

Entwicklung von PFAS-Summenparametern mittels Combustion Ion Chromatography (CIC)

Philipp Roesch (philipp.roesch@bam.de), Christian Vogel (christian.vogel@bam.de), Ute Kalbe (ute.kalbe@bam.de), Franz-Georg Simon (franz-georg.simon@bam.de)

Abstract

Wie können industriell synthetisierte Schadstoffe aus einer Stoffklasse quantifiziert werden, deren genauer Umfang unbekannt ist und auf mehrere tausend Verbindungen geschätzt wird? Im Falle der per- und polyfluorierten alkylierten Substanzen (PFAS) stellen sich Wissenschaftler*innen weltweit seit über zehn Jahren diese Frage. Neben der etablierten Methodik der Einzelstoffanalytik (engl. target analytic) existieren Summenparameteranalysen zur Quantifizierung organisch gebundener fluorierte Verbindungen in Umweltmedien und Konsumprodukten. An der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) beschäftigen wir uns mit der Weiterentwicklung von Summenparametermethoden am Beispiel von PFAS-belasteten Umweltkompartimenten wie Böden, Klärschlämmen und Gewässerproben sowie PFAS-haltigen Konsumgütern. In diesem Beitrag stellen wir zwei ausgewählte Fallbeispiele vor und diskutieren die Vor- und Nachteile der Methoden im Vergleich zur Einzelstoffanalytik.

Einleitung

Per- und polyfluorierte alkylierte Substanzen (PFAS) bezeichnen eine Klasse synthetischer Chemikalien mit mehr als 10.000 registrierten Verbindungen, deren Hauptmerkmale starke hydro- und lipophobe Eigenschaften sind [1]. PFAS werden in einer Vielzahl von Produkten verarbeitet und finden industrielle Anwendung, da sie chemisch nahezu inert sind und sich durch eine hohe Temperatur- und Säurebeständigkeit auszeichnen [2]. Infolge der ubiquitären Produktion und Nutzung konnten weltweit in den letzten Jahrzehnten Millionen von Tonnen PFAS in die Umwelt gelangen. Aufgrund ihrer hohen Persistenz haben sich große Mengen langkettiger PFAS (>C8) in rückhaltenden Umweltmedien (Böden, Schlämme) angereichert, wohingegen überwiegend kürzerkettige, mobilere Verbindungen (≤C6) in Grundwasservorkommen, Oberflächengewässern oder bei Atmosphärenuntersuchungen nachgewiesen werden konnten [3]. Kontaminierte Böden und Grundwasservorkommen wurden dabei vor allem an zahlreichen Industrie- und Militärstandorten nachgewiesen [4]. Aufgrund der nahezu uneingeschränkten Verwendung von PFAS-haltigen Konsumgütern konnten zudem geklärte Abwässer und Klärschlämme aus Kläranlagen als ein möglicher Eintragspfad für PFAS in die Umwelt identifiziert werden [5]. Besonders herausfordernd ist der Nachweis so genannter „ultra-kurzkettiger“ PFAS (≤C3), die aufgrund ihrer hohen Mobilität bzw. Volatilität gering adsorbierbar und infolgedessen schwer zu extrahieren sind [6].

Standardisierte Extraktionsmethoden ermöglichen heute bereits den Nachweis einiger weniger monomerer Perfluor-

alkyl- und sulfonsäuren sowie PFAS-Vorläufer und flüchtiger Fluortelomeralkohole (FTOHs) aus den meisten Umweltmatrizes. Die dafür entwickelten Routineverfahren begrenzen sich derzeit auf flüssigchromatographische (LC-) bzw. gaschromatographische (GC-) Trennverfahren mit gekoppelter Massenspektrometrie (MS/MS). Die Vorteile dieser Methoden liegen in der hohen Verfügbarkeit der Analysengeräte, der Trennleistung sowie der hohen Messempfindlichkeit der Systeme. Nachteilig ist die starke Einschränkung der verfügbaren Analyten (≤50 verschiedene PFAS) und die Beschränkung auf lösliche Verbindungen. So können beispielsweise unbekannte Derivate und polymere PFAS mit diesen Techniken nicht direkt nachgewiesen werden. Es bedarf daher innovativer Extraktions- und Analysemethoden, die im Idealfall die ganzheitliche Erfassung einer Schadstoffklasse ermöglichen. Ein möglicher Ansatz ist dabei die Verwendung von Summenparameteranalytik, deren Weiterentwicklung wir uns seit einigen Jahren an der BAM widmen.

