



Anorganische und organische Fluor-Verbindungen – Wenn Chemie nicht gleich Chemie ist

Teil 2: Per- und polyfluorierte Chemikalien (organisches Fluor)

Maik Rudloff, Monika Strozynska, Katrin Schuhen

Wasser 3.0

Im ersten Teil unserer zweiteiligen Ausgabe zum Thema Fluor wurde Fluor als anorganisches Element betrachtet. Neben den Eintragungspfad und gesundheitlichen Auswirkungen einer Belastung mit Fluor/Fluorid wurden auch die verschiedenen Fluorid-Detektions- und Entfernungsmöglichkeiten aus dem Wasser beschrieben.

Unter per- und polyfluorierten Chemikalien (PFC) versteht man eine Gruppe von ca. 3000 synthetisch hergestellten Organofluorverbindungen, bei denen die Wasserstoffatome an der Kohlenstoffkette teilweise oder komplett durch Fluoratome ersetzt worden sind [1,2]. Durch die starke Kohlenstoff-Fluor-Bindung (C-F: 489 kJ/mol, vgl. C-H: 413 kJ/mol, C-C: 348 kJ/mol) erhalten die Verbindungen wasser-, öl- und schmutzabweisende Eigenschaften bei gleichzeitiger chemischer und thermischer Stabilität sowie Beständigkeit gegenüber UV-Licht und Verwitterung. So werden PFC überwiegend im Bereich der Oberflächenveredlung, der Papierbeschichtung und der Spezialchemie verwendet. In der Galvanik dienen sie als Netzmittel und Nebelinhibitor, in der Kunststoffherstellung als Emulgator. Weiterhin sind PFC u. a. Bestandteile folgender Alltagsgegenstände: Textilien (Gore-Tex®), Imprägniermittel für Oberflächen von Möbeln, Textilien, Leder und Teppichen, schmutzabweisende Papiere, antihafbeschichtetes Kochgeschirr, Wandfarben, Tinten, Lacke, Reinigungsmittel, Filme und Fotoplatten [1].

Nachdem 2002 erstmals Perfluorooctansäure (PFOA) im Trinkwasser durch

sechs Wasserversorger in der Nähe des Chemieunternehmens DuPont in Parkersburg, West Virginia/USA, und auch verstärkt in den verschiedenen Produktionsstätten von 3M in Minnesota/USA detektiert wurde, wiesen viele Forschergruppen PFC in den unterschiedlichsten Matrices nach [3-11]. Erstmals wurde die globale Produktion und Emission 2009 in einem Review von Paul et al. aufgelistet [3]. Durch ihren anthropogenen Ursprung können PFC nicht in der Umwelt abgebaut werden, sodass sie mittlerweile ubiquitär in der Umwelt nachzuweisen sind. PFC gelangen hauptsächlich durch PFC-haltige

Industrieabwässer und -abluft, Verwendung von PFOS-haltigem Löschschaum (PFOS = Perfluorooctansulfonsäure) durch die Feuerwehr und Auftragung PFC-kontaminierter Klärschlamms in die Umwelt [4,12-19]. Indirekte Eintragungspfade stellen die Biotransformation in der Umwelt von Präkursoren wie Fluortelomeralkoholen zu Perfluorcarbonsäuren dar (siehe Abbildung 1) [20].

Aktuell finden immer noch toxikologische Untersuchungen für PFC-Verbindungen statt [9,22,23]. PFC zeigen eine geringe akute Toxizität, jedoch zeigten

