Prevalidering av EOF-metoder för grundvatten, avloppsvatten och slam

Anna Kärrman[1], Leo W.Y. Yeung[1], Kyra Spaan[2], Frank Thomas Lange[3], Minh Anh Nguyen[4], Merle Plassmann[2], Cynthia de Wit[2], Marco Scheurer[3], Raed Awad[4], Jonathan P. Benskin[2]

[1]Man-Technology-Environment Research Centre (MTM), Örebro University

[2]Department of Environmental Science, Stockholm University

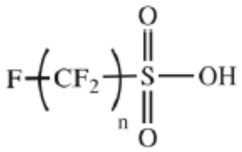
[3]TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Germany

[4]IVL Swedish Environmental Research Institute

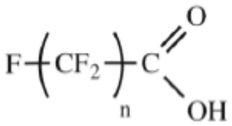
Övervakning av PFAS

- Global oro över gruppen kemikalier innehållande C_nF_{2n+1} (1)
- “PFAS Total” (500 ng/L) i dricksvatten ska genomföras av medlemsstaterna inom två år som komplement till ∑PFAS-20 (2) när metodik blir tillgänglig (EC DWD januari 2021)

Perfluoralkylsyror (PFAAs):

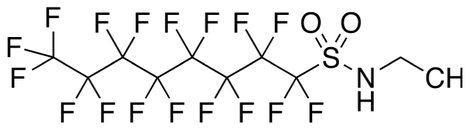


PFSA

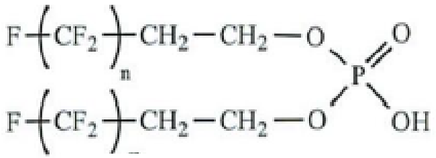


PFCA

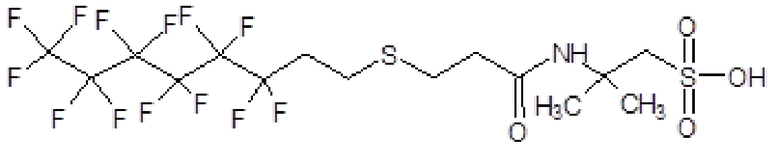
Föregångarämnen



Et-FOSA

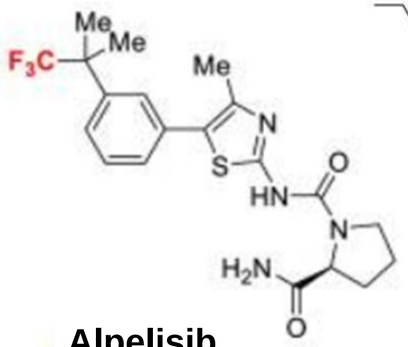


diPAP

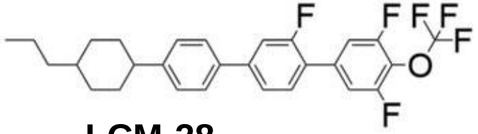


6:2 FTSAS

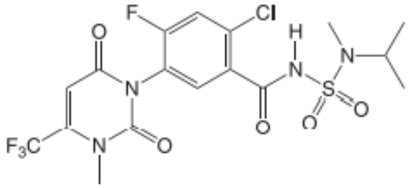
Övriga



Alpelisib



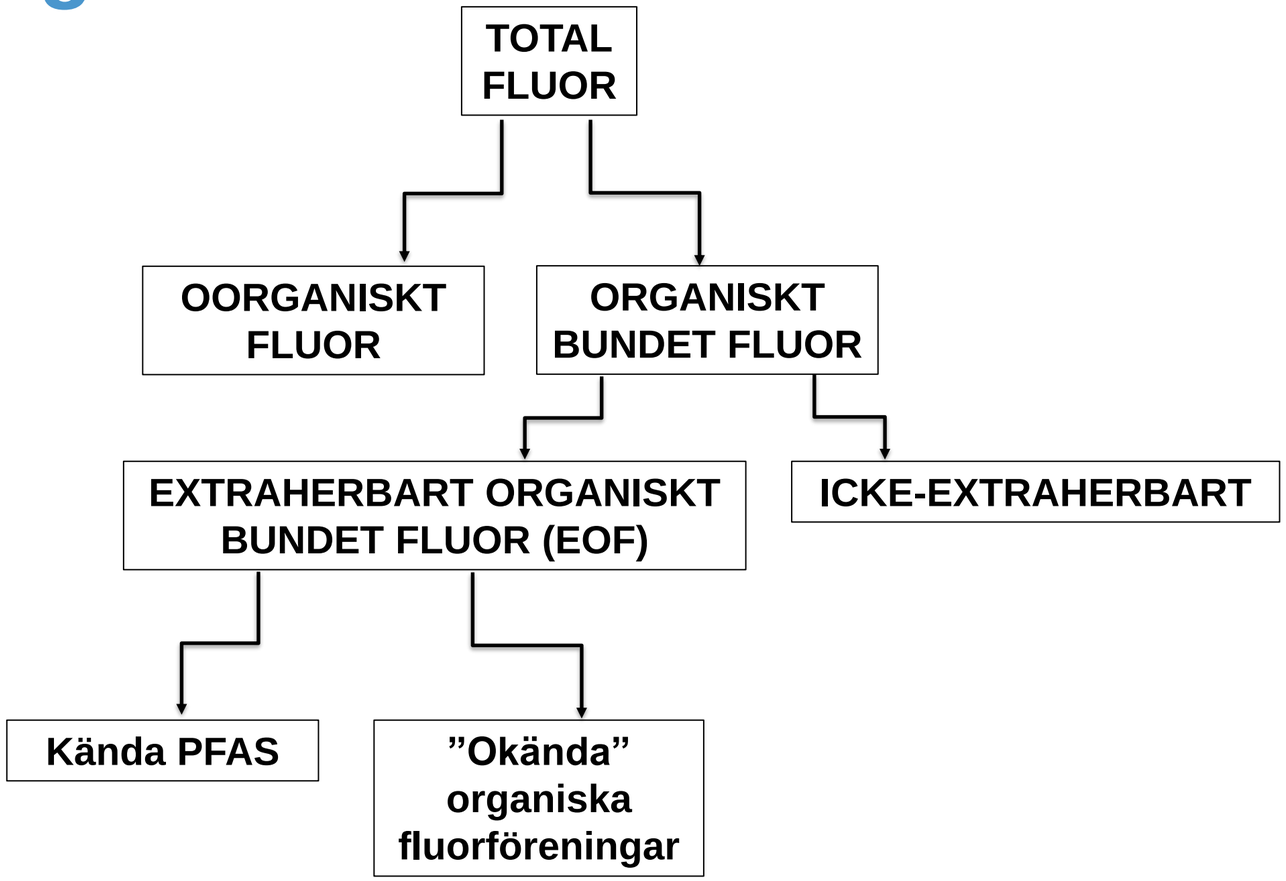
LCM-28



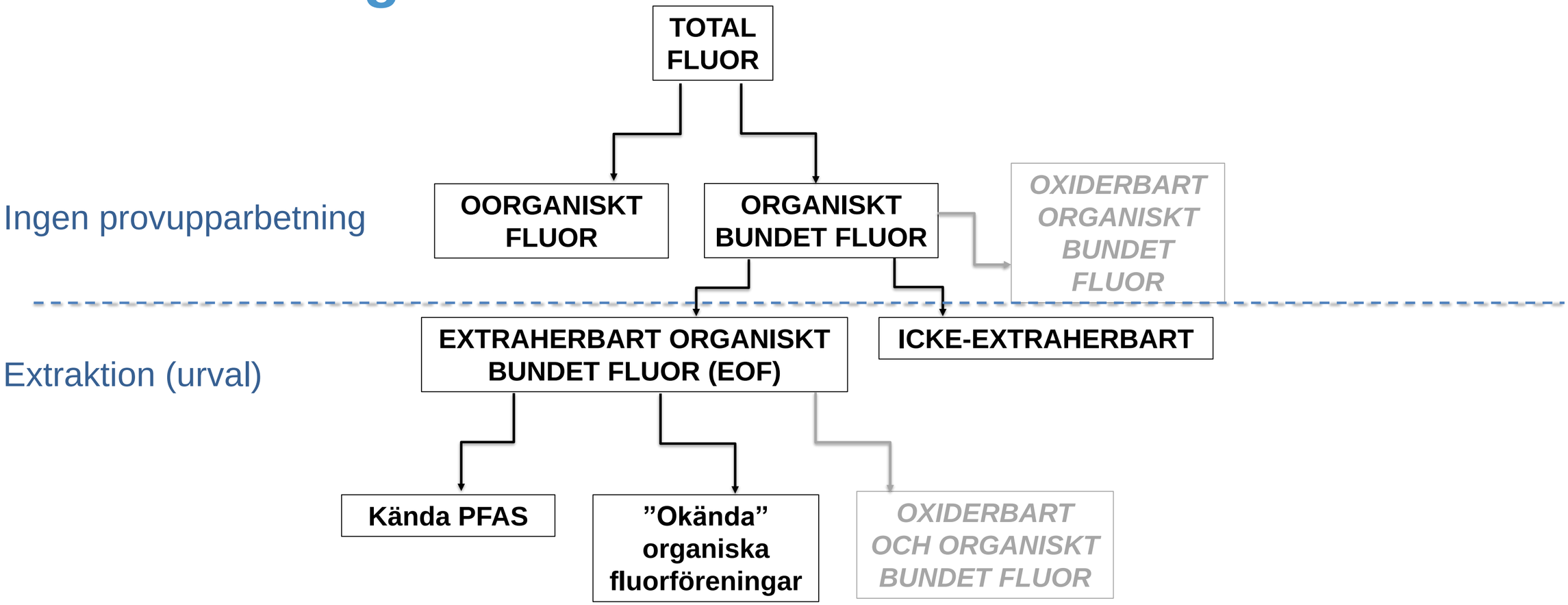
Saflufenacil

(1) OECD - Toward a New Comprehensive Global Database of PFASs
(2) EUR-Lex - L:2020:435:TOC - EN - EUR-Lex https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=OJ:L:2020:435:TOC (accessed Mar 12, 2021)

