

# Abschlussbericht

## **Entwicklung eines fluorspezifischen Gruppenparameters „EOF“ für Boden und weitere Feststoffmatrices**

von

Frank Thomas Lange, Jens Müller, Birgit Körner  
DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW)

Förderkennzeichen: L75 15008

Laufzeit: 01.09.2015-31.07.2017

Die Arbeiten dieses Projekts wurden mit Mitteln  
des Landes Baden-Württemberg durchgeführt.

September 2017



**Baden-Württemberg**

MINISTERIUM FÜR UMWELT, KLIMA UND ENERGIEWIRTSCHAFT

## Inhalt

|   |    |
|---|----|
| Abbildungsverzeichnis   | 3  |
| Tabellenverzeichnis   | 5  |
| Abkürzungsverzeichnis   | 6  |
| Zusammenfassung   | 8  |
| 1 Einleitung  | 10 |
| 2 Gesamtziel des Vorhabens  | 12 |
| 3 Projektbegleitgruppe  | 12 |
| 4 Ergebnisse  | 12 |
| 4.1 Literaturrecherche zur Identifizierung aussichtsreicher analytischer Ansätze für die Entwicklung des Parameters EOF             | 12 |
| 4.2 Optimierung der CIC-Analyse für flüssige Extrakte   | 18 |
| 4.3 Experimenteller Vergleich der grundsätzlichen Eignung verschiedener aussichtsreicher Aufschluss-/Extraktions-/Clean-up-Methoden | 20 |
| 4.3.1 Abtrennung von anorganischem Fluorid.....   | 21 |
| 4.3.2 Auswahl des Extraktionsmittels .....  | 22 |
| 4.3.3 Auswahl der Extraktionsmethode .....  | 23 |
| 4.4 Ausarbeitung/Validierung der EOF-Analytik auf Basis des ausgewählten Analysenprinzips   | 26 |
| 4.4.1 Analysengang der EOF-Bestimmung .....   | 26 |
| 4.4.2 Prüfung auf Störung durch nicht abgetrenntes Fluorid im Extrakt .....   | 28 |
| 4.4.3 Ermittlung der Bestimmungsgrenze.....   | 29 |
| 4.4.4 Ermittlung der Fluor-Wiederfindung von Modellverbindungen.....  | 31 |
| 4.5 Orientierende Messungen an ausgewählten Bodenproben von PFAS-belasteten und unbelasteten Flächen                                | 34 |
| 5 Ausblick  | 39 |
| Literatur   | 40 |
| Anhang  | 43 |

## Abbildungsverzeichnis

|               |   |    |
|---------------|---|----|
| Abbildung 1:  | In technischen Produkten eingesetzte per- und polyfluorierte Wirkstoffe (hier am Beispiel eines polyfluorierten Phosphatdiesters (diPAP) gezeigt) können zu einfachen perfluorierten Verbindungen transformieren, die mit Standardverfahren der Einzelstoffanalytik detektiert werden können. ....  | 11 |
| Abbildung 2:  | Schematische Darstellung der Fluorfraktionen und deren Zusammenhang in einer Probe. TF: Gesamtfluor (total fluorine); IF: In anorganischen Substanzen gebundenes Fluor (inorganic fluorine); OF: Organisch gebundenes Fluor (organic fluorine); EOF: Extrahierbares organisch gebundenes Fluor (extractable organic fluorine); NEOF: Nicht extrahierbares organisch gebundenes Fluor (non-extractable organic fluorine). .... | 13 |
| Abbildung 3:  | CIC-System für die EOF-Bestimmung. ....   | 19 |
| Abbildung 4:  | Schematische Darstellung (Aufsicht) auf das Verbrennungsrohr des CIC-Systems, in das die Probe von rechts (Position „Home“) eingeführt wird. ....   | 19 |
| Abbildung 5:  | Systemblindwerte der CIC-Analyse mit verschiedenen Lösungsmitteln. ....   | 20 |
| Abbildung 6:  | Vereinfachtes Schema des gewählten Analysengangs zur Bestimmung des EOF mittels CIC und ggf. von PFAS-Einzelstoffen. ....   | 21 |
| Abbildung 7:  | Mittels CIC bestimmte Fluorkonzentrationen im methanolischen Eluat des Clean-up-Schritts zur Abtrennung des anorganischen Fluorids, bezogen auf den mit 50 mL Reinstwasser verdünnten Extrakt (n=2). Zum Vergleich ist der Blindwert aus Reinstwasser mit angegeben. ....   | 22 |
| Abbildung 8:  | EOF (in µg/kg Trockensubstanz) zweier belasteter Modellböden A und B unter Verwendung von Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität; Doppelbestimmungen (n = 2). ....  | 24 |
| Abbildung 9:  | Vergleich verschiedener Extraktionsmethoden und der sequenziellen Extraktion mit Methanol als Lösungsmittel anhand zweier PFAS-belasteter Modellböden; zum Vergleich: ΣF aus PFAS (Einzelsubstanzbestimmung). ....  | 25 |
| Abbildung 10: | Schema der einzelnen Arbeitsschritte zur Bestimmung des EOF. ....   | 27 |
| Abbildung 11: | Arbeitsschritte des Clean-Up-Schritts zur Entfernung anorganischen Fluorids aus dem methanolischen Extrakt. ....  | 28 |
| Abbildung 12: | Ionenchromatogramme der Extrakte einer Blindwertprobe (Gesamtverfahren ohne Boden), eines PFBS-Kontrollstandards (300 ng F, Gesamtverfahren ohne Boden), eines mit PFBS (300 ng F) aufgestockten, belasteten Bodens und eines für den Clean-up-Schritt mit 1 mg/L Fluorid (als NaF) aufgestockten, mit 50 mL Reinstwasser verdünnten Bodenextrakts. ....  | 29 |
| Abbildung 13: | Blindwerte ± Standardabweichung einer 10fachen EOF-Bestimmung über das Gesamtverfahren zur Ableitung der Bestimmungsgrenze nach DIN 32645 (Leerwertmethode). ....   | 30 |

|               |   |    |
|---------------|---|----|
| Abbildung 14: | Absolute Fluor-Wiederfindungen (n = 2) der getesteten Modellsubstanzen bei der EOF-Bestimmung, bezogen auf die direkte CIC-Analyse; 4,4'-Dibromoctafluorbiphenyl.....   | 33 |
| Abbildung 15: | Vergleich von EOF und dem aus den Konzentrationen der bekannten Einzelsubstanzen berechneten Organofluor: a) hochbelastete Proben mit EOF>2000 µg/kg TS, b) Proben mit EOF<2000 µg/kg TS; Prozentangaben oberhalb der Balken geben den unbekanntem EOF-Anteil in der jeweiligen Probe an..... | 35 |
| Abbildung 16: | Korrelation der Summe des Organofluors aus Perfluoralkancarbonsäuren (PFCA) und Perfluoralkansulfonsäuren (PFSA) mit dem EOF.....   | 37 |
| Abbildung 17: | Korrelation der Summe des Organofluors aus diPAP (unten) mit dem EOF. ....  | 37 |
| Abbildung 18: | Korrelation der Summe des Organofluors aus allen bekannten PFAS mit dem EOF.....  | 38 |
| Abbildung 19: | Korrelation der Summe des Organofluors aus PFCA und PFSA mit der Summe des Organofluors aus diPAP. ....   | 38 |

## Tabellenverzeichnis

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Tabelle 1:  | Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze des EOF (in µg/kg TS) nach der Leerwertmethode und aus der Kalibrierung mit der Modellsubstanz PFBS (nach DIN 32645)..... | 30 |
| Tabelle 2:  | Ausgewählte Modellsubstanzen für die Bestimmung der Fluor-Wiederfindung bei der EOF-Bestimmung.....  | 31 |
| Tabelle A3: | Analytische Parameter der Verbrennungsanalyse (Combustion Ion Chromatography, CIC).....  | 43 |
| Tabelle A4: | Verbrennungsprogramm zur Verbrennung von Methanol und Acetonitril.....   | 44 |
| Tabelle A5: | Verbrennungsprogramm zur Verbrennung von Isopropanol und Aceton. ....  | 44 |
| Tabelle A6: | PFAS-Konzentrationen (in µg/kg TS) in den untersuchten Feststoffproben. ....   | 45 |
| Tabelle A7: | EOF und Organofluor-Konzentrationen aus den bekannten PFAS (in µg/kg TS) in den untersuchten Feststoffproben. ....   | 49 |

## Abkürzungsverzeichnis

|            |   |
|------------|---|
| AOF        | Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor   |
| CIC        | Combustion Ion Chromatography (Verbrennungsanalyse gekoppelt mit der Ionenchromatografie)   |
| CS-MAS     | Molekülabsorptionsspektroskopie mit einer Strahlungsquelle für alle Absorptionslinien im Bereich 185–900 nm (engl.: continuum source molecular absorption spectrometry) |
| 4,4'-DBOFB | 4,4'-Dibromoctafluorbiphenyl  |
| diPAP      | Polyfluoralkylphosphorsäurediester, z. B. 6:2 diPAP, 8:2 diPAP, 6:2/8:2 diPAP etc. (engl.: polyfluoroalkyl phosphoric acid diesters)                                    |
| diSAmPAP   | N-Alkyl (R=Methyl oder Ethyl)perfluoralkylsulfonamidoethanol-basierte Phosphorsäurediester  |
| EOF        | Extrahierbares organisch gebundenes Fluor   |
| FOSA       | Perfluorooctansulfonamid  |
| 10:2 FTAC  | 10:2 Fluortelomeracrylat (engl.: 10:2 fluorotelomer acrylate)   |
| 10:2 FTOAc | 10:2 Fluortelomeracetat (engl.: 10:2 fluorotelomer acetate)   |
| H4PFOS     | 6:2 Fluortelomersulfonat  |
| H4PFUnA    | 8:3 Säure (engl.: 8:3 acid)   |
| HLB        | Hydrophilic-lipophilic balance  |
| OF         | Organisch gebundenes Fluor (engl.: organic fluorine)  |
| IC         | Ionenchromatografie   |
| IF         | In anorganischen Spezies vorliegendes Fluor (engl.: inorganic fluorine)   |
| LC-MS/MS   | Flüssigkeitschromatografie-Tandem-Massenspektrometrie   |
| MTBE       | Methyl- <i>tert</i> -butylether   |
| NaDONA     | Natriumsalz der 4,8-Dioxa-3 <i>H</i> -perfluorononansäure (engl.: 4,8-Dioxa-3 <i>H</i> -perfluorononanoic acid, sodium salt)  |
| NEOF       | Nicht extrahierbares organisch gebundenes Fluor (engl.: non-extractable organic fluorine)   |
| PFAS       | Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen (engl.: perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances)  |
| PFBA       | Perfluorbutansäure (engl.: perfluorobutanoic acid)  |
| PFBS       | Perfluorbutansulfonsäure  |
| PFC        | Veraltete, aber im deutschen Sprachgebrauch noch häufig verwendete Bezeichnung für per- und polyfluorierte Chemikalien (unscharf definierter Oberbegriff)               |
| PFCA       | Perfluoralkylcarbonsäuren (engl.: perfluoroalkyl carboxylic acids)  |
| PFDA       | Perfluordecansäure (engl.: perfluorodecanoic acid)  |
| PFDoA      | Perfluordodecansäure (engl.: perfluorododecanoic acid)  |
| PFHpA      | Perfluorheptansäure (engl.: perfluoroheptanoic acid)  |