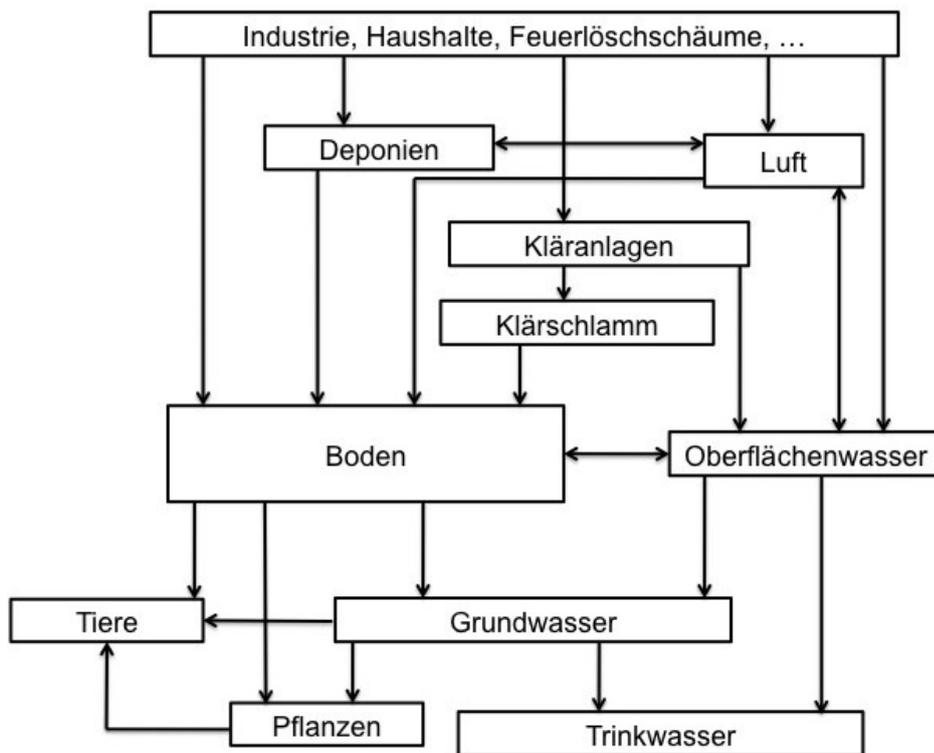


Abb. 1: Eintragungspfade von PFC in die und Verbreitungspfade von PFC in der Umwelt (basierend auf Gellrich und Schuhen et al.) [1,21].

Kosten für die Sanierung ca. 0,06 €/m³ betragen. Durch die unterschiedlich hohe PFC-Konzentration in den Böden der Region ist es wegen der unterschiedlichen Bodenbeschaffenheit und -zusammensetzung nicht möglich, einen allgemeinen, allumfassenden Sanierungsplan zu erstellen. Gleichzeitig gelangen die PFC in das Grund- und Trinkwasser, sodass hier ebenfalls eine Sanierung notwendig ist. So genehmigten die Stadtwerke Baden-Baden den Bau einer Umkehrosmoseanlage in Kombination mit einer Aktivkohlefilteranlage für das Grundwasserwerk Sandweier, die den PFC-Anteil im Wasser um 75 Prozent verringern soll [58].

Bereits 2007 zeigten Lampert et al. die höheren Adsorptionskapazitäten verschiedener Anionenaustauscherharze gegenüber GAK [47]. Wegen der hohen Anschaffungs- und Herstellungskosten strebt man eine Wiederverwendung der Adsorber durch Regeneration an. Diese erfolgt durch die Zugabe von Methanol, was kostenintensiv und als ökologisch schlecht eingestuft wird [59].

Aktuell werden innovative Materialien und Materialkombinationen mit hohen Adsorptionskapazitäten gegenüber PFC entwickelt. Dabei muss darauf geachtet werden, dass zum Einen im Langzeittest mit den eingesetzten Materialien PFC nicht desorbieren oder unerwünschte Nebenreaktionen stattfinden sowie zum Anderen die Materialien kostengünstig in ihrer Herstellung sind. So wird aktuell z.B. an molekular geprägten Polymeren (MIP, engl. molecular imprinted polymers), bei dem Polymere um ein Template herum synthetisiert werden, an dem Einbau von Porenbildnern wie β -Cyclodextrin, kovalenten Triazin-basierten Netzwerken oder Polyaromatischen Netzwerken zur Entfernung von PFC aus wässrigen Systemen geforscht [60-65].

Ein neuer Ansatz in der Forschung verfolgt die Idee, durch Fluor-Fluor-Wechselwirkung PFC selektiv durch Adsorptionsmittel zu entfernen. Takayose et al. untersuchen die Synthese eines MIPs ausgehend von fluorierten Monomeren (2-(Trifluoromethyl)acrylsäure) und 2,2,3,3,4,4-Hexafluorpentan-1,5-

dimylmethacrylat als Vernetzungsverbindung [66]. Durch eine zu geringe Oberfläche und geringen Poreneigenschaften wurden jedoch keine hohen Adsorptionskapazitäten erwartet. Zhou et al. verwendeten Magnetitnanopartikel als Grundgerüst, welche mit einem fluorierten Kieselgel durch einen Sol-Gel-Prozess umgeben wurden [67]. Die Materialien besitzen eine Adsorptionskapazität zwischen 13,20 - 114,14 mg/g und reduzieren den PFC-Gehalt um 86%. Auch zeigte mehrmaliges Regenerieren keinen Einfluss auf die Entfernungskapazität.

Omorodion et al. versuchten, PFOA mittels modifizierten Calix[4]arenen durch die Verwendung eines Host-Guest-Systems aus der wässrigen Phase zu extrahieren [68]. Der untere Rand wurde mit Amidgruppen zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Amidgruppe und der Carboxygruppe von PFOA modifiziert; durch den fluorierten Schwanz wurden Fluor-Fluor-Wechselwirkung gezeigt.

Xiao et al. modifizierten β -Cyclodextrin mit Perfluorarenen und erreichten für PFOA vergleichbare Adsorptionskinetiken und -kapazitäten wie mit Aktivkohle [69]. Das Material funktioniert bei geringen Konzentrationen im ppb-Bereich bis zu geringen ppt-Konzentrationen, zeigt keine Beeinflussung durch Huminsäure und lässt sich leicht mit Methanol mehrere Male regenerieren.

Du et al. modifizierten Natrium-gesättigtes Montmorillonit mit N,N,N-Tri-methyl-3-(perfluorocetyl)sulfonamido)propan-1-aminiumiodid und erreichten ebenfalls bessere Adsorptionskapazitäten als Aktivkohle [70]. Im Gegensatz zum System von Xiao et al. zeigt Huminsäure einen leichten Einfluss auf die Adsorptionskapazität von PFOS und PFOA.