Hur kan befintliga metoder uppfylla krav och förväntningar



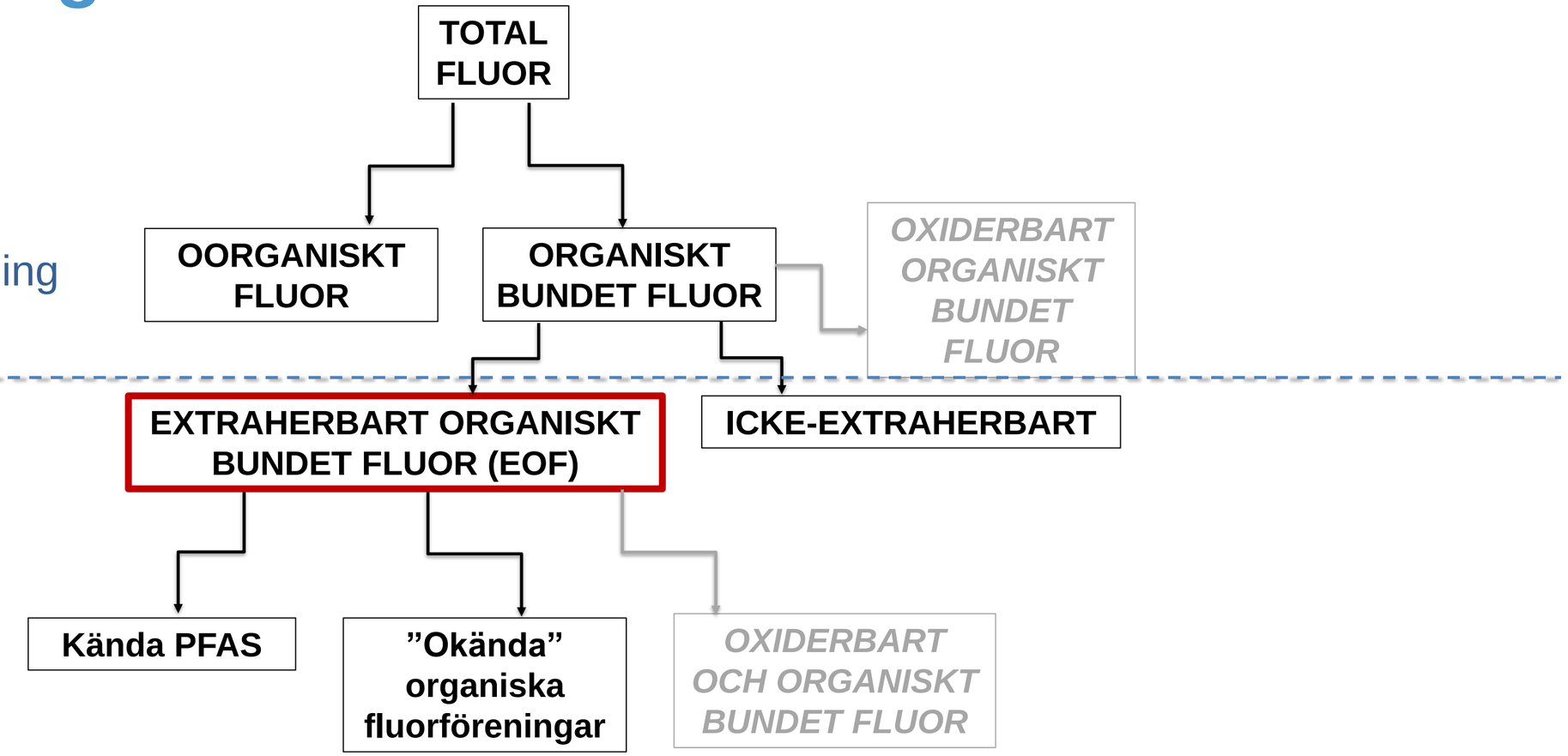
Hur kan befintliga metoder uppfylla krav och förväntningar