Methodik der Verbrennungs-Ionenchromatographie

Bereits seit 2007 existiert die durch Miyake *et al.* veröffentlichte Methode der summenparametrischen Analytik mittels Verbrennungs-Ionenchromatographie (engl. combustion ion chromatography (CIC)) [7]. Die Methode wurde später von anderen Arbeitsgruppen erweitert [8]. Bei diesem Verfahren werden PFAS-haltige Proben in einem Quarzglas-Reaktor bei >1000°C in Gegenwart von gasförmigem Wasser erhitzt und dabei sämtliche organische Fluorverbindungen zu Fluorwasserstoff (HF) oxidiert (s. Abb. 1). Die Quantifizierung der Reaktionsprodukte erfolgt darauf als so genannte Summenparameter „Gesamtfluor“ (TF), „extrahierbares organisch gebundenes Fluor“ (EOF) bzw. „adsorbierbares organisch gebundenes Fluor“ (AOF). Während bei der EOF-Extraktion primär auf die Löslichkeit der zu untersuchenden organischen Analyten in einer Matrix abgezielt wird, nutzt man für den AOF das stoffspezifische Adsorptionspotential von PFAS auf Aktivkohle aus. Da beide Extraktionsmethoden auf die intermolekularen Wechselwirkungen der PFAS abzielen, werden auf diese Weise auch Fluorid-Ionen aus der Matrix angereichert. Während diese bei der AOF-Prozedur in der Wasserphase abgetrennt werden, kann für die EOF-Aufarbeitung entweder eine Festphasenextraktion (SPE) oder ein kürzlich mitentwickeltes SPE-freies Verfahren eingesetzt werden, um anorganische Fluoride vor der Messung zu separieren [9].

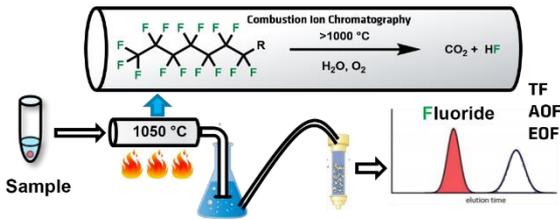


Abb. 1: Schema eines Verbrennungs-Ionenchromatographie (CIC) Systems. Eine feste oder flüssige Probe wird bei Temperaturen $>1000\text{ °C}$ einer Hydropyrolyse unterzogen, wodurch sämtliche organisch gebundene Fluoratome in Fluorwasserstoff (HF) überführt werden. Das gebildete Gas wird in einer wässrigen Lösung angereichert und der Fluoridgehalt anschließend mittels klassischer Ionenchromatographie quantifiziert.

Im Rahmen verschiedener Forschungsvorhaben wurden an der BAM in den letzten Jahren einige Untersuchungen auf dem Gebiet der PFAS-Summenparameteranalytik durchgeführt. Dadurch ergaben sich vielversprechende Weiterentwicklungen der Methode, die im Folgenden anhand von zwei Fallbeispielen aufgezeigt werden.