|            |   |
|------------|---|
| PFHpS      | Perfluorheptansulfonsäure   |
| PFHxA      | Perfluorhexansäure (engl.: perfluorohexanoic acid)  |
| PFHxS      | Perfluorhexansulfonsäure  |
| PFNA       | Perfluornonansäure (engl.: perfluorononanoic acid)  |
| PFOA       | Perfluorooctansäure (engl.: perfluorooctanoic acid)   |
| PFOS       | Perfluorooctansulfonsäure   |
| PFPeA      | Perfluorpentansäure (engl.: perfluoropentanoic acid)  |
| PFPrA      | Perfluorpropionsäure (engl.: perfluoropropanoic acid)   |
| PFSA       | Perfluoralkylsulfonsäuren (engl.: perfluoroalkylsulfonic acids)   |
| PFT        | Perfluortensid(e)   |
| PFUnA      | Perfluorundecansäure (engl.: perfluoroundecanoic acid)  |
| PP         | Polypropylen  |
| QuEChERS   | Abkürzung für eine einfach Extraktionsmethode (ursprünglich aus der Pflanzenschutzmittelwirkstoff-Analytik in Lebensmittel; engl.: Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe) |
| SBP        | Natriumbiphenyl (engl.: sodium biphenyl)  |
| SPE        | Festphasenextraktion (engl.: solid-phase extraction))   |
| $\Sigma F$ | Summe Fluor (aus Einzelverbindungen addierte Fluorgehalte)  |
| TBAHS      | Tetrabutylammoniumhydrogensulfat  |
| TF         | Gesamtfluor (engl.: total fluorine)   |
| TFA        | Trifluoracetat  |
| THF        | Tetrahydrofuran   |
| TOC        | Gesamter organisch gebundener Kohlenstoff (engl: total organic carbon)  |
| TS         | Trockensubstanz   |
| TZW        | DVGW-Technologiezentrum Wasser  |
| triPAP     | Polyfluoralkylphosphorsäuretriester, z. B. 6:2 triPAP, 8:2 triPAP, 6:2/8:2/10:2 triPAP etc. (engl.: polyfluoroalkyl phosphoric acid triesters)                                      |
| WAX        | Schwacher Anionenaustauscher (engl.: weak anion exchanger)  |

## Zusammenfassung

Anlass zu diesem Forschungsvorhaben war der Umstand, dass mit der bisherigen Einzelsubstananalytik vermutlich nur ein gewisser Teil der in belasteten Umweltkompartimenten vorhandenen poly- und perfluorierten Alkylverbindungen (PFAS; in der deutschsprachigen Literatur oft auch als PFC bezeichnet) bestimmt werden können, während sich ein Großteil aufgrund des Fehlens von analytischen Standards und Methoden der Analyse entziehen dürfte. Es wurde insbesondere vermutet, dass in Bodenproben von belasteten Flächen oder in anderen Feststoffen, wie z.B. Papierschlämmen, PFAS vorliegen, die nicht oder nicht vollständig mit den verfügbaren Analysemethoden analysierbar sind und daher bislang quasi nur „die Spitze des Eisbergs“ erkannt wurde.

Das Ziel dieses Vorhabens war deshalb, ein Verfahren mit dem Arbeitstitel EOF (extrahierbares organisch gebundenes Fluor) zu erarbeiten, das unabhängig von der Verfügbarkeit von Analysestandards von Zielverbindungen ist.

Basierend auf einer ausführlichen Literaturrecherche wurden verschiedene Verfahrensvarianten zur Bestimmung des EOF geprüft und ein Verfahren festgelegt. Es basiert auf der zweifachen Extraktion (Ultraschall und Vortexmischen) des Bodens oder eines anderen Feststoffs mit Methanol, gefolgt von einem Clean-up-Schritt zur Entfernung des anorganischen Fluorids aus dem Extrakt. Der verbleibende Organofluorgehalt wird als EOF definiert und durch Verbrennungsanalyse gekoppelt mit der Ionenchromatografie (Combustion Ion Chromatography, CIC) als Fluorid bestimmt. Diese Methode weist eine Bestimmungsgrenze von 50 µg/kg TS auf und ist geeignet, eine Priorisierung von PFAS-belasteten Flächen für weitere Detailuntersuchungen zu treffen.

Der Vergleich der Einzelsubstananalytik auf PFAS einschließlich zweier homologer polyfluorierter Phosphatdiester (6:2 und 8:2 diPAP) zeigte, dass in allen Fällen, in denen ein positives Messergebnis für das EOF resultierte, die Summe des Organofluors aus bekannten Einzelverbindungen zum Teil erheblich vom EOF abwich. Der nicht erklärbare Anteil lag in der Mehrzahl der untersuchten Proben in der Größenordnung zwischen etwa 40 % bis zu über 90 %. Dies impliziert die Anwesenheit weiterer, nicht bekannter Organofluorverbindungen. Dabei könnte es sich um sog. Präkursoren, also derzeit mit der Einzelsubstananalytik nicht erkannte fluorierte Verbindungen handeln, die im Boden vorhanden sind und zu messbaren perfluorierten Endprodukten abgebaut werden können. Die inzwischen in einigen belasteten Flächen aus dem Raum Baden-Baden/Rastatt nachgewiesenen zwei Vertreter der diPAP zeigen, dass hier zumindest diese Stoffklasse einen bedeutenden Anteil am EOF haben kann, da es noch eine Reihe weiterer Homologe gibt, für die jedoch nur für sehr wenige analytische Standards zur Verfügung stehen. Dass diese Stoffklasse – wenn auch nicht vollständig – mit der erarbeiteten Methode erfasst wird, ergaben Wiederfindungsversuche für eine Auswahl fluorierte Referenzverbindungen. Hiernach wird das organisch gebundene Fluor der untersuchten diPAP und triPAP sowie des diSAmPAP, die als aktive Wirkstoffe in Produkten zur Papierimprägnierung enthalten waren, zu etwa 30 % bis 90 % analytisch erfasst. Diese Fluor-Wiederfindungen wurden in diesem Bericht bei der Ermittlung des nicht erklärbaren EOF-Anteils noch nicht eingerechnet. Berücksichtigt man die Fluor-Wiederfindungen der nachgewiesenen diPAP, ergibt sich ein noch etwas größerer Anteil an nicht erklärbarem EOF.



Anhand der auf EOF und PFAS untersuchten Proben aus dem Raum Baden-Baden/Rastatt und dem Raum Mannheim wurde eine gute Korrelation zwischen dem EOF und der Summe des Organofluors aus bekannten PFAS gefunden.

In zukünftigen Arbeiten gilt es, die beobachtete Korrelation anhand weiterer Bodenproben zu überprüfen, die Bestimmungsgrenze der EOF-Bestimmung zu senken, die Erklärungslücke zwischen dem als EOF gemessenem Organofluor und der Summe des Fluors aus bekannten Verbindungen weiter zu verringern und die Fluor-Wiederfindungen aus weiteren bekannten Einzelstoffen zu ermitteln.

## 1 Einleitung

Seit dem Jahr 2013 waren großflächige Grundwasser- und Bodenkontaminationen mit per- und polyfluorierten Chemikalien (PFAS<sup>1</sup>) in Mittelbaden und auch im Raum Mannheim bekannt geworden. Nach derzeitigem Kenntnisstand spielt sehr wahrscheinlich die Ausbringung von mit PFAS belasteten Papierschlammern vermischtem Kompost eine wichtige Rolle. Aber auch andere Grundwasser- und Bodenkontaminationen, z. B. durch den Einsatz von Fluortensiden in Feuerlöschschäumen, sind inzwischen in Baden-Württemberg bekannt. Ein prominentes Beispiel ist ein Großbrand in einem Schredderwerk in Herbertingen im Jahr 2007. Durch diese Kontaminationen sind u. a. Trinkwasserversorgungen beeinträchtigt. Im Zusammenhang mit den PFAS-Verunreinigungen in Mittel- und Nordbaden wurden Spuren von PFAS im Rahmen von Vor-Ernte-Monitorings auch in landwirtschaftlichen Produkten, die auf den belasteten Flächen erzeugt wurden, wie z. B. Spargel, Erdbeeren und Getreide, nachgewiesen, was in einzelnen Fällen zur vorsorglichen Vernichtung der Ernte führte.

Fachlicher Hintergrund und Anlass für das vorgestellte Vorhaben ist die Tatsache, dass mittels Einzelstoffanalytik, z. B. gemäß den DIN-Normen DIN 38407-42:2011-03 und DIN 38414-14:2011-08 oder gleichwertigen Analyseverfahren, nur eine begrenzte Auswahl poly- und perfluorierter Verbindungen (C<sub>4</sub>–C<sub>10</sub>-Perfluorcarbonsäuren, C<sub>4</sub>-, C<sub>6</sub>- und C<sub>8</sub>-Perfluorsulfonsäuren und ggf. einige weitere Verbindungen) in wässrigen Proben und Feststoffen, z. B. in Boden- und Klärschlammproben, erfassbar sind. Bei den analysierbaren Stoffen handelt es sich im Wesentlichen um Produktverunreinigungen und Abbauprodukte der in technischen Produkten enthaltenen fluorierten Wirkstoffe, wie z. B. Papierchemikalien, Fluortenside in Feuerlöschschaumprodukten oder Chemikalien zur Imprägnierung von Textilien, Leder u. a. m. (Abbildung 1). Da sich die wirksamen fluorierten Bestandteile aufgrund von Betriebsgeheimnissen und/oder mangels Verfügbarkeit analytischer Standards derzeit i. d. R. der quantitativen Analyse entziehen und aufgrund der enormen Substanzvielfalt (geschätzt: mehrere Tausend Einzelverbindungen) der in den letzten etwa sechs Jahrzehnten entwickelten und angewandten PFAS, erscheint eine integrale Vorgehensweise vor dem Hintergrund einer vorsorgeorientierten, ergänzenden Betrachtung von Grenzwerten für PFAS angebracht.