Hur kan befintliga metoder uppfylla krav och förväntningar

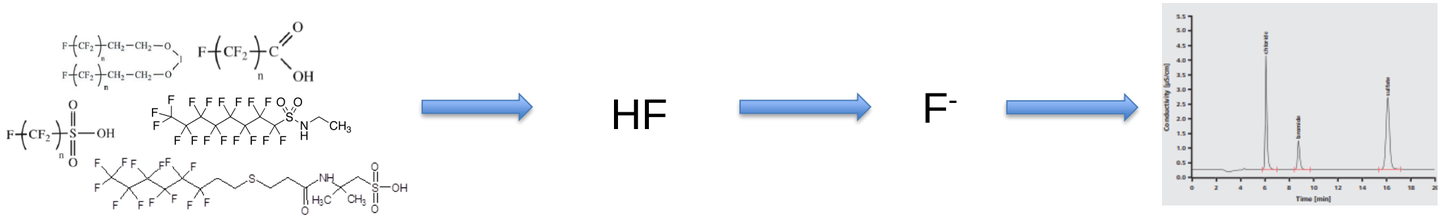
Ingen provupparbetning

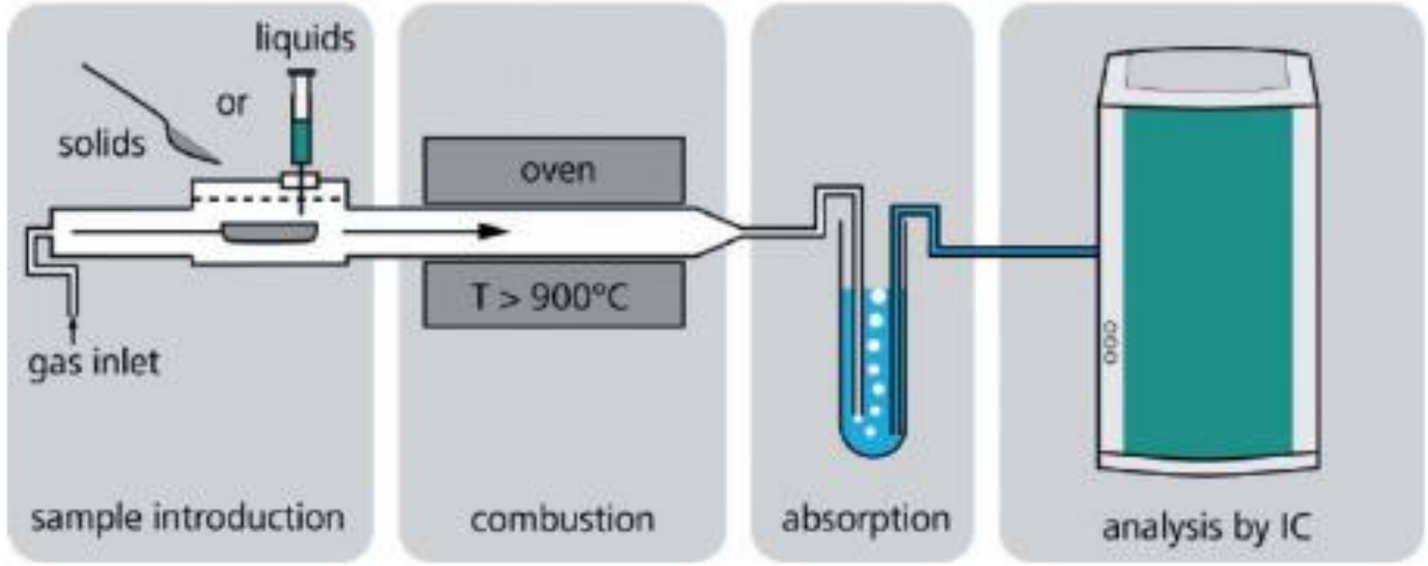
Extraktion (urval)



EOF-CIC

Combustion ion chromatography (CIC)





CIC

Tre olika in-house metoder

Parameter	SU	ORU	IVL/TZW
Sampling	Extracts manually placed in a ceramic sample boat containing glass wool	Extracts injected on a quartz glass sample boat via auto-sampler	Extracts manually placed in a ceramic sample boat containing glass wool
Combustion System	HF-210 furnace (Mitsubishi) + ceramic inner combustion tube.	Combustion module (Analytik Jena) + quartz glass combustion tube	AQF-2100H furnace (Mitsubishi) + ceramic inner combustion tube
Combustion temperature	1100 °C	1050°C	1000-1050°C
Combustion gases and flow rates	Oxygen (400 mL/min), argon (200 mL/min), and argon mixed with water vapor (100 mL/min) for 5 min.	Oxygen (300 mL/min), argon (100 mL/min), and argon mixed with water vapor (100 mL/min), monitored by a flame sensor followed by 2 minutes of post-combustion time with oxygen (400 mL) only	Oxygen (350 mL/min), argon (150 mL/min), and argon mixed with water vapor (100 mL/min) under hydropyrolytic conditions (water supply, stage 2)
Absorption	GA-210 gas absorber unit (Mitsubishi). Absorption in ultrapure water.	920 Absorber Module, Metrohm, in ultrapure water	Absorption unit GA-210 (Mitsubishi). Absorption in ultrapure water methanesulfonic acid (1 mg/L) as a control standard.
Volume of absorption solution injected onto IC	200 µL	2000 µL onto a trap column first before introducing onto IC	100 µL
Ion Chromatograph	Dionex Integrion (Thermo Fisher Scientific)	930 Compact IC Flex (Metrohm)	ICS2100 (Thermo Fisher Scientific)
Ion Chromatography columns & column temperature	Dionex IonPac AS19-4µm anion exchange guard (2 ×50 mm) and analytical (2 × 250 mm) columns maintained at 30 °C	Metrosep A Supp 5–150/4, no column heater	Dionex™ IonPac™ AG20-2 µm (2 × 50 mm) guard column and Dionex™ IonPac™ AS20-2 µm (2 × 250 mm) analytical column maintained at 30 °C.
Ion Chromatography mobile phase	Aqueous hydroxide ramped from 8 mM to 100 mM at a flow rate of 0.25 mL/min	Isocratic elution with 64 mmol/L sodium carbonate and 20 mmol/L sodium bicarbonate at a flow rate of 0.7 mL/min	Aqueous hydroxide ramped from 1 mM to 40 mM at a flow rate of 0.25 mL/min(
Detection	Conductivity	Conductivity	Conductivity
Quantification	NaF combustion 50 to 25000 µg/L (R^2>0.998).	PFOS combustion 50-1000 µg/L (R^2>0.9999).	NaF by-passing combustion 1-500 µg/L (R^2>0.9999)

Provupparbetning

Grundvatten och spikat ultrarent vatten

SPE-(WAX[1])-CIC

- 500 ml
- pH 4
- Oasis WAX
- Utökat tvättsteg (4 olika lösningar totalt 38 ml)

Utgående avlopps-vatten

SPE-(WAX[1])-CIC

- 250 ml
- Filtrering, pH 4
- Oasis WAX
- Utökat tvättsteg (4 olika lösningar totalt 38 ml)