PFAS in Oberflächengewässern

Für eine BAM-interne Vergleichsstudie wurden im Jahr 2020 Gewässerproben der Spree im Verlauf durch Berlin ent-

nommen und anschließend hinsichtlich der Summenparameter TF, AOF bzw. EOF untersucht. Dafür wurden an zehn verschiedenen Stellen Flusswasserproben entnommen und nach einem festgelegten Schema aufbereitet (s. Abb. 2). Für die Analysen der TF-Gehalte wurden die Wasserproben von Schwebstoffen befreit und anschließend direkt mittels CIC-Analytik analysiert. Zur Bestimmung des Summenparameters AOF wurden die Proben zunächst angesäuert (pH = 2) und über spezielle Aktivkohlesäulen geleitet. Eine anschließende Spülung der Aktivkohle mit Natriumnitrat-Lösung diente der Entfernung von anorganischen Fluoriden. Die somit beladenen Adsorbenzien wurden anschließend direkt mittels CIC analysiert. Etwas aufwändiger gestaltete sich der Prozess der Probenvorbereitung für den Summenparameter EOF. Hierfür wurden die angesäuerten Wasserproben einer mehrschrittigen SPE-Prozedur unterzogen, wodurch die Abtrennung anorganischer Fluoride gewährleistet wurde. Im letzten Schritt wurde ein methanolisches Extrakt erhalten, das zur Bestimmung des Summenparameters verwendet wurde. Um einen instrumentellen Vergleich zu erhalten, wurden die Summenparameter neben CIC auch mittels „Hochauflösender-Kontinuumstrahl-Graphitrohr-Molekülabsorptionsspektrometrie“ (engl. HR-CS-GFMAS) untersucht.

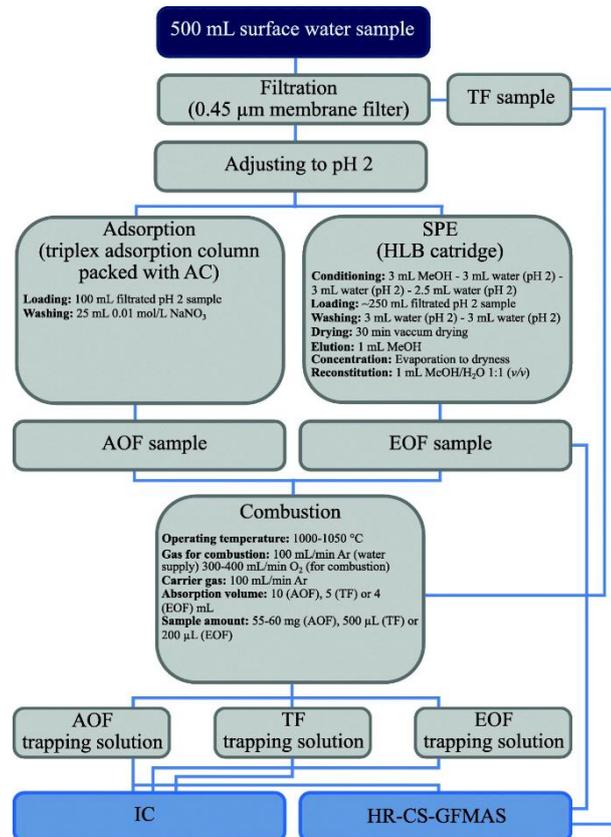
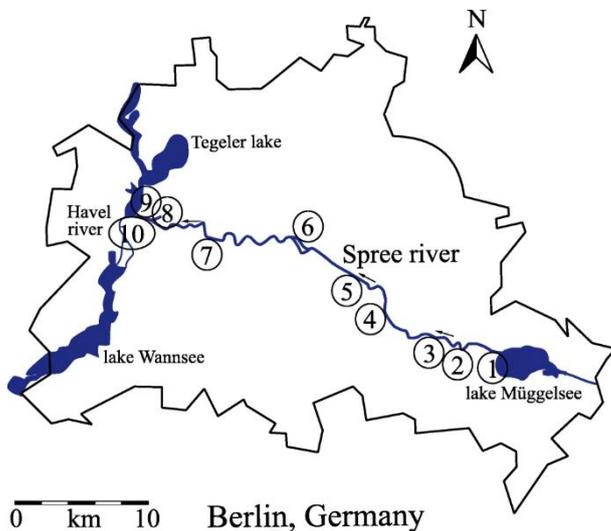


Abb. 2: links: Probennahmeorte entlang der Spree; rechts: Schematische Übersicht der Probenaufbereitung [10].

