPB-Archiv





Proben verschiedener Standorte:

Flüsse

Schwebstoffe

Dreikantmuscheln

Brassen (Leber)

Nord-/Ostsee

Aalmutterleber

Silbermöwenei

Blasentang

Screening-Ansatz:

Alle Probenahmestellen

Zeitreihen-Untersuchungen:

Brassenleber

R

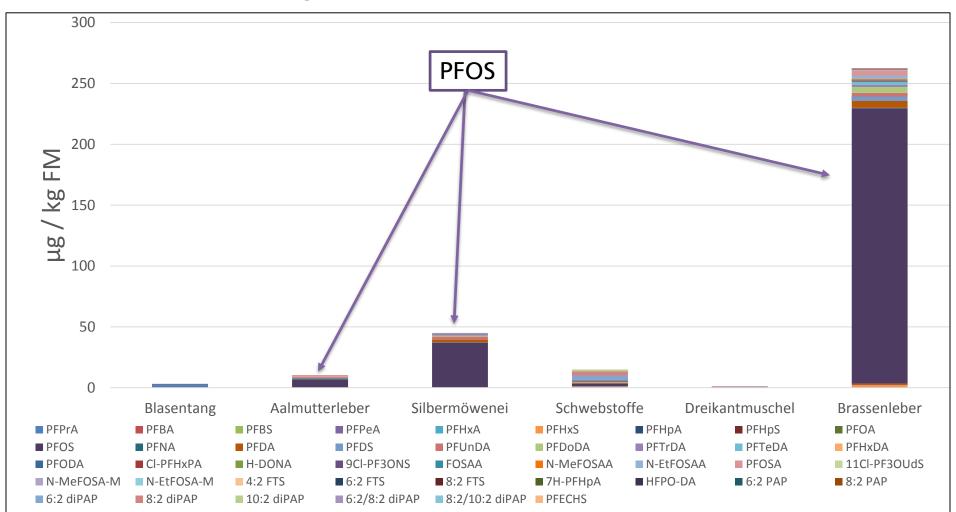
Schwebstoffe

Insgesamt: 110 Proben





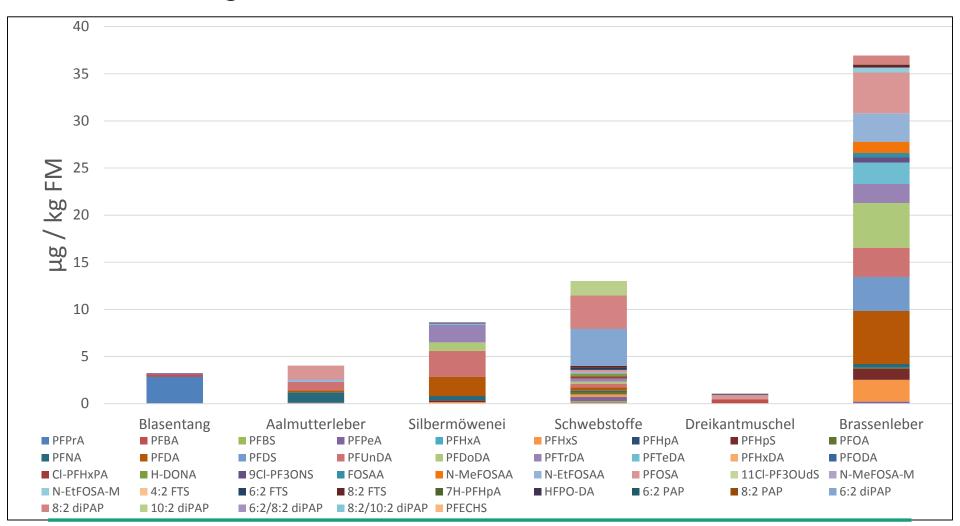
Standortübergreifende Mittelwerte (n=2 bis n=10)