Der am TZW entwickelte und inzwischen vermehrt angewendete summarische Parameter AOF ist dabei ein vielversprechender Ansatz für Wasserproben. Dieser Parameter umfasst im Wesentlichen organisch gebundenes Fluor aus in der wässrigen Probe gelösten organischen Fluorverbindungen. Der operationell definierte Parameter erfasst die Organofluorverbindungen, soweit sie sich unter den analytischen Randbedingungen mittels Adsorption an einer synthetisch hergestellten, fluorarmen Aktivkohle bestimmen lassen. Das Ergebnis ist eine Massenkonzentration, die den Mindestgehalt an organisch gebundenem Fluor darstellt. Durch einen Vergleich von als AOF [2–4] gemessenem Organofluor mit dem aus der Einzelsubstanzanalytik berechneten Organofluor kann abgeschätzt werden, ob in einer bestimmten Wasserprobe, z. B. einem kontaminierten Grund-

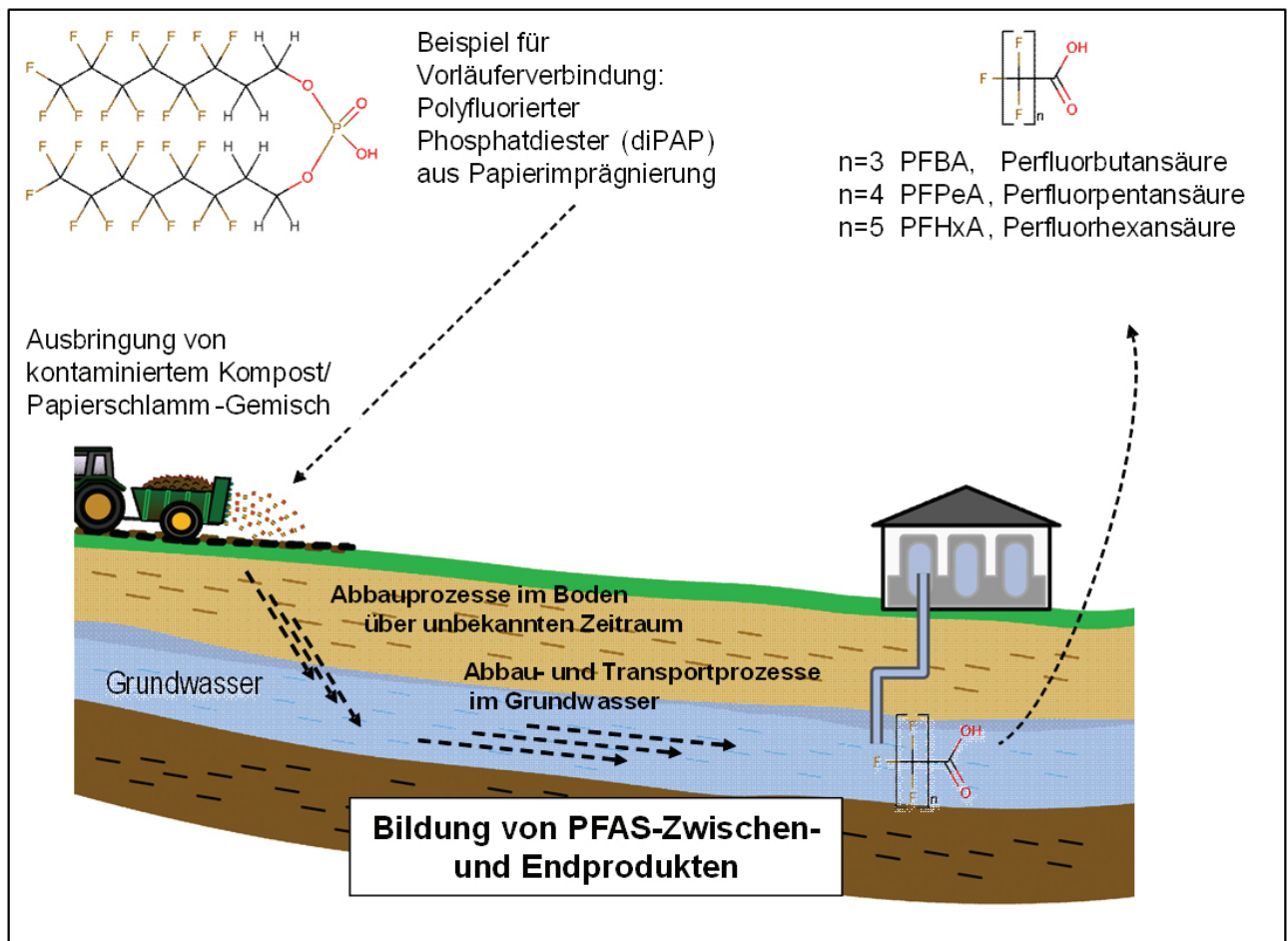
---

<sup>1</sup> PFAS (von engl.: perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances) ist das inzwischen international gebräuchliche Akronym. In Deutschland wird häufig noch der veraltete Begriff PFC verwendet. In diesem Bericht wird aus Gründen der Klarheit durchgängig der Begriff PFAS im Sinne der von Buck et al. [1] vorgeschlagenen Nomenklatur verwendet.

wasser, noch größere Anteile unbekannter fluorierte Verbindungen vorliegen und zukünftig weitere analysierbare PFAS zu erwarten sind.

Ein ähnlicher valider Parameter wie der AOF für feste Matrices, wie Boden, Klärschlamm oder Kompost, existierte bislang noch nicht. Der Bedarf hierfür ist groß, da von den in Produkten eingesetzten PFAS, nachdem sie in die Umwelt gelangt sind, ein nicht unerheblicher Anteil an diesen Feststoffen adsorbiert vorliegen dürfte. Dies ist vor allem im Bereich der fluorhaltigen Imprägniermittel für Papier, Textilien und Leder zu erwarten, da diese Chemikalien anwendungsgemäß auf die Oberfläche der Materialien aufziehen sollen.

Einmal in die Umwelt gelangt, unterliegen die teilfluorierten Wirkstoffe abiotischen und biotischen Abbauprozessen zu perfluorierten Verbindungen (Abbildung 1), wie dies schon zum Beispiel von Abbauprozessen mit Papierchemikalien auf Basis von polyfluorierten Phosphateestern [5, 6] bzw. einem Fluortensid [7] gezeigt wurde. Es war daher von größtem Interesse, einen Parameter zu entwickeln, mit dem neben den Ausgangsverbindungen auch Organofluorgehalte von Abbauprodukten in Feststoffproben erfassbar werden.



**Abbildung 1:** In technischen Produkten eingesetzte per- und polyfluorierte Wirkstoffe (hier am Beispiel eines polyfluorierten Phosphatdiesters (diPAP) gezeigt) können zu einfachen perfluorierten Verbindungen transformieren, die mit Standardverfahren der Einzelstoffanalytik detektiert werden können.

## 2 Gesamtziel des Vorhabens

Ziel dieses Projektes war es, einen Parameter mit dem Arbeitstitel EOF (extrahierbares organisch gebundenes Fluor) zu entwickeln, mithilfe dessen eine summarische Abschätzung des in Böden, Komposten und Klärschlämmen enthaltenen Organofluors möglich sein soll. Durch Vergleich des über die Einzelsubstanzeanalytik auf PFAS identifizierten Anteils des EOF wird es damit möglich sein, eine Aussage über das Depot bislang noch nicht identifizierter Organofluorverbindungen zu treffen, die potenziell als Vorläuferverbindungen weiterer niedermolekularer per- und polyfluorierter Säuren dienen können.

Hierzu sollte für Bodenproben ein geeignetes Extraktionsverfahren erarbeitet werden, mit dem möglichst viele Organofluorverbindungen aus dem zu untersuchenden Feststoff herausgelöst und von anorganischem Fluorid abgetrennt werden. Der resultierende flüssige Extrakt sollte anschließend mittels der sog. *Combustion Ion Chromatography* (CIC) ähnlich wie bei der Bestimmung des AOF aufgeschlossen und das bei der Verbrennung entstandene Fluorid mittels Ionenchromatografie bestimmt werden. Im Anschluss an die Methodenentwicklung für Boden war zu untersuchen, ob auch weitere Matrices, insbesondere Klärschlamm und Kompost, auf diese Weise analysierbar sind.

## 3 Projektbegleitgruppe

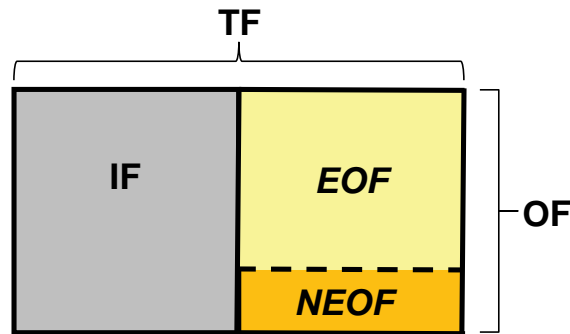
Es wurde eine Projektbegleitgruppe eingerichtet, bestehend aus folgenden Mitgliedern: Bernd Haller (Regierungspräsidium Karlsruhe), Dr. Carsten Schäfer (Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, LUBW), Andreas Schmid (Stadtkreis Baden-Baden), Reiner Söhlmann (Landratsamt Rastatt), Kristin Sprösser (LUBW), Dr. Gabriel Striegel (Regierungspräsidium Karlsruhe) und Dr. Iris Vetter (LUBW). Die Projektbegleitgruppe traf sich mit mehreren Vertretern des TZW am 11.11.2016 in Karlsruhe zur Vorstellung und Diskussion der Zwischenergebnisse und am 28.07.2017 zur Diskussion der Endergebnisse und des weiteren Vorgehens.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Literaturrecherche zur Identifizierung aussichtsreicher analytischer Ansätze für die Entwicklung des Parameters EOF

In der Literatur finden sich mehrere Arbeiten, welche die Bestimmung eines Parameters EOF beschreiben. Bevor näher auf diese Methoden eingegangen wird, soll zunächst erläutert werden, welche Fraktion des in einer Probe enthaltenen Fluors das EOF darstellt.