Die Quantifizierung der TF-Werte erfolgte mit CIC und HR-CS-GFMAS (s. Abb. 3). Beim TF lag die mittlere Konzentration bei 210 µg/L, wobei Schwankung zwischen 269,8 µg/L und 147,6 µg/L gemessen wurden. In einer Studie der Berliner Wasserbetriebe für Fluorid in der Spree in Berlin wurden zuvor vergleichbare Konzentrationsbereiche ermittelt [11]. Im Durchschnitt lagen die mittels CIC bestimmten Konzentrationen für TF etwa 20 µg/L höher als bei Verwendung der HR-CS-GFMAS-Methode. Insgesamt lagen die TF-Konzentrationen der beiden instrumentellen Methoden in der gleichen Größenordnung.

Für die Analyse der AOF-Werte wurden die PFAS-beladenen Aktivkohlesäulen direkt mittels CIC verbrannt. Die erhaltene Adsorptionslösung wurde getrennt analysiert. Die mit HR-CS-GFMAS ermittelten AOF-Werte variierten bis ca. 0,9 µg/L und die mit CIC ermittelten Werte schwankten zwischen ca. 0,3 und 1,5 µg/L. Die HR-CS-GF-MAS- und CIC-AOF-Ergebnisse zeigten somit einen ähnlichen Trend entlang sämtlicher Beprobungsorte. Die mit CIC ermittelten AOF-Konzentrationen von ca. 0,3-1,5 µg/L lassen sich zusätzlich gut mit den zuvor für Kläranlagen, Oberflächengewässer und Grundwasser ermittelten AOF-Konzentrationen vergleichen [12].

Geringere Abweichungen wurden bei der Ermittlung der EOF-Werte beobachtet (s. Abb. 3). Die mit HR-CS-GFMAS ermittelten EOF-Konzentrationen lagen zwischen 0,05 und 0,55 µg/L, während die CIC-EOF-Konzentrationen mit bis zu 0,22 µg/L niedriger lagen. Die EOF-Konzentrationen von CIC und HR-CS-GFMAS stimmten an den Probenahmestellen 1, 3 und 4 am besten überein, wobei die mittleren Unterschiede < 0,05 µg/L betragen. Während die CIC-EOF-Werte relativ konstant waren, zeigte die HR-CS-GFMAS-Analyse der EOF-Werte größere Schwankungen an den unterschiedlichen Probenahmestellen. Die größten Unterschiede wurden an den Probenahmestellen 8, 9 und 10 beobachtet, mit mittleren Unterschieden > 0,3 µg/L, was auf die Identifizierung möglicher Hot-Spots hinweist. Die systematisch geringeren Messwerte bei der verbrennungschromatographischen Methode können beispielsweise mit dem Verlust kleiner Mengen HF durch Adsorption und Oberflächenreaktion in der CIC erklärt werden. Darüber hinaus lagen die Messwerte nahe am Detektionslimit der Analytik, was zu einer erhöhten Messunsicherheit führen kann. Dennoch weisen die mit HR-CS-GFMAS und CIC bestimmten EOF-Konzentrationen insgesamt den gleichen Trend auf.