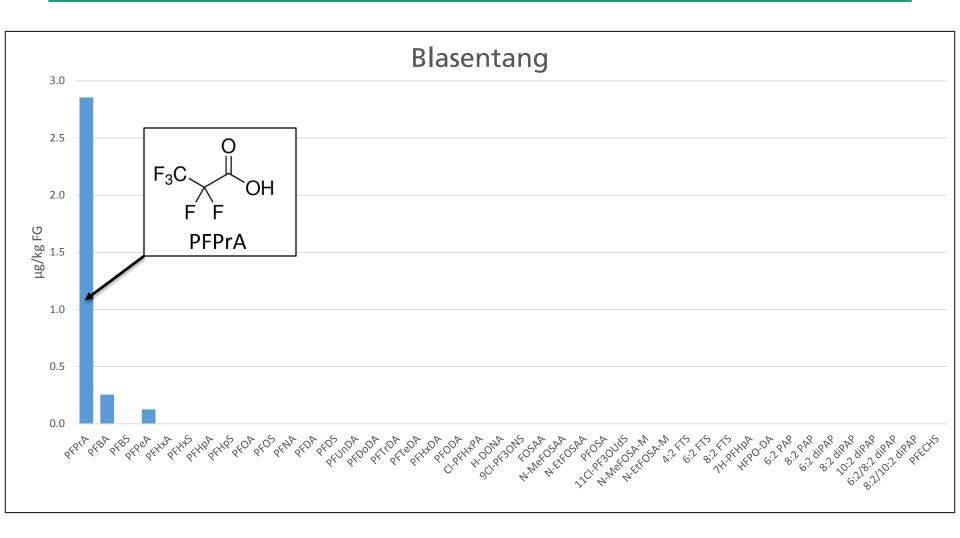


Standortübergreifende Mittelwerte (n=2 bis n=10), ohne PFOS

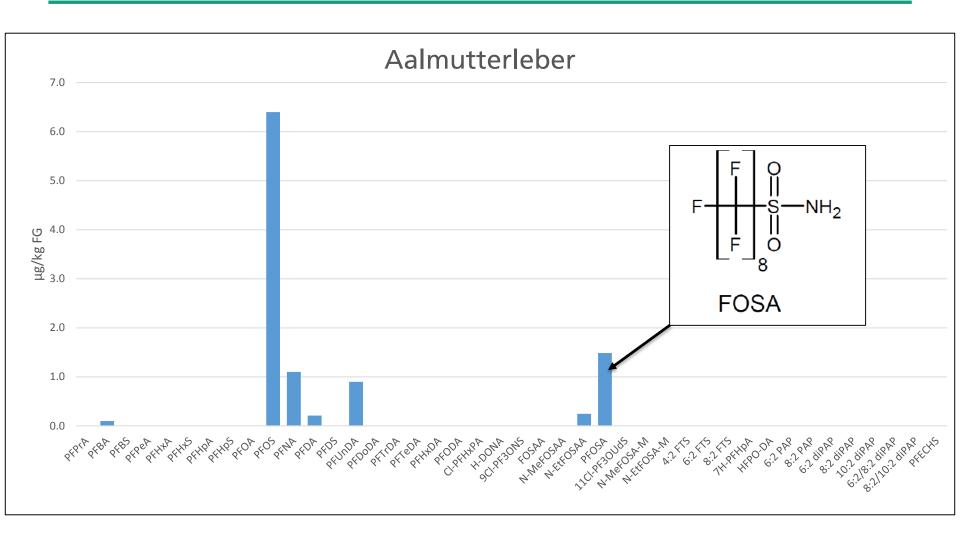




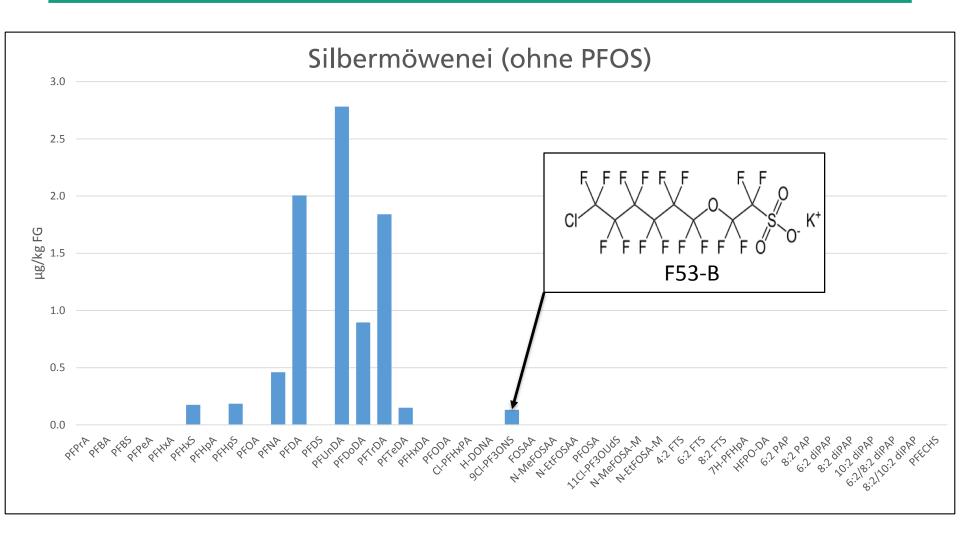






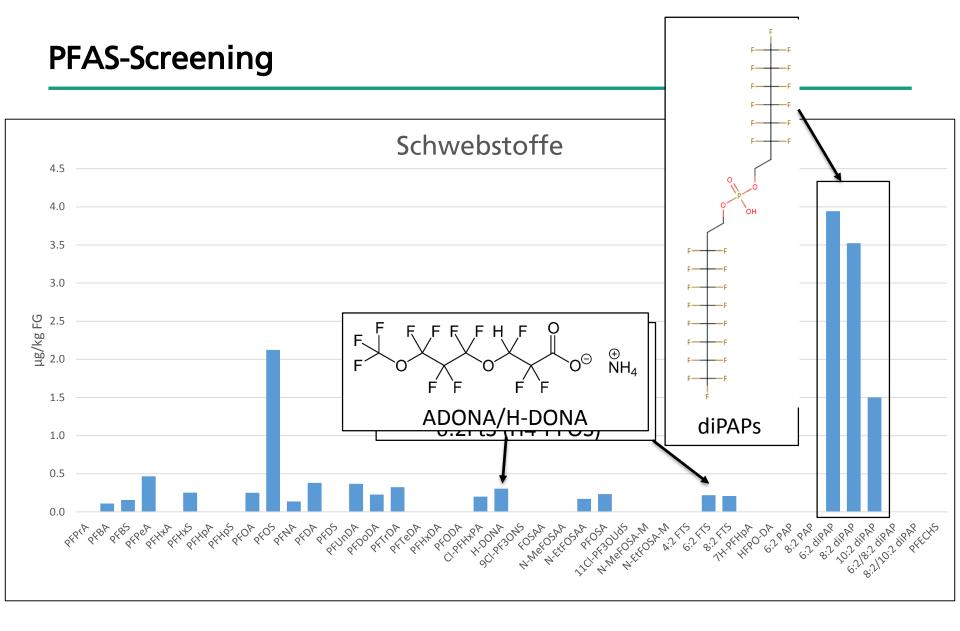




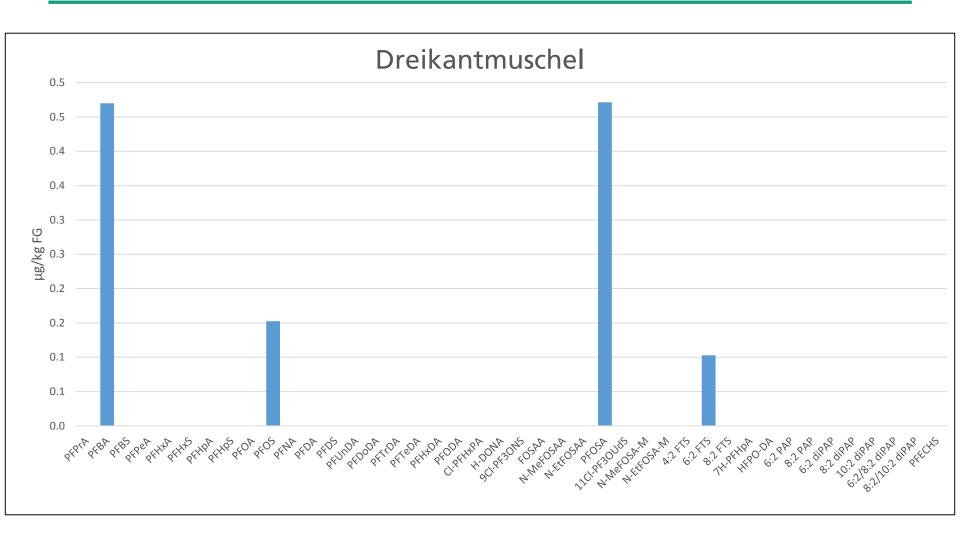




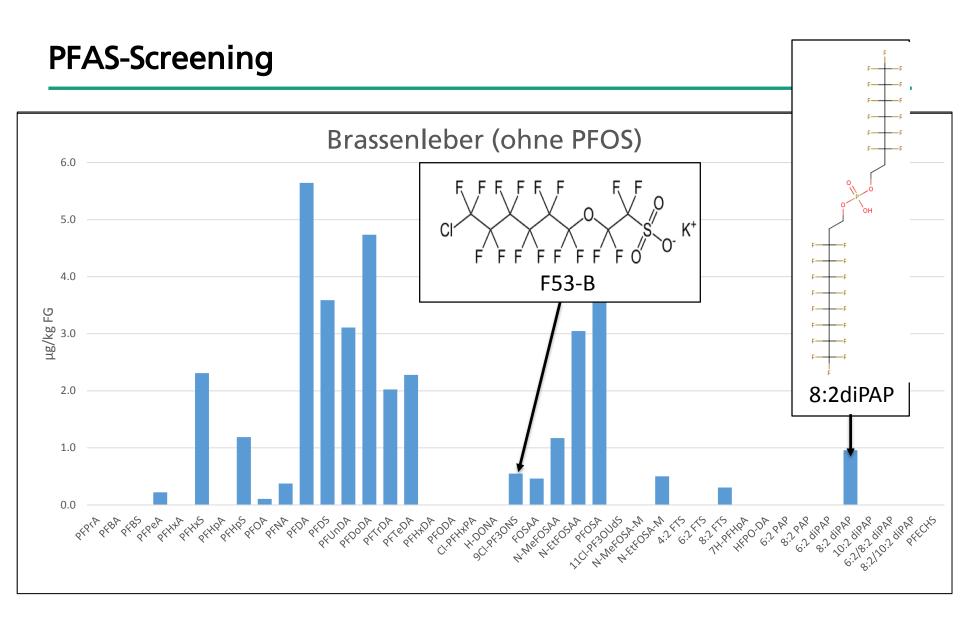








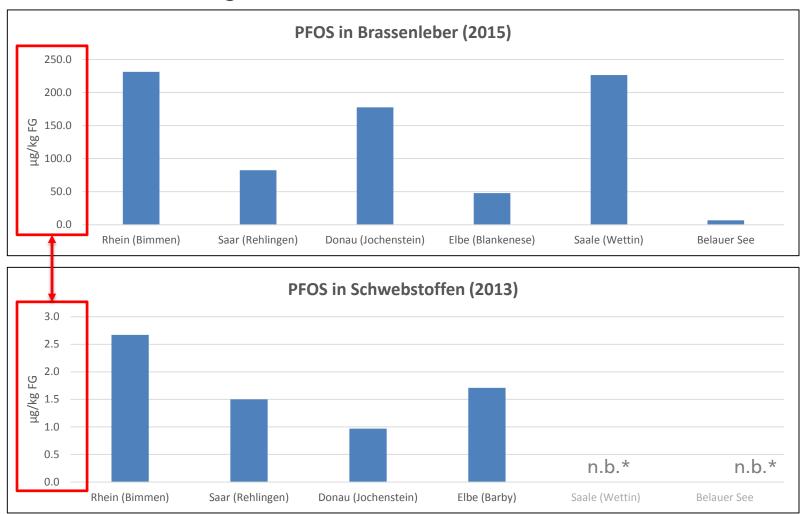








PFOS - Standortvergleich

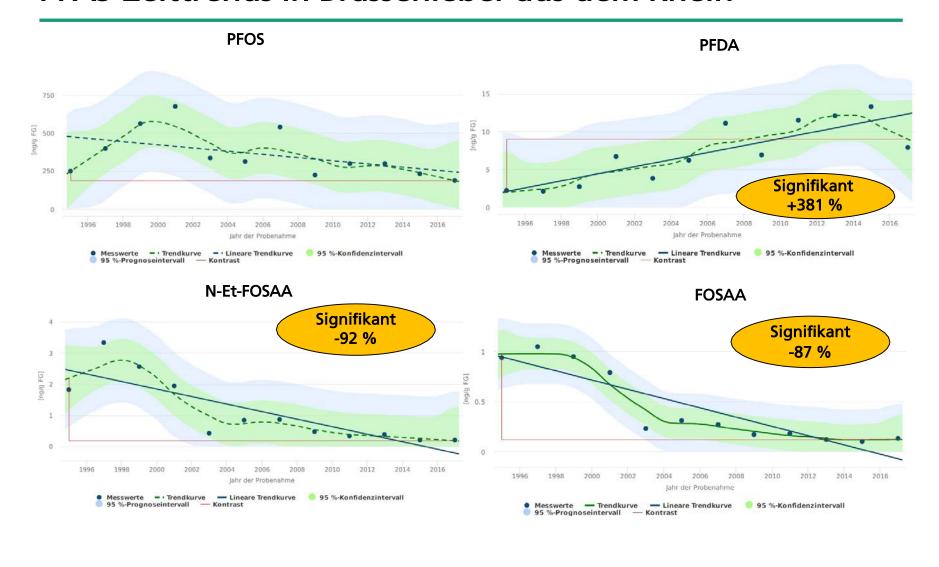








PFAS-Zeittrends in Brassenleber aus dem Rhein