Eine feste Probe, z. B. eine Bodenprobe, kann eine komplexe Mischung fluorhaltiger Substanzen enthalten, die sowohl von organischer als auch anorganischer Natur sein können. Der in diesem Forschungsvorhaben zu entwickelnde Parameter EOF bezieht sich dabei auf einen Anteil der organischen, fluorhaltigen Verbindungen (Abbildung 2).



$$TF = IF + OF$$

$$OF = EOF + NEOF$$

**Abbildung 2:** Schematische Darstellung der Fluorfraktionen und deren Zusammenhang in einer Probe. TF: Gesamtfluor (total fluorine); IF: In anorganischen Substanzen gebundenes Fluor (inorganic fluorine); OF: Organisch gebundenes Fluor (organic fluorine); EOF: Extrahierbares organisch gebundenes Fluor (extractable organic fluorine); NEOF: Nicht extrahierbares organisch gebundenes Fluor (non-extractable organic fluorine).

Im Unterschied zur Einzelsubstanzanalytik werden bei Summenmethoden strukturelle oder physikalisch-chemische Gemeinsamkeiten von Molekülgruppen zu ihrer Analyse genutzt, wie etwa bei der Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (total organic carbon, TOC) [8] oder des Phenolindex [9] in wässrigen Proben. Solche summarischen Analysen liefern bereits wertvolle Informationen über die allgemeine Belastungssituation einer Probe, die es beispielsweise erlauben, weitergehende Entscheidungen hinsichtlich der Sanierungsnotwendigkeit bzw. -strategie ableiten zu können [10].

Verglichen mit der Fülle unterschiedlicher PFAS in technischen Produkten ist die Anzahl verfügbarer Reinsubstanzen relativ gering, jedoch für den Aufbau von Methoden zur Einzelsubstanzanalytik notwendig. Aufgrund dessen wurden hinsichtlich der Erfassung organischer Fluorverbindungen besonders in den letzten Jahren summarische Ansätze für unterschiedliche Probenarten entwickelt.

Die Parameter TOF (total organic fluorine) [11, 12], EOF (extractable organic fluorine) [2, 13–18] und AOF (adsorbable organic fluorine) [2–4] sind streng über die konkrete Vorgehensweise (beispielsweise Extraktionsmittel und -bedingungen) der Analysemethode definiert. So beziehen sich „EOF“-Angaben in der Literatur trotz identischer Bezeichnung nicht zwangsläufig auf die gleichen Stoffprofile, falls sie unter Verwendung von unterschiedlichen Extraktionsmethoden zustande gekommen sind.

Das Analysenprinzip beruht bei solchen Methoden in der Regel auf der Spaltung der Kohlenstoff-Fluor-Bindungen und der anschließenden Bestimmung des entstandenen Fluorids bzw. einer in situ erzeugten Fluorverbindung. Die Bindungen können auf verschiedene Weise gespalten werden, z. B. mittels thermischer Verfahren wie bei der Verbrennung/Hydropyrolyse oder durch starke Reduktionsmittel wie Natriumbiphenyl (sodium biphenyl, SBP). Für die Quantifizierung des entstandenen Fluorids können verschiedene instrumentelle Methoden genutzt werden, z. B. eine

fluoridselektive Elektrode [12, 19, 20], die Ionenchromatografie [14, 18] oder MolekülabSORptions-spektrometrie (continuum source molecular absorption spectrometry, CS-MAS) [21].

In einigen der oben aufgeführten Studien wurden die erzeugten Extrakte parallel zur summarischen Fluorbestimmung auch auf bekannte Organofluorverbindungen mittels Einzelsubstanzanalytik untersucht. Die Summe der Fluoräquivalente, die aus den gefundenen Konzentrationen der Einzelsubstanzen berechnet werden kann, entspricht grundsätzlich einer Teilmenge des EOF. Durch Vergleich der Summe der Fluorkonzentrationen identifizierter Einzelstoffe mit den gemessenen EOF-Werten wurden in vielen Fällen Erklärungslücken deutlich, welche die Anwesenheit fluorierter, organischer Substanzen belegen, die von der angewendeten Einzelsubstanzanalytik nicht erfasst werden. Dabei kann es sich z. B. um die in technischen Produkten eingesetzten Vorläuferverbindungen der üblicherweise analysierten Einzelstoffe oder zusätzliche noch unbekanntes Zwischen- und stabile Endprodukte handeln.

Zur Bestimmung von EOF und PFAS in Sedimentproben wurde von Yeung et al. eine Festphasenextraktionsmethode (solid-phase extraction, SPE) angewendet [22]: Eine getrocknete Probe wurde dabei zweifach (Sediment aus Bohrkernen) bzw. dreifach (Oberflächensediment) mit alkalischem Methanol extrahiert. Die Methanolfractionen wurden vereint und ein Aliquot des Extrakts anschließend einer Aufreinigung mit Aktivkohle (ENVI-Carb™) und nach der Aufnahme der gereinigten Lösung in Wasser einer SPE an einem schwachen Anionenaustauscher unterzogen. Die Abtrennung des IF erfolgte nach Beladung der Festphase durch zwei Spülschritte mit Ammoniumhydroxid-Lösung und Wasser. Durch sukzessive Elution mit Methanol und alkalischem Methanol wurden zunächst neutrale und anschließend anionische Verbindungen in zwei separaten Fraktionen isoliert. Für die summarische Fluorbestimmung mittels CIC wurden 100 µL der zweiten Fraktion verwendet, so dass sich der in dieser Studie verwendete Begriff „EOF“ hauptsächlich auf den anionischen Anteil der extrahierten organischen F-Spezies bezieht und neutrale, organische Fluorverbindungen weitestgehend ausgeklammert werden. In der zitierten Arbeit wurden Messwerte ab 10 µg/kg Trockensubstanz (TS) angegeben. Ob es sich hierbei um eine Nachweis-, Bestimmungs- oder lediglich eine Berichtsgrenze handelt und wie dieser Wert abgeleitet wurde, lässt sich nicht nachvollziehen. Parallel zur Untersuchung auf den summarischen Parameter EOF wurden beide erzeugten Extrakte mittels LC-MS/MS auf bekannte PFAS analysiert. Die aus der Einzelstoffanalytik berechneten Fluoräquivalente konnten lediglich zwischen 2 und 44 % der in den entsprechenden Proben ermittelten EOF-Werte erklären.

Wang et al. verfolgten zur Bestimmung von EOF neben PFAS in Bodenproben einen Ansatz mittels Ionenpaar-Extraktion [13], bei dem es sich um eine Abwandlung eines Extraktionsverfahrens handelt, das von Hansen et al. [23] zur Bestimmung von PFAS in biologischen Matrices entwickelt wurde. Auch in zwei weiteren Studien, in denen EOF in Boden- [15] und Sedimentproben [16] bestimmt wurde, kam diese Methode zur Anwendung. Dabei wurde eine getrocknete und gesiebte Bodenprobe mit Wasser und dem Ionenpaar-Reagenz Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (TBAHS) versetzt. Daraufhin erfolgte eine mehrfache Flüssig-Flüssig-Extraktion aus der wässrigen Phase mit Methyl-*tert*-butylether (MTBE). Nach Vereinigung der MTBE-Phasen wurde das organische Lösungsmittel im Stickstoffstrom entfernt, der trockene Rückstand in Methanol aufgenommen und eine Aufreinigung des Extrakts mit Aktivkohle (ENVI-Carb™) vorgenommen. Die summarische Fluorbestimmung erfolgte mittels CIC, wobei zur Bestimmung des TF 0,2 g Probe direkt analysiert und für die Bestimmung des EOF 0,2 mL Extrakt verwendet wurden. Eine Bestimmungsgrenze für

das mit dieser Methode erzeugten EOF wurde nicht genannt. Als Median für EOF wurden für die untersuchten Bodenproben 90 µg/kg TS angegeben, für TF 470 µg/kg TS. Demnach liegt die mit dieser Ionenpaar-Extraktion erzeugte EOF-Fraktion für diese Proben im Mittel unterhalb 20 % vom gesamten Fluorgehalt und die Summe von IF und NEOF machen den größeren Anteil aus. Die Ergebnisse von Tan et al. [15] wiesen die gleiche Tendenz auf. Als Analysenergebnisse von Untersuchungen an Sedimentproben und Bohrkerne mit der beschriebenen Ionenpaar-Extraktion wurden durch Codling et al. mittlere EOF-Werte von 1,6 mg/g TS (Sedimente) bzw. 2,2 mg/g TS (Bohrkerne) bei mittleren TF-Werten von 570 mg/g TS bzw. 780 mg/g TS angegeben<sup>2</sup>. Der Beitrag identifizierter PFAS zum EOF belief sich auf durchschnittlich 0,8 %. Zur Erstellung von Massenbilanzen wurden die hergestellten Extrakte von beiden Arbeitsgruppen parallel zum EOF gezielt auf bekannte PFAS mittels LC-MS/MS-Methoden untersucht. Zur Quantifizierung werden bei solchen Methoden üblicherweise bereits im Zuge der Probenvorbereitung isotopenmarkierte Standards zugegeben, die jedoch bei der EOF-Bestimmung mittels CIC zu Überbefunden führen, da mit dieser Analysetechnik nicht zwischen den eigentlichen Analyten und deren isotopenmarkierten Analoga unterschieden werden kann. Yeung et al. [22] umgingen dieses Problem, indem sie die Proben parallel mit und ohne Zugabe solcher internen Standards aufarbeiteten und das EOF nur bei nicht dotierten Proben bestimmten. Nach der Methodenbeschreibung bei Wang et al. [13] wurden interne Standards zugegeben. In der Arbeit findet sich allerdings kein Hinweis, ob der dadurch entstandene systematische Fehler bei der Bestimmung des EOF (z. B. rechnerisch) berücksichtigt wurde.

Aus beiden methodischen Ansätzen ergeben sich Nachteile hinsichtlich einer möglichst umfassenden Bestimmung fluororganischer Substanzen. Bei Yeung et al. [22] wurde nach einer relativ aufwändigen Probenvorbereitung lediglich die anionische Fraktion des EOF summarisch untersucht. Bei den Methoden auf Basis einer Ionenpaar-Extraktion wurde der organische MTBE-Extrakt vor dem Lösungsmittelwechsel vollständig zur Trockne eingengt. Durch diesen Schritt können flüchtige, fluorierte Substanzen, wie die Fluortelomeralkohole, die beim Abbau telomerbasierter PFAS im Boden als wichtige Zwischenstufen betrachtet werden, entweichen und werden demzufolge bei der summarischen Analyse nicht erfasst. Die beschriebene SPE-Methode wurde ursprünglich im Rahmen einer Studie zur Bestimmung von PFAS (acht PFCA und PFOS) in Klärschlamm mittels LC-MS/MS entwickelt [24]. Im Zuge dieser Methodenentwicklung wurden unterschiedliche Extraktionsmittel, Reagenzien zur Probenvorbehandlung und Clean-up-Methoden bezüglich ihrer Effektivität bei der Extraktion evaluiert: Acetonitril, Methanol, Isopropanol, Tetrahydrofuran sowie ein Acetonitril/Methanol-Gemisch (1:1, v/v) wurden als Extraktionsmittel getestet. Als Reagenzien wurden eine Säure (Salzsäure), zwei Basen (Natrium- und Kaliumhydroxid) und ein Oxidationsmittel (Kaliumperoxodisulfat) untersucht. Zur Extraktreinigung wurden Ionenpaar-Extraktion und zwei SPE-Methoden (hydrophilic-lipophilic balance (HLB) und schwache Anionenaustauscher auf Polymerbasis (WAX)) verglichen.