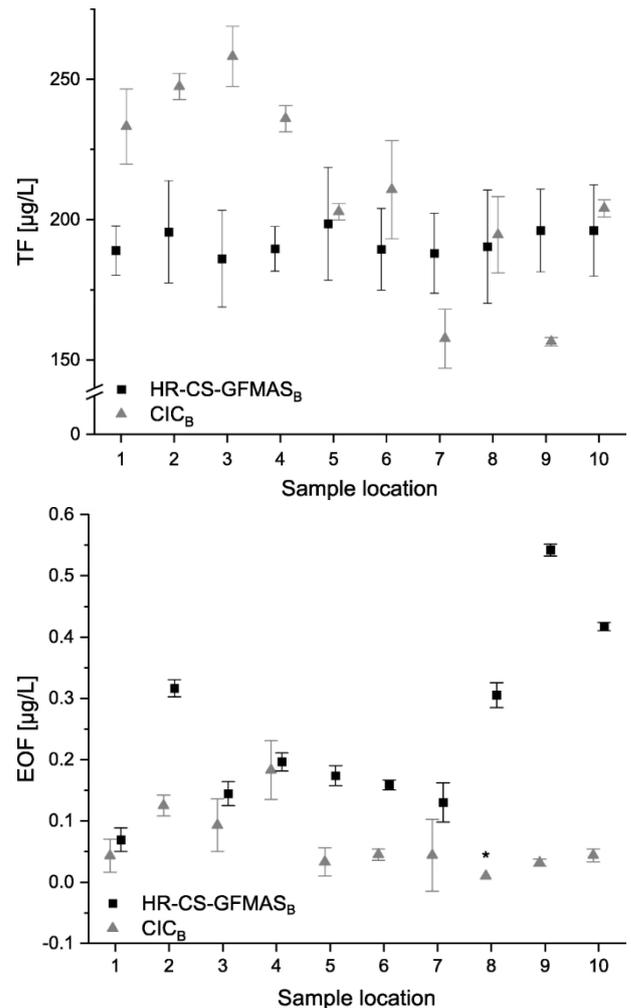


Abb. 3: oben: Ergebnisse der TF-Werte entlang der Messpunkte; unten: Gegenüberstellung der EOF-Werte in Abhängigkeit der Messanalytik [10].

Vergleich der Summenparameter AOF und EOF

Durch Korrelation der beiden Summenparameter EOF und AOF lassen sich beide Werte anschaulich gegenüberstellen (s. Abb. 4). Die positive Steigung der linearen Näherungsgerade zeigt, dass die AOF-Werte im Mittel systematisch geringfügig höher liegen als die EOF-Werte. Durchschnittlich betrug der Quotient zwischen der mit CIC bestimmten AOF und der mit HR-CS-GFMAS bestimmten EOF an jeder Probenahmestelle etwa den Faktor 4. Die Standardabweichungen der AOF-Werte waren deutlich höher als die Standardabweichungen der EOF-Werte. Darüber hinaus können die Summenparameter anhand ihrer Mittelwerte der Dreifachbestimmung für jede einzelne Probenahmestelle gegenübergestellt werden. Diese stimmten an zwei der zehn Probenahmestellen sehr gut überein. Größere Unterschiede in den Mittelwerten der Summenparameter AOF und EOF wurden ebenfalls an zwei Probenahmestellen beobachtet, was möglicherweise auf die unterschiedliche Stoffselektivität der jeweiligen Methoden zurückzuführen ist. Insgesamt stimmten die Ergebnisse gut überein und es konnten ähnliche Trends zwischen den ermittelten Summenparametern und den instrumentellen Ansätzen beobachtet

werden. Damit ist die Eignung für beide Summenparameter sowie für beide untersuchten Analyseverfahren gegeben.

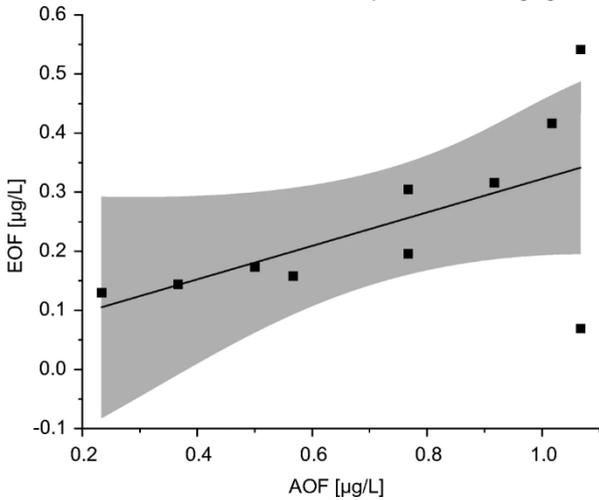


Abb. 4: Direkte Korrelation der Summenparameter EOF und AOF [10].