Gesamter Organischer Fluor als Summenparameter

Die in Teil 1 beschriebenen analytischen Methoden werden verwendet, um Fluor in Form von Fluorid-Ionen in verschiedenen Wasserproben nachzuweisen. Fluor tritt jedoch in Wasser nicht nur in Form

von freien Ionen auf. Die Bestimmung von Fluor, das in der Struktur der organischen Verbindungen enthalten ist, kann direkt durchgeführt werden, d. h. unter Verwendung von ¹⁹F-NMR.

Moody et al. analysierten Oberflächenwasserproben durch ¹⁹F-NMR nach Anreicherung auf C18-SPE-Kartuschen [71]. Die Anwendung dieses Instruments in Umweltanalytiklabors ist jedoch aufgrund relativ hoher Nachweisgrenzen und fehlerhafter Quantifizierung nicht sehr häufig. Daher beinhaltet das häufigste TOF (total organic fluorine) Verfahren die Spaltung von C-F-Bindungen, in der Regel in Gegenwart von hohen Temperaturen und aggressiven Chemikalien und Bestimmung der freien Fluorid-Ionen.

Im ersten Schritt muss ein Prozess namens Defluorierung durchgeführt werden. In einigen veröffentlichten Untersuchungen werden die englischen Wörter 'defluorination' und 'defluoridation' als Synonyme verwendet [72-74]. Jedoch bedeutet die 'defluorination' (basiert auf der Definition der Royal Society of Chemistry) "Aufbrechen einer kovalenten Bindung zwischen einem Substrat und einer Fluorgruppe". Das Wort 'defluoridation' wird häufiger für "eine Behandlung zur Entfernung von Fluorid-Ionen aus Wasser" verwendet, zum Beispiel in Wasseraufbereitungsanlagen. Vor dem Defluorierungsschritt wird eine geeignete Probenvorbereitung benötigt. Zuerst muss das anorganische Fluor aus der Probe entfernt und die fluorierten Verbindungen müssen aus der Matrix isoliert werden.

An dieser Stelle ist es wichtig, auf die Definition des gesamten organischen Fluors zu achten. Die Rückgewinnung von fluorierten Verbindungen aus der Matrix ist nicht leicht vorherzusagen oder abzuschätzen. Es gibt verschiedene Methoden, um organische, fluorierte Verbindungen aus Wasser zu isolieren. Die wichtigsten Beispiele sind Festphasenextraktion, mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren, Aktivkohle und Aktivkohle auf Polystyrol-Divinylbenzol-Basis [75-77].

Es ist anzumerken, dass sowohl Wagner et al. als auch Musijowski et al. Aktivkohle verwendeten, um die fluorierten Substanzen vor der Defluorierung zu isolieren. Wagner nannte diese Methode „adsorbierbares organisches Fluor – AOF“ während Musijowski sie „gesamtes organisches Fluor – TOF“ nannte. [75,76]. Dieser Unterschied zeigt, dass es notwendig ist, die Bedingungen genau zu bestimmen, die bei der Probenvorbereitung erfüllt sein müssen, um die Methode als „Gesamtes organisches Fluor“ zu bezeichnen. Es gibt einen weiteren Parameter, der als „extrahierbares organisches Fluor (EOF)“ zusammengefasst wird. Dieser wird verwendet, um organisches Fluor in der Probe zu bestimmen

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der AOF-Parameter für flüssige Proben und EOF für feste Proben, d. h. Boden oder Sediment, angesehen wird. Es gibt jedoch einige Ausnahmen. Zum Beispiel, wenn eine wässrige Probe mit Hexan extrahiert wird, sollte der zu bestimmende Parameter EOF heißen, weil die Fluorverbindungen extrahiert werden und dabei keine Adsorption erfolgt. Ein anderes Beispiel ist die Analyse, mittels Festphasenextraktion (SPE) vorbereiteter Probe. In diesem Fall sind die Analyten zwar extrahiert, aber der Extraktionsprozess erfolgt durch die Adsorption an der Festphase. In diesem Fall wären beide Begriffe – AOF und EOF – korrekt.

Grundsätzlich sollte man den Namen des Parameters von der Probenvorbereitungstechnik abhängig machen und nicht davon, ob flüssige oder feste Proben gemessen werden. So sollte, je nach Probenvorbereitung, der Ausdruck AOF benutzt werden, wenn die feste Phase für die Isolierung von Analyten verwendet wird und eine Adsorption erfolgt (z. B. SPE oder Aktivkohle). EOF sollte dann verwendet werden, wenn die Analyten mit einer flüssigen Phase isoliert werden (z. B. organisches Lösungsmittel für Bodenproben).

Defluorierungsmethoden in der Wasseranalytik

Es gibt nur wenige beschriebene Methoden zur Defluorierung von Wasserproben, von denen zwei in den letzten Jahren beschrieben wurden: Verbrennung und Reaktion mit Natriumbiphenyl.