Slam

Vätskeextraktion-(MeOH)-CIC

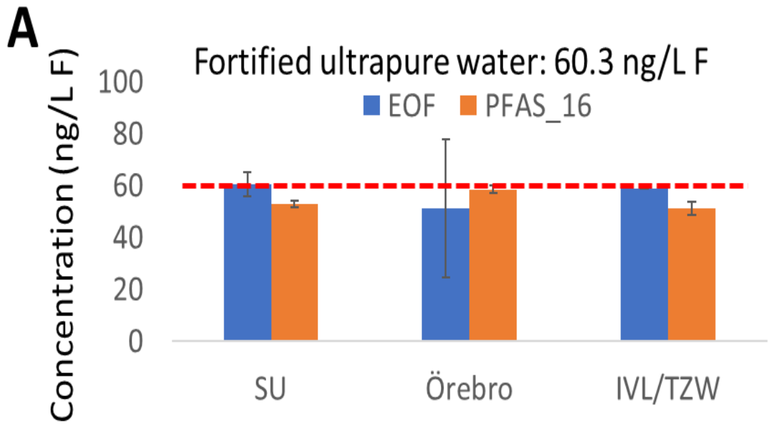
- 0,5 g torrvikt
- Metanolextraktion
- ENVI-Carb upprening

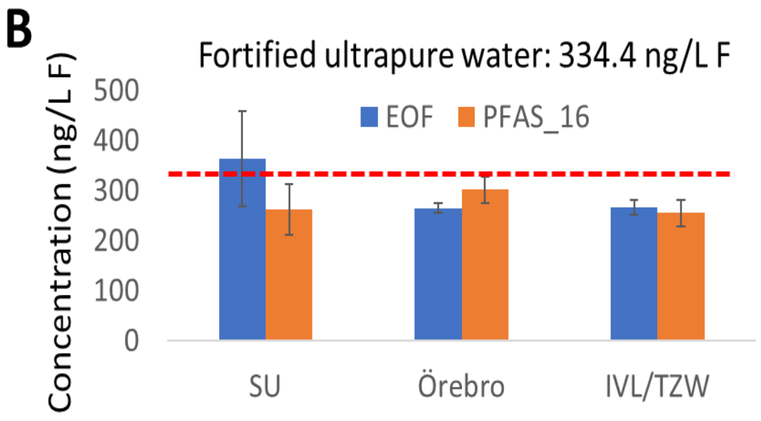
(1) Baserad på ISO 21675

Prover

MQ1	Ultrarent vatten	Blank-kontroll
MQ2	Spikat ultrarent vatten	**91 ng/l PFAS** (10 ng/l PFBA, 20 ng/l PFOA, 15 ng/l PFNA, 15 ng/l PFDA, 10 ng/l PFBS and 21 ng/l PFOS) motsvarar **60 ng/l fluor**
MQ3	Spikat ultrarent vatten	**504 ng/l PFAS** (56 ng/l PFBA, 111 ng/l PFOA, 83 ng/l PFNA, 83 ng/l PFDA, 56 ng/l PFBS and 115 ng/l PFOS) motsvarar **334 ng/l fluor**
GW1	Grundvatten “låg”	Målsättning 90 ng/l ∑PFAS-11
GW2	Grundvatten “hög”	Målsättning 500 ng/l ∑PFAS-11
Effluent	Utgående vatten	Poolat från 5 reningsverk (Henriksdal, Gässlösa, Ellinge, Bergkvara and Ryaverket) från 2012 till 2018
Sludge	Slam	Poolat från 7 reningsverk (Henriksdal, Gässlösa, Ellinge, Ryaverket, Umeå, Nolhaga and Floda) från 2005 and 2007
Extrakt		Extrakt från grundvatten, klart att injiceras på CIC