PFAS in Böden und Klärschlämmen

Ganz andere Stoffkonzentrationen sind in PFAS-belasteten Klärschlamm- und Bodenproben zu erwarten, wie das zweite Beispiel verdeutlicht. Zur genauen Analyse der TF- und EOF-Werte von Klärschlamm- und vier Bodenproben wurde ebenfalls die Verbrennung-ionenchromatographie eingesetzt. Die Proben dieser Studie stammten direkt von deutschen und schweizerischen Klärwerken bzw. kontaminierten Grundflächen. Für die TF-Bestimmung wurden die zu untersuchenden Proben, ohne weitere Probenvorbereitung, direkt in die CIC-Keramikschiffchen eingewogen. Anhand der CIC-Analysen konnten die TF-Werte der Schlammproben auf 23 bis 513 mg/kg und die der Böden auf 156 bis 1025 mg/kg bestimmt werden (s. Abb. 5). Die hohen Fluoridgehalte lassen sich größtenteils auf das Vorkommen anorganischer Fluoride und nicht extrahierbarer organischer Fluoride zurückführen. Darüber hinaus weisen Klärschlämme oft erhöhte Konzentrationen fluorierter Pharmaka und Agrochemikalien auf, die teilweise signifikante Anteile an der Fluor-Massenbilanz haben [13].

Für die Bestimmung der extrahierbaren PFAS mittels des Summenparameters EOF wurden neue Extraktionsmethoden auf Basis der Festphasenextraktion entwickelt. Zur Abtrennung der anorganischen Fluoride wurde bei dieser Untersuchung eine kombinierte WAX-Aktivkohle-Phase zugrunde gelegt. Hierbei wurde gezeigt, dass verschiedene Kombinationen von Elutionsmitteln (Hexan/Aceton sowie Methanol) zu verbesserten EOF-Ausbeuten führen können (Abb. 5).

Für sämtliche Klärschlammproben wurden hohe EOF-Werte zwischen 155 µg/kg und 7210 µg/kg in der Trockenmasse detektiert. Die gemessenen EOF-Werte machten dabei jedoch nur 0,04 bis 1,84 % der Gesamtfluoridmenge pro Probe aus. Werte von ähnlicher Größenordnung wurden jüngst bei einer Laborvergleichsstudie zum Summenparameter EOF in Klär-

schlammproben ermittelt [14]. Zusätzlich lagen die ermittelten EOF-Werte deutlich über der mittels target analytic erreichten Summenwerte in früheren Klärschlammprobenuntersuchungen [15].

Im Vergleich zu den Schlammproben stammen die Bodenproben von bekannten PFAS-kontaminierten Standorten. Daher wiesen drei von vier EOF-Werten erwartungsgemäß hohe Konzentrationen von 48, 941 bzw. 6985 µg/kg Trockenmasse auf. Ihre jeweiligen EOF/TF-Prozentsätze schwankten zwischen 0,01 und 1,75 %. Eine Probe (soil1) war nicht kontaminiert und dient hier als Referenz.

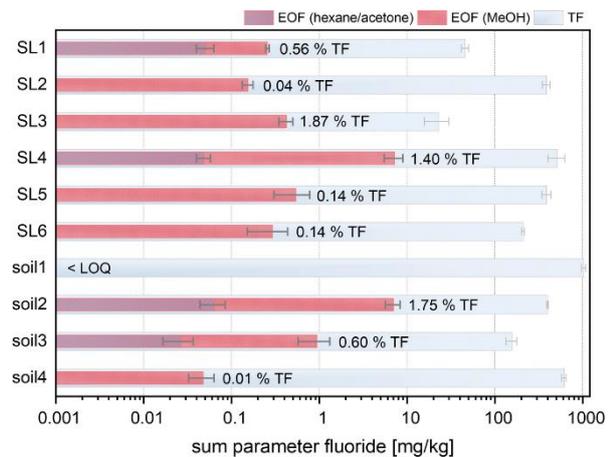


Abb. 5: Gegenüberstellung der Summenparameterwerte TF und EOF von Klärschlamm- und Bodenproben. Die EOF-Werte werden in Abhängigkeit der Extraktionsmittel Hexan/Aceton sowie Methanol kumuliert dargestellt [16].