Verbrennungsmethoden

Die Verbrennung kombiniert mit Ionenchromatographie (CIC, engl. combustion ion chromatography) ist die häufigste Methode, die für diesen Zweck verwendet wird. Dieses Verfahren erfordert eine speziell für diesen Zweck entwickelte Verbrennungsvorrichtung und Laborinfrastruktur, die für seine Verwendung notwendig ist [78]. Andere Defluorierungsverfahren, die in der Literatur beschrieben sind, wie Pyrohydrolyse und mikrowelleninduzierte Verbrennung, wurden für feste Proben, z. B. Boden, Kohle, Tabak oder Silikatmaterialien angewandt [79-84].

Ein typisches Verfahren für die CIC-Analyse umfasst die Adsorption an die feste Phase, z.B. SPE oder Aktivkohle, Platzierung in Keramik- oder Kieselerde und Verbrennung in einem Ofen bei 900-1000 °C [64,72]. Das adsorbierte Fluor wandelt sich in Fluorwasserstoff (HF) um, der dann in Natriumhydroxid oder eine wässrige Orthophosphatlösung absorbiert wird [64,72].

Miyake et al. veröffentlichten eine sehr interessante Forschung basierend auf der Kombination von SPE und CIC. Die Probenvorbehandlung umfasste die Festphasenextraktion von zwei Fraktionen (neutral und anionisch) von fluorierten Verbindungen. Die instrumentelle Analyse von Gesamtfluor (TF), anorganischem Fluorid (IF) und extrahierbarem organischem Fluor (EOF) wurde mit drei verschiedenen Techniken durchgeführt. Das SPE-Extrakt wurde mittels LC-MS/MS analysiert, um fluorierte Substanzen zu identifizieren. Ionenchromatographie wurde verwendet, um den anorganischen Fluoridgehalt (F⁻) in Wasserproben zu bestimmen. CIC wurde zur Bestimmung von TF (Meerwasserprobe) und EOF (organischer Extrakt von SPE) verwendet. Die von Miyake erhaltenen

Ergebnisse zeigen deutlich, dass innerhalb der organischen Fraktion von Fluor 60-90% nicht identifiziert werden können [77].

Vor fast 50 Jahre beschrieben Wheeler und Fauth die reduktive Spaltung der C-F-Bindung mit Biphenylreagenz (SBP) [85]. Venkateswarlu hat diese Methode verbessert, indem er sie einfacher, schneller und wirtschaftlicher gemacht hat. Er zeigte auch die Anwendung für biologische Proben [86].

Große Vorteile dieser Methode sind ihre Einfachheit und die milden Reaktionsbedingungen mit SBP. Der Kontakt von SBP mit Wasser verursacht jedoch sofort seine Deaktivierung. Daher muss die Probe, die PFC enthält, vor dem Defluorierungsverfahren getrocknet werden, um alle Spuren von Feuchtigkeit zu entfernen. Darüber hinaus wurde die Defluorierungswirksamkeit für verschiedene Gruppen von perfluorierten Substanzen, d.h. Fluortelomeralkohole, perfluorierte Sulfonsäuren, Perfluorether und Amine, nicht untersucht. Die Möglichkeit, dass für einige Substanzen die Defluorierung effizienter ist als für andere, sollte nicht ignoriert werden. Daher müssen detailliertere Untersuchungen für diese Defluorierungsmethode durchgeführt werden, um zu bewerten, wie zuverlässig diese Methode für reale Proben und komplexe Mischungen von PFC ist.

Reaktion mit Natriumbiphenyl

Die chemische Reaktion mit Natriumbiphenylreagenz ist keine routinemäßig verwendete Methode zur TOF-Bestimmung. In mehreren veröffentlichten Studien wurde diese Methode jedoch erfolgreich in Kombination mit sehr gebräuchlichen Detektionstechniken angewandt: HPLC-UV, GC-FID und GC-MS [78,87]. Das Fluorid-Ion wird bei der Reaktion mit Triphenylsilanol unter sauren Bedingungen in Triphenylfluorosilan umgewandelt. Die Bestimmungsgrenze für Fluorid-Ionen beträgt in diesem Fall 0,25 mM (4,75 ppb) [78]. Die Modellverbindungen in dieser Untersuchung waren nur perfluorierte Carbonsäuren.

Zusammenfassung

Bei der Betrachtung der Umweltbelastung mit Fluorverbindungen muss man sowohl bei der Konzentrationsbestimmung als auch bei der Entfernung zwischen anorganischen Fluorid- und Organofluorverbindungen unterscheiden. Während bei der Entfernung von Fluorid-Anionen aus dem Wasser überwiegend Fällungsreaktionen die besten Resultate erzielen, so werden zur Sanierung PFC-belasteter Flächen aktuell neue und innovative Adsorptionsmaterialien zur Reduktion der hochmobilen Verbindungen benötigt. Im Bereich der Analytik können Methoden, die dem Nachweis von Fluorid-Anionen dienen, auch im Bereich der PFC-Detektion durch Defluorierungsreaktionen mit anschließender TOF-Bestimmung angewendet werden.

Danksagung

Die Forschungsprojekte von Wasser 3.0 werden durch die finanzielle Unterstützung des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie durch die Bereitstellung von ZIM-Fördermitteln (Zentrales Innovationsprogramm für KMU) durchgeführt. Die Firmen abcr GmbH aus Karlsruhe und Zahnen Technik aus Arzfeld sind direkte Projekt-involvierte Industriepartner. Analytische Unterstützung bekommt Wasser 3.0 von SAS Hagmann aus Horb am Neckar und von Limbach Analytics aus Mannheim. Zusätzlich dankt Maik Rudloff der Stiftung der Deutschen Wirtschaft (sdw) für den Erhalt eines Promotionsstipendiums.