Spikat vatten

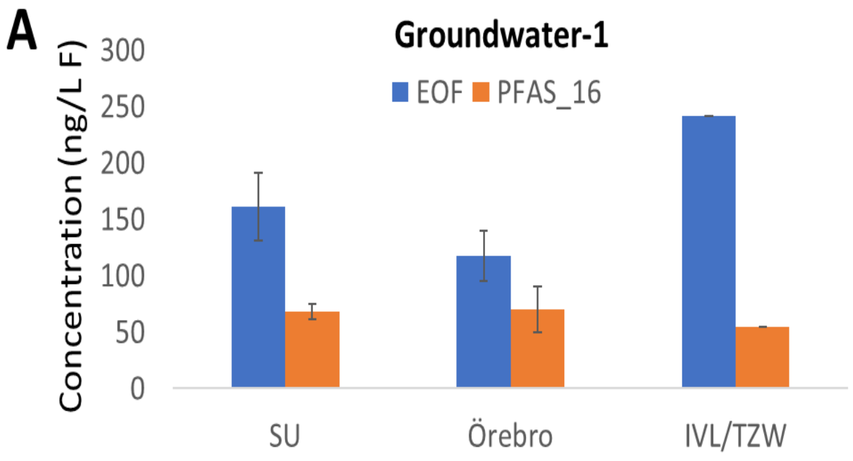


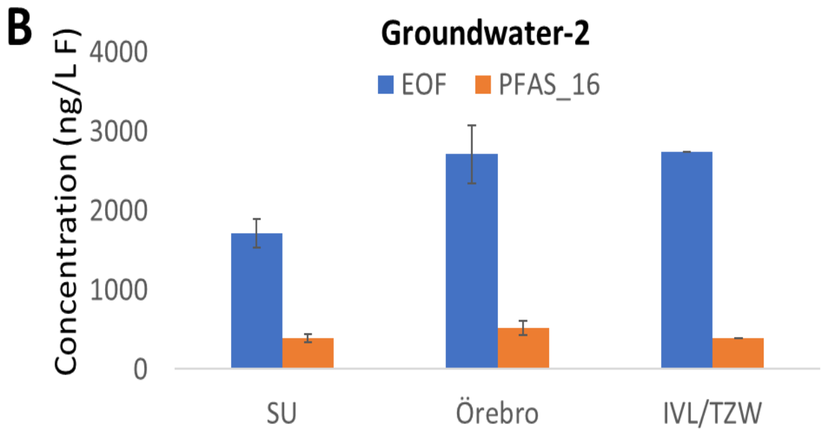


- Noggranhet (A) 85-101% och (B) 76-109%
- Variation mellan laboratorierna (A) 9% och (B) 19% (CV, coefficient of variation)
- ∑PFAS-16 72-114% av EOF

∑PFAS-16
PFBA
PFPeA
PFHxA
PFHpA
PFOA
PFNA
PFDA
PFUnDA
PFDoDA
PFTrDA
PFTeDA
PFBS
PFHxS
PFOS
PFDS
FOSA

Grundvatten

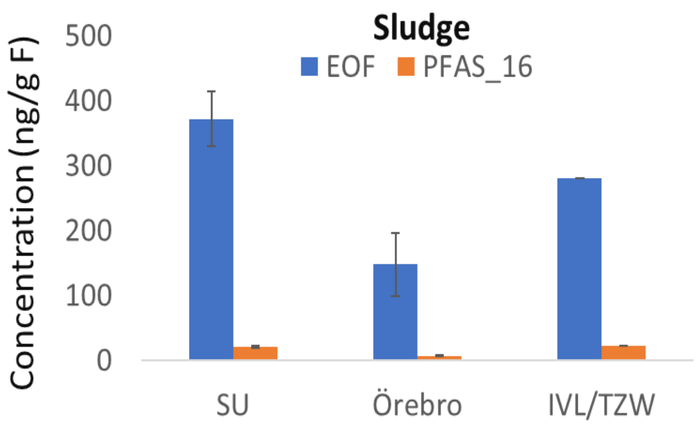


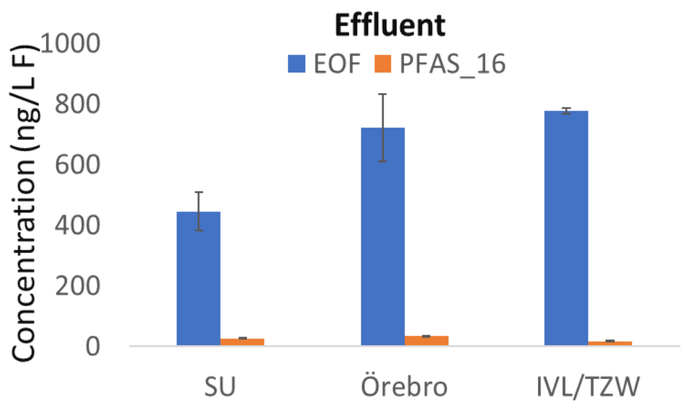


- GW1 118-242 ng/l F (CV 36%)
- GW2 1710-2740 ng/l F (CV 25%)

- ∑PFAS-16 23-60% (GW1) samt 14-23% (GW2) av EOF

Slam och avloppsvatten





- 148-372 ng/g F
- CV 43%
- ∑PFAS-16 5-8% av EOF

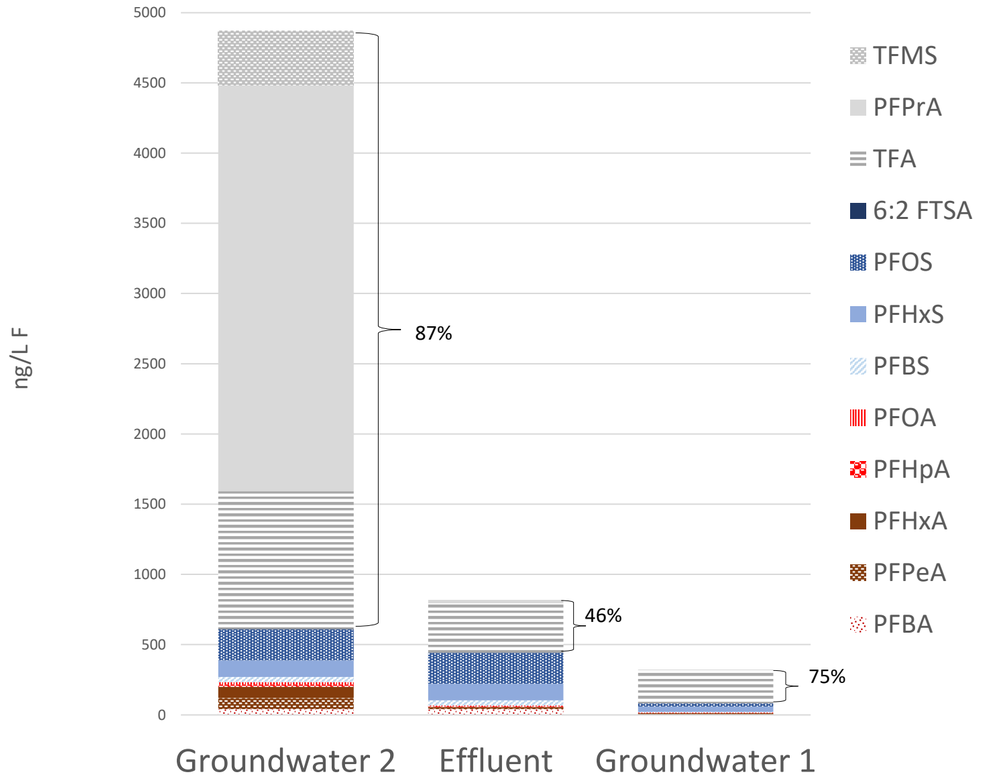
- 445-785 ng/l F
- CV 27%
- ∑PFAS-16 2-6% av EOF