Die meisten PFAS zeigten eine höhere Löslichkeit und Mobilität im polarenen Lösemittel Methanol verglichen mit dem deutlich weniger polaren Hexan/Aceton-Gemisch. Nur jeweils zwei Klärschlamm- und Bodenproben wiesen in ihren jeweiligen Hexan/Aceton-Fractionen nachweisbare Fluoridgehalte auf. Dies könnte auf die Dominanz polarer Spezies in den Probenextrakten zurückzuführen sein. Dennoch zeigen die Daten, dass eine Elution mit unterschiedlich polaren Lösemitteln zur Steigerung des nachweisbaren PFAS-Anteils einer Probe führen kann.

Zusammenfassung und Ausblick

Summenparameter werden gebraucht, wenn eine geforderte Fragestellung die Einzelstoffanalytik an ihre methodischen Grenzen führt. Mit unseren Untersuchungen konnten wir zeigen, dass die verschiedenen Summenparameter TF, AOF und EOF matrixübergreifend eingesetzt werden können. Da sie im Vergleich weitaus mehr fluoridierte organische Substanzen berücksichtigen, sind beispielsweise Kontrollen von Umweltsystemen, etwa nach Eintrag großer Schadstoffmengen, denkbare Einsatzszenarien. Sie könnten aber auch zur Überwachung von Hintergrundbelastungen dienen. In Europa gibt es mit dem „Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Summarische Wirkungs- und Stoff-

kenngößen“ (DIN 38409-59:2022-10) einen ersten Vorstoß, den Summenparameter AOF auf Basis der CIC-Analytik als Messgröße für PFAS in Umweltmedien zu etablieren. Idealerweise werden summenparametrische Methoden also künftig ergänzend zu den bestehenden Analysestandards eingesetzt.

Unsere Arbeiten zeigen aber auch, dass noch großer Forschungsbedarf besteht, um beispielsweise die unzureichende Fluorbilanz vieler Umweltproben aufzuklären. Zur Verbesserung der Messgenauigkeit können spezielle PFAS-Referenzmaterialien hilfreich sein. Zudem können Ringversuche Aufklärungsarbeit hinsichtlich der methodischen Optimierung leisten. An der BAM forschen wir zusätzlich bereits an der Ausweitung möglicher Anwendungsbereiche wie der Analytik von PFAS in Konsumgütern, um die künftige Nutzung PFAS-haltiger Produkte sicherer zu gestalten.