Beim Vergleich der Lösungsmittel wurden für die meisten Analyten die höchsten Massenkonzentrationen bei einer zweistufigen Fest-Flüssig-Extraktion mit dem Acetonitril-Methanol-Gemisch erzielt. Ein alkalischer Aufschluss mit Natriumhydroxid vor der Extraktion führte zu deutlich erhöh-

---

<sup>2</sup> Verglichen mit der übrigen Literatur erscheinen diese Werte unplausibel hoch. Vermutlich liegt ein Einheitenfehler vor, und die korrekte Einheit müsste lauten: µg/g oder mg/kg.

ten Ausbeuten für fast alle Analyten, während bei Verwendung der anderen Reagenzien sogar teilweise deutlich niedrigere Ausbeuten als mit reinem Lösungsmittel erreicht wurden. Die zur Aufreinigung der Extrakte genutzten Verfahren lieferten alle gute Wiederfindungen bezogen auf dotierte Analyten (82 – 104 %). Erwartungsgemäß waren die Wiederfindungen von PFAS mit kurzen Alkylketten bei HLB-SPE geringer als mit den beiden anderen Methoden, jedoch wurde diese Methode aufgrund der höheren erzielten Konzentrationen bei der Analyse von realen Proben weiter genutzt.

In der Studie von Yoo et al. [24] wurde das entwickelte Extraktionsverfahren anhand zertifizierter Referenzmaterialien mit zwei anderen etablierten Methoden zur Extraktion von PFAS aus Feststoffen verglichen: Eine von Higgins et al. publizierte Methode, bei der eine Probe mehrmals abwechselnd mit verdünnter Essigsäure bzw. einer Lösung von essigsäurem Methanol extrahiert und der vereinigte Extrakt anschließend mit SPE unter Verwendung von Umkehrphasen (C18) gereinigt wurde [25], und eine weitere Abwandlung der Ionenpaar-Extraktion von Hansen et al., bei der zusätzlich zu PFSA und PFCA auch polyfluorierte Phosphorsäureester aus Klärschlamm-Proben extrahiert wurden [26]. Beim Vergleich mit zertifizierten Klärschlämmen konnten mit der Methode von Yoo et al. [24] für die meisten gemeinsam untersuchten Substanzen höhere Gehalte extrahiert werden.

Das DIN-Verfahren zur Bestimmung von PFAS in Klärschlamm [27] ist für zehn Substanzen (PFCA mit vier bis zehn Kohlenstoffatomen, sowie Perfluorbutansulfonsäure (PFBS), Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS) und Perfluoroktansulfonsäure (PFOS)) validiert und sieht eine 60-minütige, ultraschall-unterstützte Extraktion der Probe mit Methanol bei 40 °C vor. Im Anschluss daran wird eine Aufreinigung des Extrakts mittels SPE an einem schwachen Anionenaustauscher durchgeführt. Bei Validierungsexperimenten zu dieser Norm wurden kurzkettige Carbonsäuren meist nicht vollständig extrahiert. Als Referenz zur Beurteilung der Effektivität der Extraktion aus einer Feststoffprobe wurden dort die durch eine 72-stündige Soxhlet-Extraktion mit Methanol ermittelten Konzentrationen herangezogen. Viele der im Rahmen dieser Validierung untersuchten Extraktionsmethoden (reines Methanol oder Methanol mit unterschiedlichen sauren oder alkalischen Zusätzen sowie wässrige Gemische oder Gemische mit Acetonitril) erreichten für Klärschlamm mit der Referenz vergleichbare Konzentrationen. Bei Bodenproben lag die Effektivität aller getesteten Extraktionsmittel jedoch deutlich unter der Referenz – besonders für kurzkettige PFAS.

Bruzzoniti et al. haben eine Übersicht zur Anwendung des „QuEChERS“-Verfahrens [28] für die Extraktion von Feststoffproben publiziert [29], das ursprünglich für die Extraktion von Pflanzenschutzmittelrückständen in Lebensmitteln entwickelt wurde, inzwischen jedoch auch für viele andere Substanzen bzw. Substanzgruppen in anderen Matrices angewendet wird. In einer Studie zur Bestimmung von PFAS in Torf [30] wurde dieses Verfahren in einer Vielzahl von Varianten neben SPE-Verfahren getestet. Als erfolgversprechendste Methode wurde dabei eine mehrstufige Extraktion mit Acetonitril herausgearbeitet, in deren Folge der erhaltene Extrakt mit Hilfe von Wasser und einer QuEChERS-Salzmischung mit Citratpuffer aufgereinigt wurde. Anschließend wurde ein weiterer Aufreinigungsschritt mit einer Diamin-Festphase durchgeführt. Die absoluten Wiederfindungen der eingesetzten isotope-markierten Standards lagen zwischen 36 % und 54 %. Substanzen mit sauren Funktionen (wie z. B. Phenoxyalkancarbonsäuren oder auch PFCA) binden leicht an Diamin-Phasen, wie sie bei dem dispersiven Aufreinigungsschritt benutzt werden, so dass



solche Substanzen bei Extraktionen mit dem „QuEChERS“-Verfahren üblicherweise in den unbehandelten Rohextrakten gemessen werden [27]. Zudem ist für zufriedenstellende Wiederfindungen bei Flüssig-Flüssig-Extraktionen besonders bei kurzkettingen PFCA und PFSA mitunter eine pH-Korrektur notwendig [31]. Die von Dreyer et al. [30] berichteten, relativ geringen Wiederfindungen können daher vermutlich auf den zusätzlichen Reinigungsschritt mit der Diamin-Festphase oder auf einen zu hohen pH-Wert während der Extraktion zurückgeführt werden.

Zhang et al. beschrieben die Entwicklung und Validierung einer Methode zur summarischen Bestimmung von Fluor neben Brom und Chlor in Haushaltsprodukten [32]. Für die spätere Analyse wurden zertifizierte Referenzmaterialien und reale Proben zunächst fein vermahlen und gesiebt. Die halogenierten, organischen Substanzen wurden anschließend in einer Sauerstoffbombe aufgeschlossen. Nach Absorption der Verbrennungsgase in einer Absorptionslösung und Spülen des Behälters wurden die Halogene mittels Ionenchromatografie (IC) bestimmt. In dieser Studie wurde nicht auf die Abtrennung möglicherweise vorhandener, anorganischer Fluorspezies eingegangen. Als Bestimmungsgrenze für Fluor wurden 12 mg/kg genannt, was für spurenanalytische Untersuchungen inakzeptabel hoch ist.

Auch in Studien zum Fluorgehalt in Kohle [33], Lehm [34], Silikaten [35] oder geochemischen Referenzmaterialien [36] wurden vermahlene und homogenisierte Proben direkt ohne Extraktion eingesetzt, einem pyrohydrolytischen Aufschluss unterzogen und der bei der Verbrennung entstehende Fluorwasserstoff anschließend als Fluorid mittels IC bestimmt. Auch hier wurde nicht zwischen organischen und anorganischen Fluorverbindungen unterschieden. Als Bestimmungsgrenze für zertifizierte Gesteinsproben wurden 20 mg/kg angegeben. Für Kohle, Lehm und Silikate betragen die Bestimmungsgrenzen 45 µg/kg, 30 µg/kg und 36 µg/kg.

Wie dargestellt, werden in der Literatur unterschiedliche Methoden zur Bestimmung eines „EOF“ beschrieben. In Abhängigkeit der jeweils verwendeten Extraktionstechnik, des Extraktionsmittels und der Extraktreinigung werden allerdings grundsätzlich unterschiedliche Substanzprofile erfasst, weshalb der jeweilige Parameter EOF aufgrund der spezifischen Vorgehensweisen nicht einheitlich definiert ist. Ein unmittelbarer Vergleich von Belastungssituationen, die mit unterschiedlichen EOF-Methoden ermittelt wurden, ist demnach nicht zielführend.

Bei der Validierung des DIN-Verfahrens zur Bestimmung von PFAS in Schlamm, Kompost und Boden [27] hat sich Methanol als geeignetes Extraktionsmittel erwiesen. Dieses Verfahren sieht eine einstufige Extraktion vor. Die Einzelstoffanalytik erlaubt die Verwendung von isotopenmarkierten Standards, die eine aufgrund ungünstiger Verteilungsgleichgewichte möglicherweise verminderte Extraktionseffizienz rechnerisch zumindest innerhalb gewisser Grenzen auszugleichen vermögen. Isotopenmarkierte Analoga der Analyten können im Falle des EOF aber nicht eingesetzt werden, weshalb eine möglichst vollständige Extraktion der Zielsubstanzen angestrebt werden muss. Daher werden weitere organische Lösungsmittel, der Einfluss des pH-Werts, die mehrstufige Extraktion sowie die Verwendung verschiedener Extraktionstechniken auf ihre Effizienz im Sinne des Projektvorhabens geprüft.

Der OF-Anteil entspricht meist nur einem Bruchteil des gesamten Fluorgehalts einer Bodenprobe. Demnach ist mit vergleichsweise hohen Gehalten von IF zu rechnen, dessen Abtrennung im Zuge der Probenvorbereitung ein kritischer Schritt der zu entwickelnden Methode ist. Es wurde in der Literatur gezeigt, dass sowohl SPE als auch Flüssig-Flüssig-Extraktionen effektiv zur Extrakt-

reinigung eingesetzt werden können. In beiden Fällen sind jedoch Optimierungen hinsichtlich einer möglichst vollständigen Abtrennung des IF bei gleichzeitig möglichst vollständiger Erfassung des EOF notwendig.

Die zu entwickelnde Extraktionsmethode und die Analyse mittels CIC müssen sinnvoll aufeinander abgestimmt werden. Eine Bestimmungsgrenze  $< 100 \mu\text{g}/\text{kg}$  TS wurde angestrebt, um etwa die Größenordnung des Grenzwertes der Düngemittelverordnung (DüMV) zu erfüllen. In der DüMV bezieht sich allerdings der Grenzwert für perfluorierte Tenside nur auf die Summe an PFOA und PFOS [37].