Zusammenfassung

- Insgesamt: 29 PFAS bestimmt
- PFOS stellt Hauptanteil der PFAS-Belastung dar (phase-out: ab 2001)
- Polyfluorierte Phosphatdiester (diPAPs) tragen in Schwebstoffen aus Flüssen signifikant zur PFAS-Belastung bei
- Erstmalige Nachweise von
- ADONA in Schwebstoffproben der großen deutschen Flüsse
- PFPrA in Blasentang
- F53-B in Biota (Brassenleber und Silbermöwenei) in Europa



Schlussfolgerungen

Erweiterung des Standard-PFAS-Analysenspektrums

Aufnahme von hochauflösenden Full-MS-Daten ermöglicht digital sample freezing

Entwicklung, Validierung und Einigung auf geeignete Summenparameter

TOP*-Assay EOF/AOF

Fortsetzung und Ausweitung des Monitorings als Grundlage für Regulation der PFAS

Fokus auf kurzkettige und Ether-PFAS





Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!





Matrix	Probenahmestelle	Zeitraum	Bemerkung
Blasentang	Varnkevitz	2012	Ostsee/Rügen
	Königshafen	2012	Nordsee/Sylt
Aalmutter	Darßer Ort	2015	Ostsee
	Meldorfer Bucht	2015	Nordsee
Silbermöwenei	Heuwiese	2015	Ostsee
Schwebstoffe	Barby	2005-2013	Elbe (Sachsen-Anhalt)
	Rehlingen	2007-2015	Saar
	Bimmen	2005-2015	Rhein (DE-NL)
	Jochenstein	2009-2015	Donau (DE-AT)
	Blankenese	2015	Elbe
Dreikantmuschel	Bimmen	2015	Rhein (DE-NL)
	Jochenstein	2015	Donau (DE-AT)
	Rehlingen	2015	Saar
	Blankenese	2015	Elbe
Brassenleber	Bimmen	1995-2017	Rhein (DE-NL)
	Rehlingen	1995-2017	Saar
	Belauer See	2015	Schleswig-Holstein
	Jochenstein	2015	Donau (DE-AT)
	Blankenese	2015	Elbe
	Wettin	2015	Saale