Literaturverzeichnis

[1] Schuhen K, Rudloff M, Hiller C, Duchscherer M. *Per- und polyfluorierte Chemikalien. Eintragungspfade, Akkumulationsfaktoren, Abbauege und Ansätze zur Entfernung dieser Verbindungen aus Prozessen und dem Ökosystem.* gwf-Wasser/Abwasser 2017;158:55–67.

[2] Wang Z, DeWitt JC, Higgins CP, Cousins IT. *A Never-Ending Story of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs)?* Environ Sci Technol 2017;51:2508–18.

[3] Paul AG, Jones KC, Sweetman AJ. *A First Global Production, Emission, And Environmental Inventory For Perfluorooctane Sulfonate.* Environ Sci Technol 2009;43:386–92.

[4] Biegel-Engler A, Staude C, Schulte C. *Per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC): Einsatz mit Konsequenzen.* UMID 2013:12–7.

[5] Ahrens L. *Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate.* J Environ Monit 2011;13:20–31.

[6] Arvaniti OS, Stasinakis AS. *Review on the occurrence, fate and removal of perfluorinated compounds during wastewater treatment.* Science of The Total Environment 2015;524–525:81–92.

[7] Fromme H, Tittlemier SA, Völkel W, Wilhelm M, Twardella D. *Perfluorinated compounds – Exposure assessment for the general population in western countries.* International Journal of Hygiene and Environmental Health 2009;212:239–70.

[8] Fujii S, Tanaka S, N. P., Qiu Y, Polprasert C. *New POPs in the water environment: distribution, bioaccumulation and treatment of perfluorinated compounds – a review paper.* 313 2007;56:313.

[9] Lau C, Anitole K, Hodes C, Lai D, Pfahles-Hutchens A, Seed J. *Perfluoroalkyl Acids: A Review of Monitoring and Toxicological Findings.* Toxicol Sci 2007;99:366–94.

[10] Tijani JO, Fatoba OO, Babajide OO, Petrik LF. *Pharmaceuticals, endocrine disruptors, personal care products, nanomaterials and perfluorinated pollutants: a review.* Environ Chem Lett 2015;14:27–49.

[11] Kary T. *3M May Settle \$5 Billion Scotchgard Suit as Trial Abruptly Halts.*

[12] Oliaei F, Kriens D, Weber R, Watson A. *PFOS and PFC releases and associated pollution from a PFC production plant in Minnesota (USA).* Environ Sci Pollut Res 2012;20:1977–92.

[13] Wang Y, Fu J, Wang T, Liang Y, Pan Y, Cai Y, et al. *Distribution of Perfluorooctane Sulfonate and Other Perfluorochemicals in the Ambient Environment around a Manufacturing Facility in China.* Environmental Science & Technology 2010;44:8062–7.

[14] Moody CA, Field JA. *Determination of perfluorocarboxylates in groundwater impacted by fire-fighting activity.* Environmental Science & Technology 1999;33:2800–2806.

[15] Moody CA, Field JA. *Perfluorinated Surfactants and the Environmental Implications of Their Use in Fire-Fighting Foams.* Environmental Science & Technology 2000;34:3864–70.

[16] Moody CA, Martin JW, Kwan WC, Muir DCG, Mabury SA. *Monitoring Perfluorinated Surfactants in Biota and Surface Water Samples Following an Accidental Release of Fire-Fighting Foam into Etobicoke Creek.* Environ Sci Technol 2002;36:545–51.

[17] Moody CA, Hebert GN, Strauss SH, Field JA. *Occurrence and persistence of perfluorooctanesulfonate and other perfluorinated surfactants in groundwater at a fire-training area at Wurtsmith Air Force Base, Michigan, USA.* J Environ Monit 2003;5:341–5.

[18] Wilhelm M, Kraft M, Rauchfuss K, Hölzer J. *Assessment and Management of the First German Case of a Contamination with Perfluorinated Compounds (PFC) in the Region Sauerland, North Rhine-Westphalia.* J Toxicol Environ Health 2008;71:725–33.

[19] Rhoads KR, Janssen EM-L, Luthy RG, Criddle CS. *Aerobic Biotransformation and Fate of N-Ethyl Perfluorooctane Sulfonamidoethanol (N-EtFOSE) in Activated Sludge.* Environmental Science & Technology 2008;42:2873–8.

[20] Butt CM, Muir DCG, Mabury SA. *Biotransformation pathways of fluorotelomer-based polyfluoroalkyl substances: A review.* Environ Toxicol Chem 2014;33:243–67.