#### **4.2 Optimierung der CIC-Analyse für flüssige Extrakte**

Für die experimentellen Arbeiten wurde die CIC-Analyse eingesetzt, mit der der Fluorgehalt in den erzeugten Modelllösungen und Extrakten bestimmt wurde (Abbildung 3).

Das Analysenprinzip besteht darin, dass eine feste oder flüssige Probe in einen elektrisch beheizten Rohrofen eingeführt und dort unter Wasserzugabe verbrannt wird. Der dabei aus dem in der Probe enthaltenen, in verschiedener Form gebundenen Fluor entstehende Fluorwasserstoff wird in einer Absorptionslösung aufgefangen. Von dieser Lösung wird ein bestimmtes Volumen (50 bis  $1000 \mu\text{L}$ ) in einen Ionenchromatografen überführt, in dem die Fluoridkonzentration mittels Anionenchromatografie mit Leitfähigkeitsdetektion bestimmt wird. Eine detaillierte Beschreibung der CIC-Analyse für Fluor unter Hydrolysebedingungen (Zufuhr von Wasser in den Verbrennungsraum) findet sich in den zitierten TZW-Publikationen zur AOF-Bestimmung [2–4] und im Anhang (Tabelle A3 bis Tabelle A5).

Bei der vor Beginn dieses Projektes entwickelten AOF-Analytik werden nur beladene Aktivkohlen verbrannt. Für flüssige, lösungsmittelhaltige Extrakte, wie sie in diesem Projekt anfallen, mussten die Parameter für die Verbrennungsanalyse neu optimiert werden.

Beim sog. Verbrennungsprogramm der CIC-Analyse handelt es sich um die Festlegung verschiedener Randbedingungen zur optimalen Verbrennung. Die zu verbrennende Messprobe befindet sich in einem keramischen Probenschiffchen und wird zeitprogrammiert in den Verbrennungsofen eingeführt und nach der Verbrennung wieder automatisiert herausgezogen (Abbildung 4).

Bei der Einführung durchläuft das Probenschiffchen, in das die Analysenprobe (Extrakt) eingefüllt wird, einen Temperaturgradienten vom Ofeneingang (Temperatur nahe Raumtemperatur) bis zur heißen Verbrennungszone in der Ofenmitte ( $950\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Auf dieser Strecke befinden sich mehrere Haltepositionen. Für den Anwender besteht die Möglichkeit, ein für den jeweiligen Probentyp angepasstes Verbrennungsprogramm zu entwickeln. Ziel ist es hierbei, einerseits eine rasche und vollständige (rußfreie) Verbrennung der Probe bei möglichst vollständiger Fluor-Wiederfindung zu erreichen und andererseits, insbesondere bei lösungsmittelhaltigen Proben, eine Verpuffung der Probe durch schlagartige Zündung im Sauerstoffstrom zu vermeiden. Durch eine unbeabsichtigte Verpuffung können Teile der Verbrennungsapparatur (äußeres und inneres Verbrennungsrohr) beschädigt oder kontaminiert werden. Um eine sichere und gleichzeitig vollständige Verbrennung zu gewährleisten, müssen alle Parameter des Verbrennungsprogramms (Zeitpunkt der Umschaltung von Ar (Pyrolyse) auf  $\text{O}_2$  (Verbrennung), Höhe der Gasflüsse, Einführgeschwindigkeit des Probenschiffchens, Verweilzeit der Probe an den verschiedenen Haltepositionen, Höhe der Wasserzufuhr während der Verbrennung) sorgfältig angepasst werden.

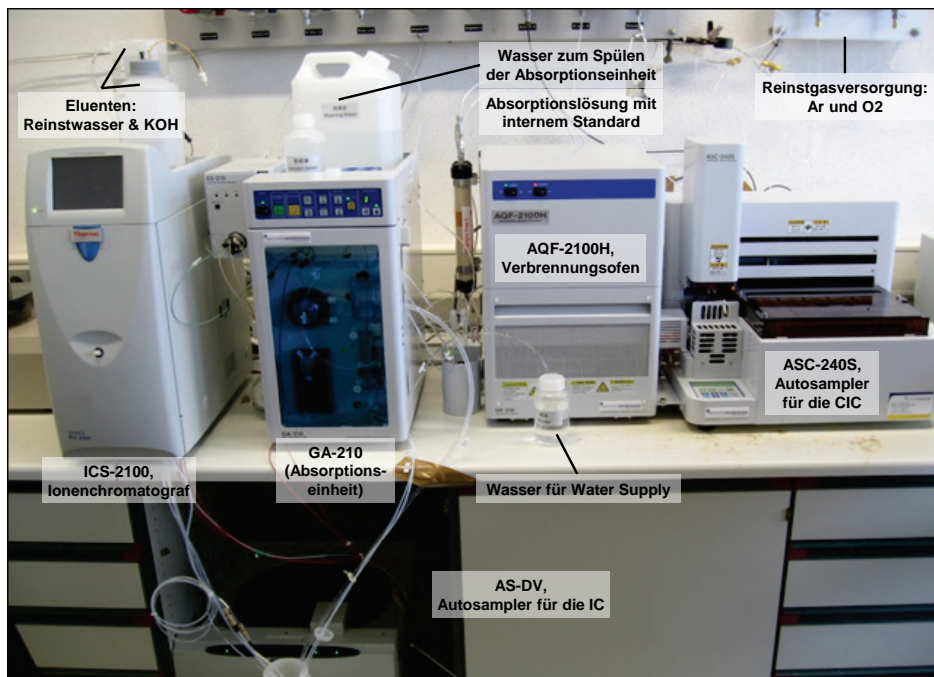


Abbildung 3: CIC-System für die EOF-Bestimmung.

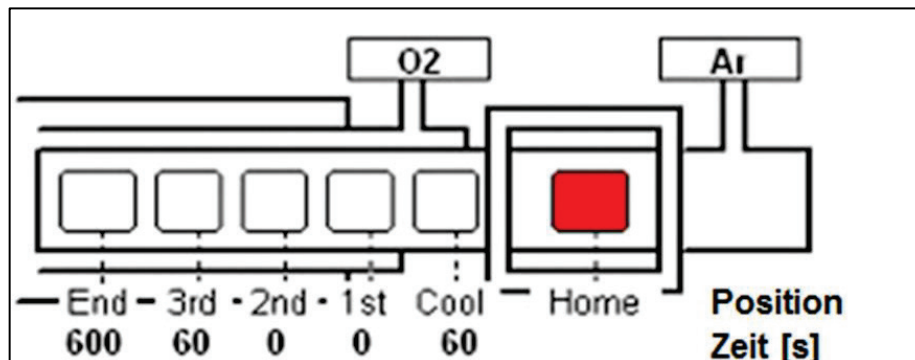
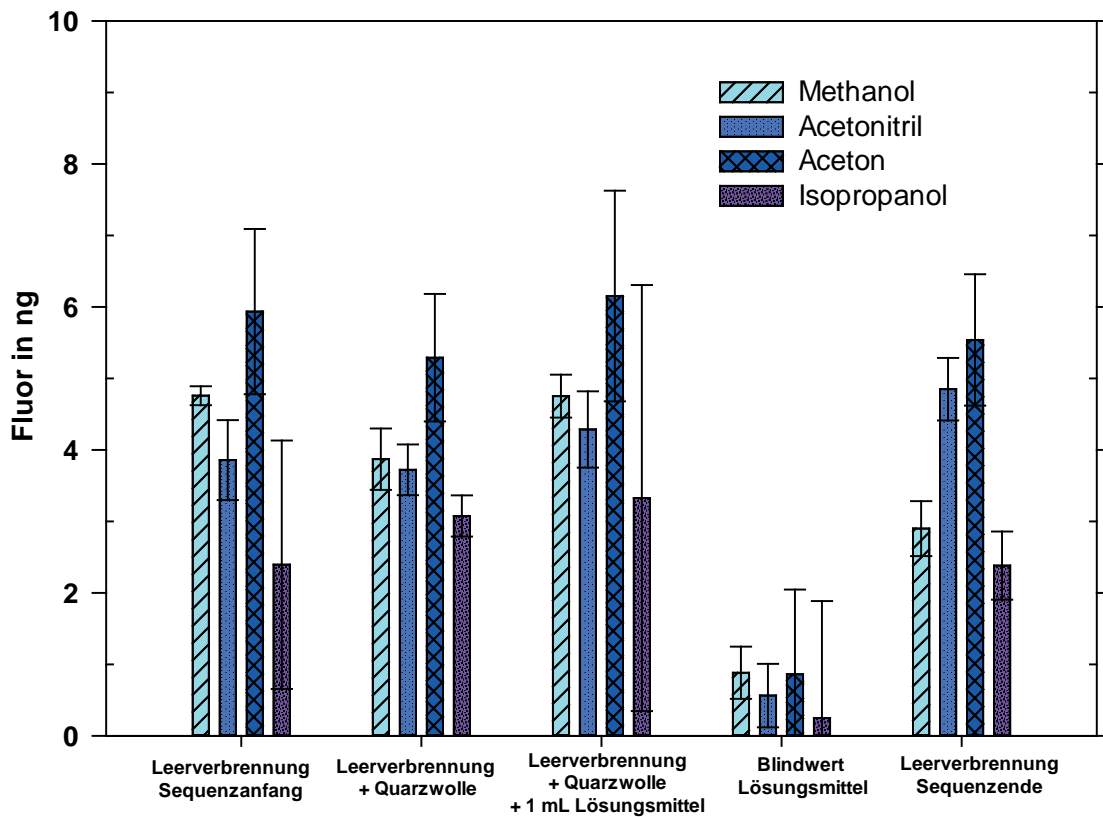


Abbildung 4: Schematische Darstellung (Aufsicht) auf das Verbrennungsrohr des CIC-Systems, in das die Probe von rechts (Position „Home“) eingeführt wird.