Quellenverzeichnis

1. Z. Wang, A.M. Buser, I.T. Cousins, S. Demattio, W. Drost, O. Johansson, K. Ohno, G. Patlewicz, A.M. Richard, G.W. Walker, G.S. White, and E. Leinala, *A new OECD Definition for per- and polyfluoroalkyl substances*. *Environmental Science & Technology*, 2021. **55**(23): p. 15575-15578.
2. A.B. Lindstrom, M.J. Strynar, and E.L. Libelo, *Polyfluorinated compounds: past, present, and future*. *Environmental Science & Technology*, 2011. **45**(19): p. 7954-61.
3. H. Li, Q. Dong, M. Zhang, T. Gong, R. Zan, and W. Wang, *Transport behavior difference and transport model of long- and short-chain per- and polyfluoroalkyl substances in underground environmental media: A review*. *Environmental Pollution*, 2023. **327**: p. 121579.
4. X.C. Hu, D.Q. Andrews, A.B. Lindstrom, T.A. Bruton, L.A. Schaidler, P. Grandjean, R. Lohmann, C.C. Carignan, A. Blum, S.A. Balan, C.P. Higgins, and E.M. Sunderland, *Detection of poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in U.S. drinking water linked to industrial sites, military fire training areas, and wastewater treatment plants*. *Environmental Science & Technology Letters*, 2016. **3**(10): p. 344-350.
5. E. Tavasoli, J.L. Luek, J. Malley, and P. Mouser, *Distribution and fate of per- and polyfluoroalkyl substances (pfas) in wastewater treatment facilities*. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2021. **23**(6): p. 903-913.
6. I.J. Neuwald, D. Hübner, H.L. Wiegand, V. Valkov, U. Borchers, K. Nödler, M. Scheurer, S.E. Hale, H.P.H. Arp, and D. Zahn, *Ultra-short-chain PFASs in the sources of german drinking water: Prevalent, overlooked, difficult to remove, and unregulated*. *Environmental Science & Technology*, 2022. **56**(10): p. 6380-6390.
7. Y. Miyake, N. Yamashita, P. Rostkowski, M.K. So, S. Taniyasu, P.K.S. Lam, and K. Kannan, *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**(1): p. 98-104.
8. A. Wagner, B. Raue, H.-J. Brauch, E. Worch, and F.T. Lange, *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**: p. 82-89.
9. F. Simon, L. Gehrenkemper, M.v.d. Au, P. Wittwer, P. Roesch, J. Pfeifer, A. Cossmer, and B. Meermann, *A fast and simple PFAS extraction method utilizing HR-CS-GFMAS for soil samples*. *Chemosphere*, 2022. **295**: p. 133922.
10. L. Gehrenkemper, F. Simon, P. Roesch, E. Fischer, M. von der Au, J. Pfeifer, A. Cossmer, P. Wittwer, C. Vogel, F.-G. Simon, and B. Meermann, *Determination of organically bound fluorine sum parameters in river water samples—comparison of combustion ion chromatography (CIC) and high resolution-continuum source-graphite furnace molecular absorption spectrometry (HR-CS-GFMAS)*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2021. **413**(1): p. 103-115.
11. Berliner Wasserbetriebe (BWB). *Analysendaten der Wasserwerke*. In: *Jahresmedianwerte 2021 | Annual average values*. <https://www.bwb.de/de/assets/downloads/analysedaten-wasserwerke.pdf> 2021. Accessed May 3rd, 2023.
12. S. Willach, H.-J. Brauch, and F.T. Lange, *Contribution of selected perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances to the adsorbable organically bound fluorine in German rivers and in a highly contaminated groundwater*. *Chemosphere*, 2016. **145**: p. 342-350.
13. K.M. Spaan, F. Seilitz, M.M. Plassmann, C.A. de Wit, and J.P. Benskin, *Pharmaceuticals account for a significant proportion of the extractable organic fluorine in municipal wastewater treatment plant sludge*. *Environmental Science & Technology Letters*, 2023. **10**(4): p. 328-336.
14. A. Kärman, L. Yeung, K.M. Spaan, F.T. Lange, M.A. Nguyen, M. Plassmann, C. de Wit, M. Scheurer, R. Awad, and J.P. Benskin, *Can determination of extractable organofluorine (EOF) be standardized? First interlaboratory comparisons of EOF and fluorine mass balance in sludge and water matrices*. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2021. **23**(10): p. 1458-1465.
15. N. Bolan, B. Sarkar, M. Vithanage, G. Singh, D.C.W. Tsang, R. Mukhopadhyay, K. Ramadass, A. Vinu, Y. Sun, S. Ramanayaka, S.A. Hoang, Y. Yan, Y. Li, J. Rinklebe, H. Li, and M.B. Kirkham, *Distribution, behaviour, bioavailability and remediation of poly- and per-fluoroalkyl substances (PFAS) in solid biowastes and biowaste-treated soil*. *Environmental International*, 2021. **155**: p. 106600.
16. P. Roesch, C. Vogel, T. Huthwelker, P. Wittwer, and F.-G. Simon, *Investigation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in soils and sewage sludges by fluorine K-edge XANES spectroscopy and combustion ion chromatography*. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021. **29**(18): p. 26889-26899.

Korrespondenzadresse

Dr. Philipp Roesch
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Fachbereich 4.3 – Schadstofftransfer und Umwelttechnologien
Unter den Eichen 87
12205 Berlin
Email: philipp.roesch@bam.de