- [21] Gellrich V. *Sorption und Verbreitung per- und polyfluorierter Chemikalien in Wasser und Boden*. Dissertation. Justus-Liebig-Universität Gießen, 2014.
- [22] Kennedy GL, Butenhoff JL, Olsen GW, O'Connor JC, Seacat AM, Perkins RG, et al. *The Toxicology of Perfluorooctanoate*. *Critical Reviews in Toxicology* 2004;34:351–84.
- [23] Kudo N, Kawashima Y. *Toxicity and Toxicokinetics of Perfluorooctanoic Acid in Humans and Animals*. *The Journal of Toxicological Sciences* 2003;28:49–57.
- [24] Butenhoff JL, Chang S-C, Olsen GW, Thomford PJ. *Chronic dietary toxicity and carcinogenicity study with potassium perfluorooctanesulfonate in Sprague Dawley rats*. *Toxicology* 2012;293:1–15.
- [25] OECD. *Hazard Assessment of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and its Salts* 2002;ENV/JM/RD (2002)17/FINAL.
- [26] Fei C, McLaughlin JK, Lipworth L, Olsen J. *Maternal levels of perfluorinated chemicals and subfecundity*. *Human Reproduction* 2009;24:1200–5.
- [27] Joensen UN, Bossi R, Leffers H, Jensen AA, Skakkebaek NE, Jørgensen N. *Do Perfluoroalkyl Compounds Impair Human Semen Quality?* *Environ Health Perspect* 2009;117:923–7.
- [28] White SS, Fenton SE, Hines EP. *Endocrine disrupting properties of perfluorooctanoic acid*. *J Steroid Biochem Mol Biol* 2011;127:16–26.
- [29] Knox SS, Jackson T, Javins B, Frisbee SJ, Shankar A, Ducatman AM. *Implications of Early Menopause in Women Exposed to Perfluorocarbons*. *The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism* 2011;96:1747–53.
- [30] Prevedouros K, Cousins IT, Buck RC, Korzeniowski SH. *Sources, Fate and Transport of Perfluorocarboxylates*. *Environ Sci Technol* 2006;40:32–44.
- [31] Heidenreich M. *EU verbietet PFOA*. *Umweltbundesamt* 2017. (accessed June 12, 2018).
- [32] Kissa E. *Fluorinated Surfactants and Repellents*, Second Edition. New York: Marcel Dekker, Inc.; 2001.
- [33] Du Z, Deng S, Bei Y, Huang Q, Wang B, Huang J, et al. *Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents—A review*. *J Hazard Mater* 2014;274:443–54.
- [34] Eschauzier C, Beerendonk E, Scholte-Veenendaal P, De Voogt P. *Impact of Treatment Processes on the Removal of Perfluoroalkyl Acids from the Drinking Water Production Chain*. *Environmental Science & Technology* 2012;46:1708–15.
- [35] Takagi S, Adachi F, Miyano K, Koizumi Y, Tanaka H, Watanabe I, et al. *Fate of Perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in drinking water treatment processes*. *Water Research* 2011;45:3925–32.
- [36] Chen X, Ozaki H, Giri RR, Taniguchi S, Takanami R. *Low-pressure reverse osmosis membrane separation of non-fluorinated and perfluorinated organic compounds in water*. *Desalination and Water Treatment* 2013;52:5796–805.
- [37] Steinle-Darling E, Reinhard M. *Nanofiltration for Trace Organic Contaminant Removal: Structure, Solution, and Membrane Fouling Effects on the Rejection of Perfluorochemicals*. *Environ Sci Technol* 2008;42:5292–7.
- [38] Gierig M, Tiehm A. *Entwicklung von Aufbereitungsverfahren für PFC-haltige Grundwässer am Beispiel des Flughafens Nürnberg*. Augsburg: Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU); 2014.
- [39] Fath A. *Elektrochemischer PFT-Abbau in Galvanikindustrieabwässern und Entwicklung einer PFT-Recyclinganlage*. Schiltach: Hansgrohe AG; 2011.
- [40] Fath A, Sacher F, McCaskie JE. *Electrochemical decomposition of fluorinated wetting agents in plating industry waste water*. *Water Science and Technology* 2016;73:1659–66.
- [41] Hasan Z, Jung SH. *Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions*. *J Hazard Mater* 2015;283:329–39.
- [42] Deng S, Yu Q, Huang J, Yu G. *Removal of perfluorooctane sulfonate from wastewater by anion exchange resins: Effects of resin properties and solution chemistry*. *Water Research* 2010;44:5188–95.
- [43] Chularueangakorn P, Tanaka S, Fujii S, Kunacheva C. *Adsorption of perfluorooctanoic acid (PFOA) onto anion exchange resin, non-ion exchange resin, and granular-activated carbon by batch and column*. *Desalination and Water Treatment* 2014;52:6542–8.
- [44] Chularueangakorn P, Tanaka S, Fujii S, Kunacheva C. *Batch and column adsorption of perfluorooctane sulfonate on anion exchange resins and granular activated carbon*. *J Appl Polym Sci* 2014;131:39782–8.
- [45] Du Z, Deng S, Chen Y, Wang B, Huang J, Wang Y, et al. *Removal of perfluorinated carboxylates from washing wastewater of perfluorooctanesulfonyl fluoride using activated carbons and resins*. *J Hazard Mater* 2015;286:136–43.
- [46] Gao Y, Deng S, Du Z, Liu K, Yu G. *Adsorptive removal of emerging polyfluoroalkyl substances F-53B and PFOS by anion-exchange resin: A comparative study*. *Journal of Hazardous Materials* 2017;323:550–557.
- [47] Lampert DJ, Frisch MA, Jr GES. *Removal of Perfluorooctanoic Acid and Perfluorooctane Sulfonate from Wastewater by Ion Exchange*. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management* 2007;11:60–8.
- [48] Yu Q, Zhang R, Deng S, Huang J, Yu G. *Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: Kinetic and isotherm study*. *Water Res* 2009;43:1150–8.