Es wurden zwei verschiedene Verbrennungsprogramme entwickelt: Verbrennungsprogramm A) für Methanol und Acetonitril und Verbrennungsprogramm B) für Isopropanol, Aceton und Isooktan. Diese Lösungsmittel erschienen als aussichtsreich für die spätere Herstellung der Feststoffextrakte. Die beiden Verbrennungsprogramme sind im Anhang (Tabelle A4 und Tabelle A5) wiedergegeben. Mit diesen Verbrennungsprogrammen wurden sowohl Fluorblindwerte von Leerverbrennungen (Probenschiffchen ohne und mit Quarzglaswolle als Trägermaterial) als auch mit den getesteten Lösungsmitteln ermittelt. Zu Beginn des Projektes wurde von medizinischem Sauerstoff als Verbrennungsgas auf Sauerstoff für Schweißzwecke umgestellt. Diese Umstellung reduzierte den Systemblindwert von etwa 6,5 ng auf 5 ng Fluor, was sich günstig auf die Bestimmungsgrenze des Verfahrens auswirkte. Gegenüber dem Systemblindwert ohne Lösungsmittel erhöhte die Aufgabe von 1 mL Lösungsmittel den Blindwert nur geringfügig um ca. 1 ng bis 1,5 ng (Abbildung 5).



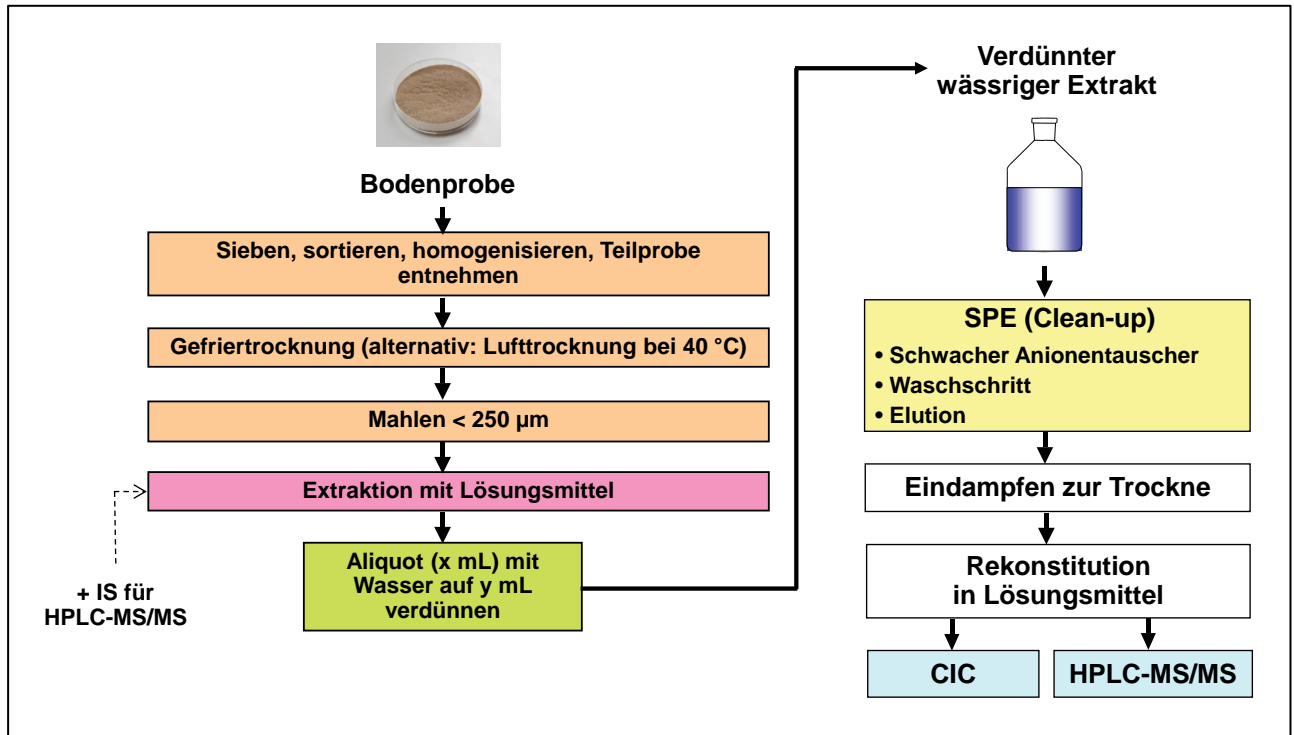
**Abbildung 5: Systemblindwerte der CIC-Analyse mit verschiedenen Lösungsmitteln; der Lösungsmittelblindwert wurde aus der Differenz der jeweiligen Leerverbrennungen inkl. Quarzwolle mit und ohne Lösungsmittel ermittelt.**

Die Fluor-Wiederfindung bei der Hydropyrolyse mittels CIC wurde anhand der Verbrennung von Perfluorbutansulfonat (PFBS) im jeweiligen Lösungsmittel geprüft. Die Fluor-Wiederfindung von 0,3 µg Fluor als PFBS betrug 95 % mit Methanol bzw. 91 % mit Acetonitril aus Lösungsmittel. Damit wurde der nahezu vollständige Verbrennungsaufschluss aus einem typischen Lösungsmittel, insbesondere aus dem später für das Gesamtverfahren eingesetzten Methanol, bestätigt.

#### 4.3 Experimenteller Vergleich der grundsätzlichen Eignung verschiedener aussichtsreicher Aufschluss-/Extraktions-/Clean-up-Methoden

Es war das Ziel, eine Probenvorbereitung möglichst analog zu dem Prinzip der DIN 38414-14 (Analyse von PFAS in Böden/Klärschlamm) für die summarische Fluorbestimmung mittels CIC aufzubauen (Abbildung 6). Dies hat den Vorteil, dass die Ergebnisse der Einzelsubstanzeanalytik auf PFAS (Konzentrationen auf das Element Fluor umgerechnet) direkt mit dem EOF verglichen werden könnten.

Hierzu wurden die einzelnen Analysenschritte vom Ende des Schemas in Abbildung 6 her entwickelt. Für alle Teilschritte konnten konkrete Festlegungen bezüglich geeigneter Randbedingungen getroffen werden. Im Folgenden werden wesentliche Ergebnisse der Ausarbeitung einzelner Verfahrensschritte besprochen.



**Abbildung 6: Vereinfachtes Schema des gewählten Analysengangs zur Bestimmung des EOF mittels CIC und ggf. von PFAS-Einzelstoffen.**

Die CIC-Bestimmung wurde im vorangegangenen Abschnitt beschrieben. Die nächste Aufgabe bestand darin, aus einem fluoridhaltigen Lösungsmittel (Pseudo-Extrakt als Modell für den späteren Lösungsmittel-extrakt) das anorganische Fluorid durch einen Clean-up-Schritt zu entfernen.

#### 4.3.1 Abtrennung von anorganischem Fluorid

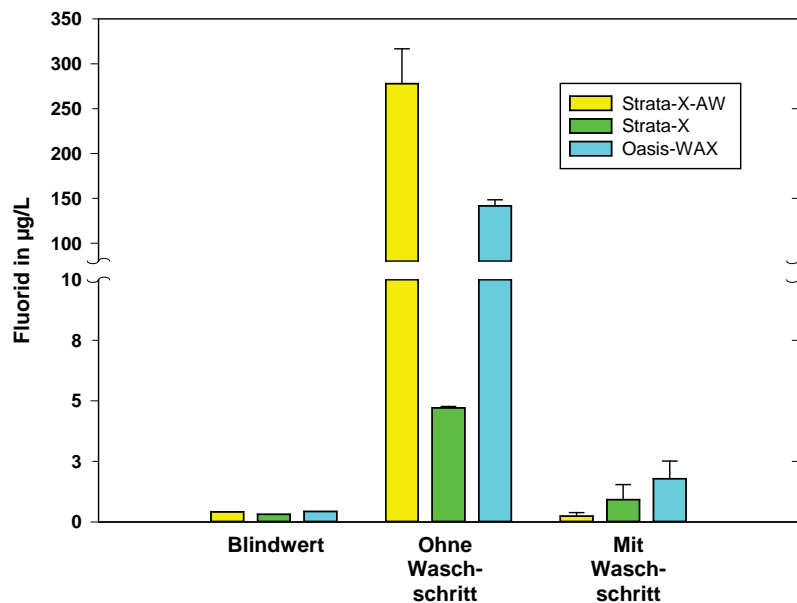
Wie in Abschnitt 4.1 (Abbildung 2) bereits näher erläutert, besteht das in einer Probe enthaltene Gesamtfluor ( $TF = \text{Total Fluorine}$ ) aus organisch gebundenem Fluor (Organic Fluorine) und anorganischen Fluorspezies, insbesondere Fluorid ( $IF = \text{Inorganic Fluorine}$ ). Es gilt:  $TF = OF + IF$ .

Bei den später zu untersuchenden Boden-, Kompost- und Klärschlammproben dominiert die Konzentration an anorganischem Fluorid. Daher muss – ähnlich wie bei der AOF-Bestimmung – das im Überschuss in diesen Proben vorliegende und mitextrahierte Fluorid von dem im  $\mu\text{g}/\text{kg}$ -Bereich zu erwartenden Organofluor aus dem Extrakt abgetrennt werden.

Hierzu wurden Versuche mit wässrigen Modelllösungen ( $\beta(\text{Fluorid}) = 0,16 \text{ mg/L}$  und  $1 \text{ mg/L}$ ), drei verschiedenen Festphasen für den Clean-up-Schritt (Strata-X-AW, Strata-X (beide Phenomenex), und Oasis WAX (Waters) und vier verschiedenen Waschlösungen (Reinstwasser (5 mL–50 mL), Nitrat- ( $0,0125 \text{ mol/L}$ , 20 mL), Ammoniumhydroxyd- ( $0,01 \text{ \% v/v}$ , 20 mL) und Ameisensäure-Waschlösung ( $2 \text{ \% v/v}$ , 1 mL) durchgeführt. Unter diesen Möglichkeiten der Fluorid-Abtrennung stellte sich die Vorgehensweise nach Yeung et al. [22], d. h. Aufreinigung des Extrakts an einem

schwachen Anionenaustauscher (hier: Strata-X-AW) und Auswaschen mit einer 0,01%igen Ammoniumhydroxid-Lösung, als beste Variante heraus.

Die Restfluoridgehalte im Eluat des Clean-up-Schrittes waren bei dieser Methode weitaus geringer als bei der Verwendung der Waschlösung aus dem AOF-Verfahren [3, 4], d. h. Verdrängung des anorganischen Fluorids mittels Nitratlösung, und viel geringer als beim Waschschrift mit Ameisensäure, wie er z. B. in der DIN 38414-14 bei der PFAS-Einzelstoffanalytik beschrieben ist (Abbildung 7). Wie aus Abbildung 7 zu erkennen ist, ist die Restfluorkonzentration im Eluat des Clean-up-Schritts mit der Festphase Strata-X-AW vergleichbar niedrig wie der Blindwert der CIC-Analyse, sodass das aufgegebene Fluorid nahezu vollständig entfernt wurde.