Slutsats

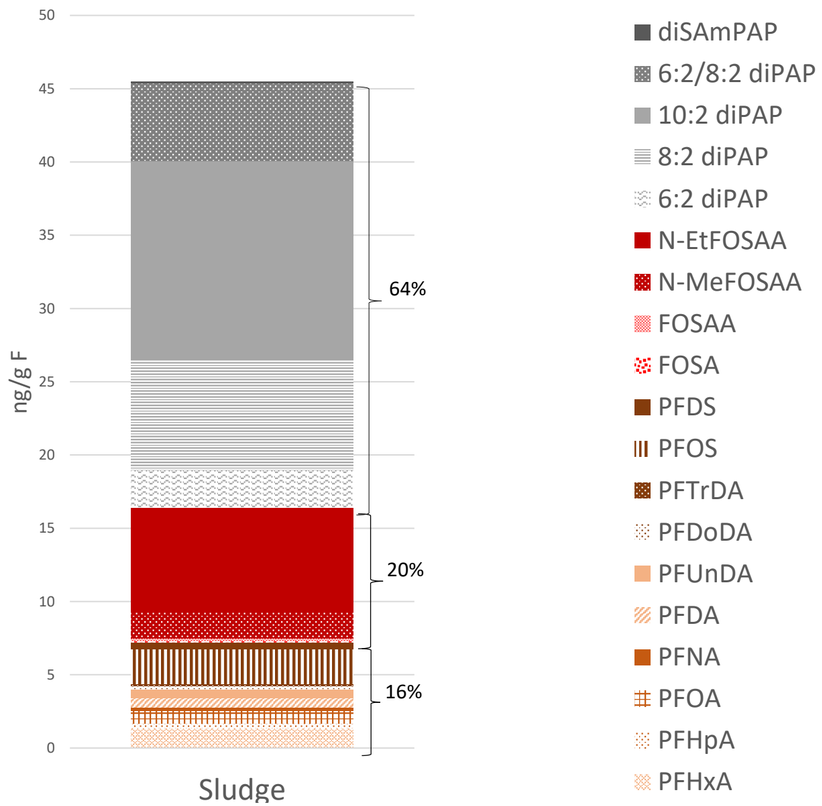
- Mätområde 60 ng/l F – 2500 ng/l F (vatten), 370 ng/g F (slam)
- Variation och rapporteringsgräns uppfyller DWD´s riktlinjer
    - <50% mätosäkerhet
    - rapporteringsgränser 22-232 ng/l PFOA-ekvivalenter
- Specifikt för organiskt fluor
    - > 96-99% oorganiskt fluor (utvärderat genom NaF) avlägsnades i både slam och vatten-extraktionsmetoderna

Utökad analys av PFAS (utbyteskorrigerad analys)

Ultra-korta PFAS står för en stor andel av kända PFAS i vattenproverna 46-87%)



Föregångarämnen (diPAPs och FOSA-derivat) står för en stor del av kända PFAS i slam (64% och 20%)