- [49] Ahrenholz U, Bergmann S, Bosshammer K, Busch D, Dreher K, Eichler W, et al. *Verbreitung von PFT in der Umwelt Ursachen – Untersuchungsstrategie – Ergebnisse – Maßnahmen*. Recklingshausen: Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV NRW); 2011.
- [50] Takagi S, Adachi F, Miyano K, Koizumi Y, Tanaka H, Mimura M, et al. *Perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in raw and treated tap water from Osaka, Japan*. *Chemosphere* 2008;72:1409–12.
- [51] Rahman MF, Peldszus S, Anderson WB. *Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: A review*. *Water Res* 2014;50:318–40.
- [52] McCleaf P, Englund S, Östlund A, Lindegren K, Wiberg K, Ahrens L. *Removal efficiency of multiple poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water using granular activated carbon (GAC) and anion exchange (AE) column tests*. *Water Research* 2017;120:77–87.
- [53] Khan MA, Hameed BH, Lawler J, Kumar M, Jeon BH. *Developments in activated functionalized carbons and their applications in water decontamination: a review*. *Desalination and Water Treatment* 2015;54:422–49.
- [54] Qian J, Shen M, Wang P, Wang C, Li K, Liu J, et al. *Perfluorooctane sulfonate adsorption on powder activated carbon: Effect of phosphate (P) competition, pH, and temperature*. *Chemosphere* 2017;182:215–22.
- [55] Yu J, Lv L, Lan P, Zhang S, Pan B, Zhang W. *Effect of effluent organic matter on the adsorption of perfluorinated compounds onto activated carbon*. *J Hazard Mater* 2012;225–226:99–106.
- [56] Carter KE, Farrell J. *Removal of Perfluorooctane and Perfluorobutane Sulfonate from Water via Carbon Adsorption and Ion Exchange*. *Separation Science and Technology* 2010;45:762–7.
- [57] Eichelmann C. *Modellvorhaben Herbertingen: Ergebnisse der Eignungsprüfung von Reinigungsverfahren für PFC-verunreinigtes Grundwasser* 2017.
- [58] *Information zum Bau der Umkehrosmoseanlage im Grundwasserwerk Sandweier n.d.* (accessed June 21, 2018).
- [59] Fuehrer S, Hintzer K, Loehr G, Obermaier E, Schwertfeger W. *Method of recovering fluorinated acid surfactants from adsorbent particles loaded therewith*. WO2005077880 A1, 2005.
- [60] Karoyo AH, Wilson LD. *Nano-Sized Cyclodextrin-Based Molecularly Imprinted Polymer Adsorbents for Perfluorinated Compounds—A Mini-Review*. *Nanomaterials* 2015;5:981–1003.
- [61] Karoyo AH, Wilson LD. *Tunable macromolecular-based materials for the adsorption of perfluorooctanoic and octanoic acid anions*. *Journal of Colloid and Interface Science* 2013;402:196–203.
- [62] Kawano S, Kida T, Takemine S, Matsumura C, Nakano T, Kuramitsu M, et al. *Efficient Removal and Recovery of Perfluorinated Compounds from Water by Surface-tethered β -Cyclodextrins on Polystyrene Particles*. *Chemistry Letters* 2013;42:392–4.
- [63] Kawano S, Kida T, Miyawaki K, Fukuda Y, Kato E, Nakano T, et al. *Adsorption capability of urethane-crosslinked heptakis(2,6-di-O-methyl)- β -cyclodextrin polymers toward polychlorobiphenyls in nonpolar organic media*. *Polym J* 2015;47:443–8.
- [64] Wang B, Lee LS, Wei C, Fu H, Zheng S, Xu Z, et al. *Covalent triazine-based framework: A promising adsorbent for removal of perfluoroalkyl acids from aqueous solution*. *Environ Pollut* 2016;216.
- [65] Luo Q, Zhao C, Liu G, Ren H. *A Porous Aromatic Framework Constructed from Benzene Rings Has a High Adsorption Capacity for Perfluorooctane Sulfonate*. *Sci Rep* 2016;6.
- [66] Takayose M, Nishimoto K, Matsui J. *A fluororous synthetic receptor that recognizes perfluorooctanoic acid (PFOA) via fluororous interaction obtained by molecular imprinting*. *Analyst* 2012;137:2762–5.
- [67] Zhou Y, He Z, Tao Y, Xiao Y, Zhou T, Jing T, et al. *Preparation of a functional silica membrane coated on Fe_3O_4 nanoparticle for rapid and selective removal of perfluorinated compounds from surface water sample*. *Chem Eng J* 2016;303:156–66.
- [68] Omorodion H, Palenzuela M, Ruether M, Twamley B, A. Platts J, J. Baker R. *A rationally designed perfluorinated host for the extraction of PFOA from water utilising non-covalent interactions*. *New Journal of Chemistry* 2018.
- [69] Xiao L, Ling Y, Alsbaiee A, Li C, Helbling DE, Dichtel WR. *β -Cyclodextrin Polymer Network Sequesters Perfluorooctanoic Acid at Environmentally Relevant Concentrations*. *J Am Chem Soc* 2017;139:7689–92.
- [70] Du Z, Deng S, Zhang S, Wang B, Huang J, Wang Y, et al. *Selective and High Sorption of Perfluorooctanesulfonate and Perfluorooctanoate by Fluorinated Alkyl Chain Modified Montmorillonite*. *J Phys Chem C* 2016;120:16782–90.
- [71] Moody CA, Kwan WC, Martin JW, Muir DCG, Mabury SA. *Determination of Perfluorinated Surfactants in Surface Water Samples by Two Independent Analytical Techniques: Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry and ^{19}F NMR*. *Analytical Chemistry* 2001;73:2200–6.
- [72] Gong L, Feng L. *Preparation and defluorination mechanism of a novel copolymerized hydroxyapatite–aluminium chloride material*. *RSC Advances* 2015;5:95334–43.
- [73] Wang H, Zhong H, Liu L, Quan B. *Defluoridation Effect for High Fluorine Geothermal Water Using Electric Flocculation Method*. *Nature Environment and Pollution Technology* 2017;16:923–7.

- [74] Zhang Z, Tan Y, Zhong M. *Defluorination of wastewater by calcium chloride modified natural zeolite. Desalination* 2011;276:246–52.
- [75] Wagner A, Raue B, Brauch H-J, Worch E, Lange FT. *Determination of adsorbable organic fluorine from aqueous environmental samples by adsorption to polystyrene-divinylbenzene based activated carbon and combustion ion chromatography. Journal of Chromatography A* 2013;1295:82–9.
- [76] Musijowski J, Trojanowicz M, Szostek B, da Costa Lima JLF, Lapa R, Yamashita H, et al. *Flow-injection determination of total organic fluorine with off-line defluorination reaction on a solid sorbent bed. Analytica Chimica Acta* 2007;600:147–54.
- [77] Miyake Y, Yamashita N, Rostkowski P, So MK, Taniyasu S, Lam PKS, et al. *Determination of trace levels of total fluorine in water using combustion ion chromatography for fluorine: A mass balance approach to determine individual perfluorinated chemicals in water. Journal of Chromatography A* 2007;1143:98–104.
- [78] Musijowski J, Szostek B, Koc M, Trojanowicz M. *Determination of fluoride as fluorosilane derivative using reversed-phase HPLC with UV detection for determination of total organic fluorine. J Sep Sci* 2010;33:2636–44.
- [79] Wang Q, Makishima A, Nakamura E. *Determination of Fluorine and Chlorine by Pyrohydrolysis and Ion Chromatography: Comparison with Alkaline Fusion Digestion and Ion Chromatography. Geostandards and Geoanalytical Research* n.d.;34:175–83.
- [80] Peng B, Wu D, Lai J, Xiao H, Li P. *Simultaneous determination of halogens (F, Cl, Br, and I) in coal using pyrohydrolysis combined with ion chromatography. Fuel* 2012;94:629–31.
- [81] Pereira LSF, Pedrotti MF, Vecchia PD, Pereira JSF, Flores EMM. *A simple and automated sample preparation system for subsequent halogens determination: Combustion followed by pyrohydrolysis. Analytica Chimica Acta* 2018;1010:29–36.
- [82] Pereira RM, Costa VC, Hartwig CA, Picoloto RS, Flores EMM, Duarte FA, et al. *Feasibility of halogen determination in noncombustible inorganic matrices by ion chromatography after a novel volatilization method using microwave-induced combustion. Talanta* 2016;147:76–81.
- [83] Müller ALH, Müller CC, Antes FG, Barin JS, Dressler VL, Flores EMM, et al. *Determination of Bromide, Chloride, and Fluoride in Cigarette Tobacco by Ion Chromatography after Microwave-Induced Combustion. Analytical Letters* 2012;45:1004–15.
- [84] Flores ÉMM, Mesko MF, Moraes DP, Pereira JSF, Mello PA, Barin JS, et al. *Determination of Halogens in Coal after Digestion Using the Microwave-Induced Combustion Technique. Anal Chem* 2008;80:1865–70.
- [85] Wheeler PP, Fauth MI. *Decomposition of organic fluorine compounds using sodium-biphenyl reagent. Anal Chem* 1966;38:1970–1970.
- [86] Venkateswarlu P. *Sodium biphenyl method for determination of covalently bound fluorine in organic compounds and biological materials. Anal Chem* 1982;54:1132–7.
- [87] Koc M, Donten MA, Musijowski J, Xinghua Guo, Fauland A, Lankmayr E, et al. *Application of Gas Chromatography to Determination of Total Organic Fluorine after Defluorination of Perfluorooctanoic Acid as a Model Compound. Croat Chem Acta* 2011;84:399–406.