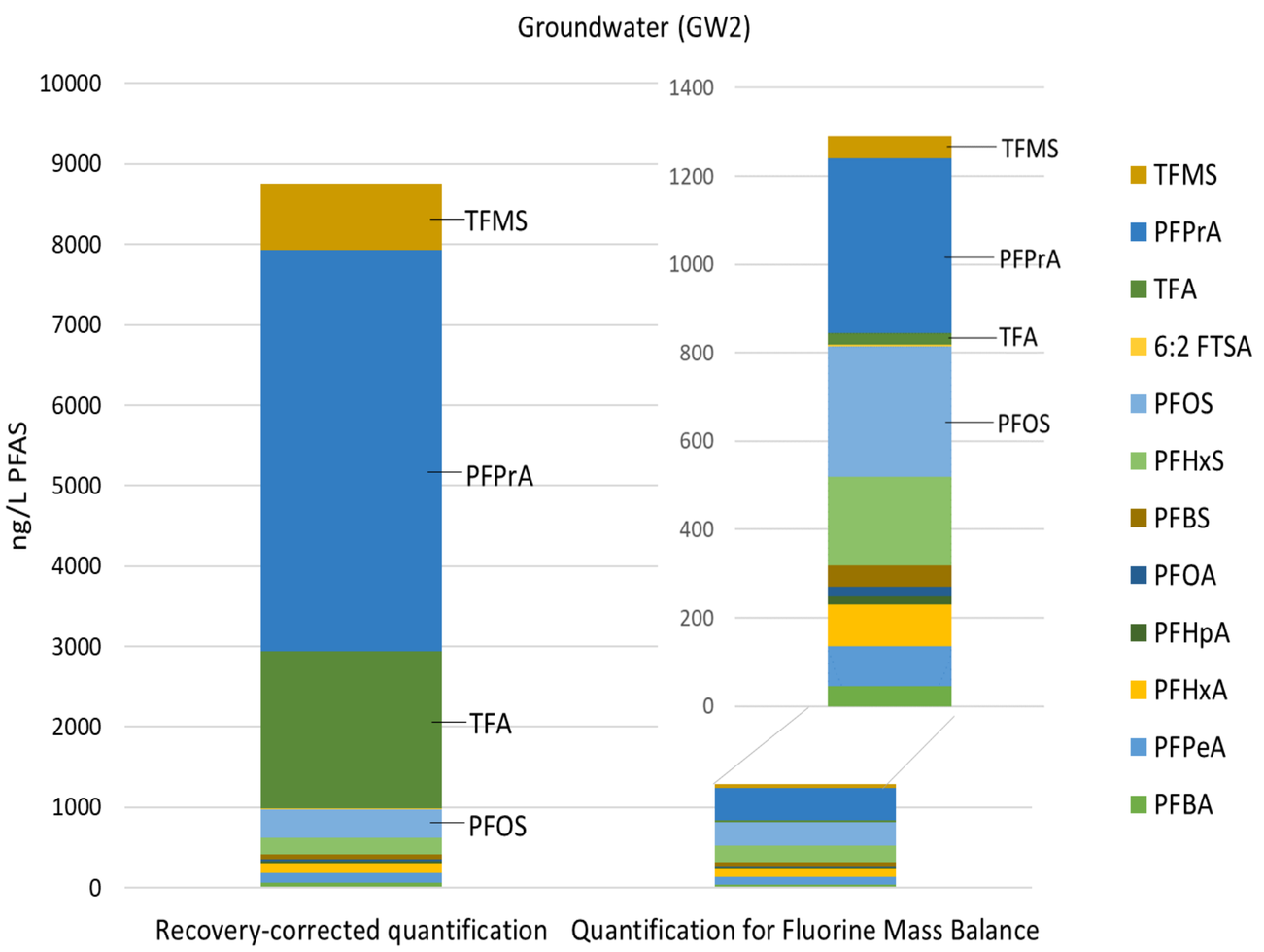


Extraktionseffektivitet

Ultra-korta dominerar i vattenproverna men i extraktionsmetoden för EOF-CIC tvättas de till stor del bort

Bidraget till EOF för ultra-korta PFAS

- 4,8% och 9,6% för GW1 och GW2
- 0,64% för effluent



Avslutning

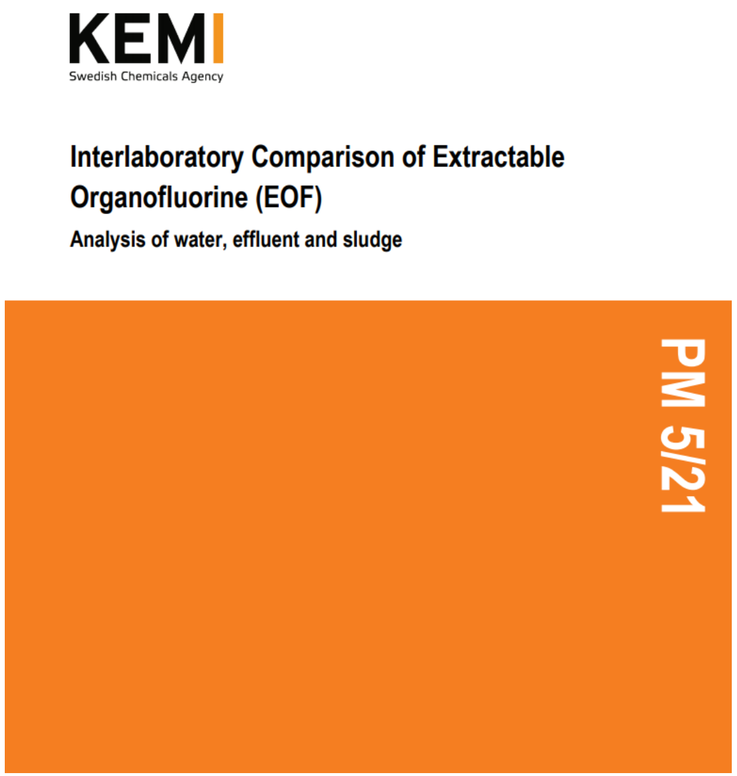
- Skillnad i rapporteringsgräns baserat på skillnader i blankhalter mellan laboratorier. Ansträngningar för att minska bakgrundsnivåerna av F och förbättra reproducerbarheten i blankhalter behövs.
- Extraktionsmetoder som användes var effektiva för prioriterade PFAS samt att avlägsna oorganiskt fluor (NaF), men visade dålig extraktionseffektivitet för mycket polär PFAS (t.ex. TFA) i vatten.
- Ytterligare studier behövs för att bedöma omfattningen av förlust av okänd PFAS från sorption på filtermaterial.
- Fler varianter av oorganiskt fluor bör utvärderas.

Tack till:

Anton Ribbenstedt (SU)

Fabian Brännström (ORU)

Carl Lemon (ORU)

Birgit Körner (TZW)

Robin Vestergren (KemI)