**Abbildung 7: Mittels CIC bestimmte Fluorkonzentrationen im methanolischen Eluat des Clean-up-Schritts zur Abtrennung des anorganischen Fluorids, bezogen auf den mit 50 mL Reinstwasser verdünnten Extrakt (n=2). Zum Vergleich ist der Blindwert aus Reinstwasser mit angegeben.**

#### 4.3.2 Auswahl des Extraktionsmittels

Es wurden sieben verschiedene Extraktionsmittel in absteigender Reihenfolge der Polarität getestet: Wasser, Methanol, Isopropanol, Acetonitril, MTBE, THF und Cyclohexan. Zur Extraktion wurden zwei bekanntermaßen mit PFAS belastete Böden aus dem Raum Baden-Baden/Rastatt (Boden A: HJ-B11) und von einer Fläche, die aufgrund von Feuerlöschübungen mit PFAS verunreinigt war (Boden B: Fl. 4172 (1)), herangezogen. Der durch eine vorherige HPLC-MS/MS-Analyse nach methanolischer Extraktion ermittelte Gesamtgehalt an bekannten PFAS betrug 830 µg/kg (Boden A) und 3.300 µg/kg (Boden B), bezogen auf die Trockensubstanz. Dies entsprach Gesamtfluorkonzentrationen von 560 µg/kg und 1900 µg/kg (s. Anhang, Tabelle A6 und Tabelle A7). Von jedem gefriergetrockneten und gemahlene Boden wurde 1 g mit 10 mL des jeweiligen Extraktionsmittels in einem Zentrifugenröhrchen (Polypropylen (PP), 50 mL) für eine Stunde auf einem Horizontalschüttler geschüttelt und der Rückstand abzentrifugiert. Der Überstand wurde in ein zweites Zentrifugenröhrchen (PP, 15 mL) dekantiert. Der Extrakt wurde auf ≤2 mL im Stickstoffstrom eingeeengt und in einer Probenflasche (PP, 125 mL) in 50 mL Reinst-

wasser aufgenommen. Mit Ameisensäure (0,5 % v/v) und Natronlauge (1 M) wurde der pH-Wert auf  $\text{pH} \approx 5$  eingestellt. Anschließend erfolgte der o. g. Clean-up-Schritt am schwachen Anionenaustauscher Strata-X-AW zur Abtrennung des anorganischen Fluorids. Das Eluat des Clean-up-Schritts wurde im Stickstoffstrom zur Trockne eingengt, in 1 mL Methanol aufgenommen und komplett in das CIC-System zur Bestimmung des Fluorgehalts (EOF) gegeben.

Bei beiden Böden wurden mit Methanol als Lösungsmittel die höchsten Ausbeuten an EOF gefunden. Die Extraktionsausbeuten sind in Abbildung 8 dargestellt. Die Organofluorkonzentration, die mit einer einstufigen Extraktion als EOF gemessen werden konnte, lag in beiden kontaminierten Böden um ein Vielfaches über dem aus der PFAS-Einzelsubstanzbestimmung gemessenen Wert, was zeigt, dass der größte Teil des Organofluors aus derzeit unbekanntem, fluorhaltigen Verbindungen besteht, z. B. sog. Vorläufersubstanzen (engl. precursors).

### 4.3.3 Auswahl der Extraktionsmethode

Es wurden Mehrfach-Extraktionen der Modellböden A und B mit verschiedenen Extraktionsmethoden verglichen: 1 h Schütteln auf dem Horizontalschüttler, 1 h Extraktion mittels eines Vortex-Mischers, 1 h Extraktion im Ultraschallbad (Abbildung 9). Hierbei wurde nach jedem Extraktionsschritt das Extraktionsmittel abgetrennt und durch neues Lösungsmittel ersetzt.

Es zeigte sich, dass bei allen drei Extraktionsmethoden noch weiteres Organofluor extrahiert werden kann, wenn auch die Anteile von der ersten bis zur dritten Extraktion stark abnahmen. Die drei verwendeten Extraktionsmethoden lieferten ähnliche Ausbeuten, jedoch gab es zwischen den Modellböden Unterschiede in der Reihenfolge der Extraktionsausbeuten der drei Techniken. Als Kompromiss wird daher letztlich eine Kombination von 15 min Ultraschall-Extraktion, gefolgt von 45 min Vortex-Mischen und aus pragmatischen Gründen (EOF als operationell definierte Messgröße) eine zweistufige Extraktion vorgeschlagen.

Überraschenderweise ergab die aufwändigere Soxhlet-Extraktion mit Methanol auch nach einer von 8 h auf 24 h verlängerten Extraktionsdauer keine besseren Extraktionsausbeuten als die anderen Verfahren. Die mechanische Durchmischung der Probe ist daher offensichtlich von großer Bedeutung.

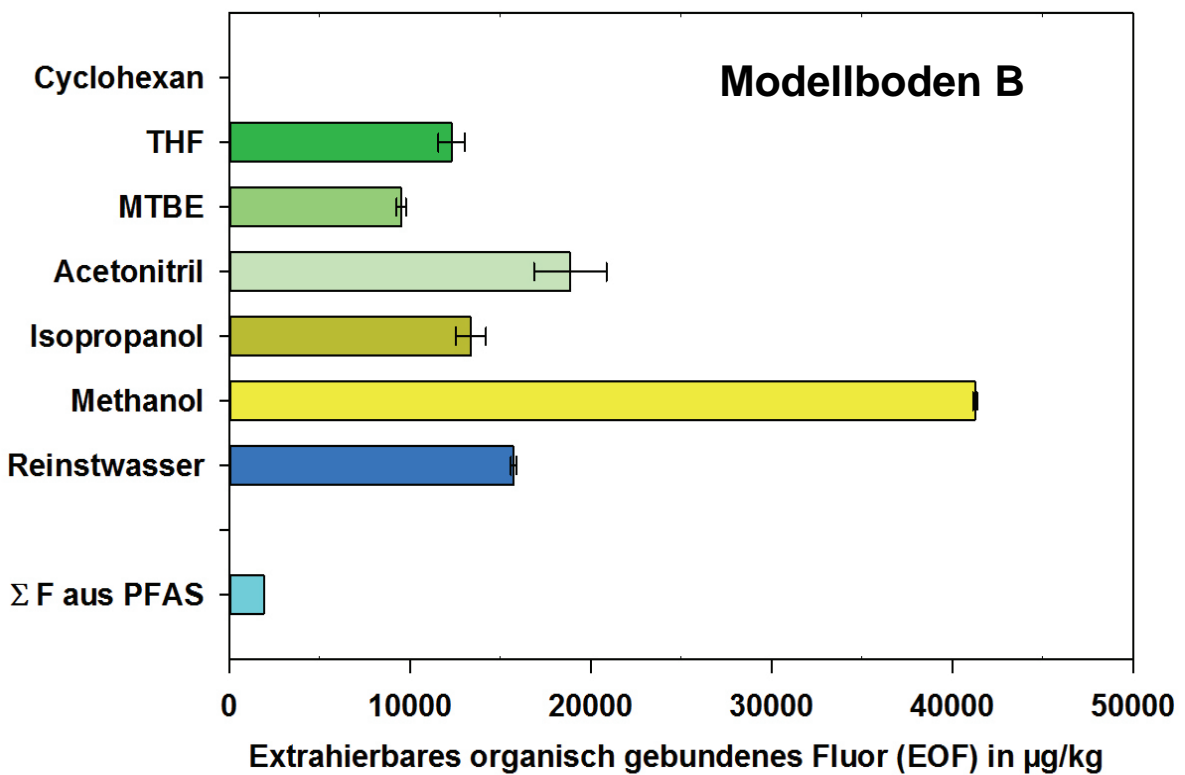
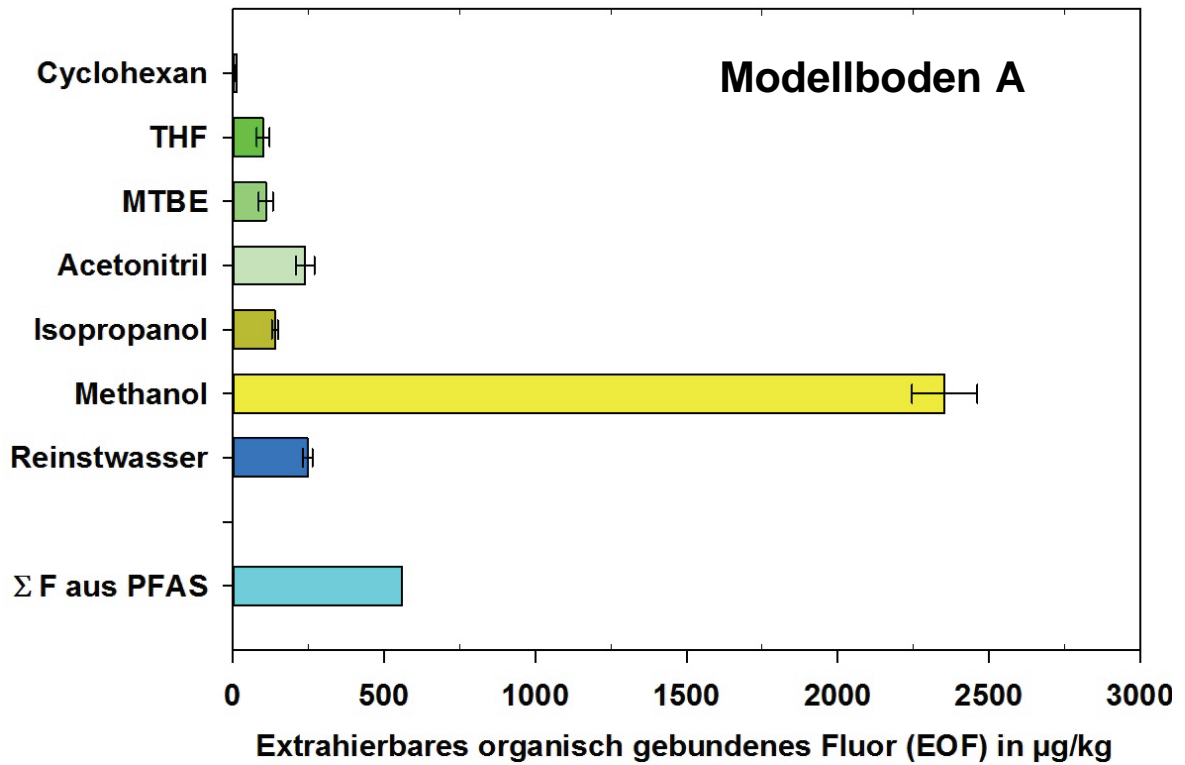


Abbildung 8: EOF (in µg/kg Trockensubstanz) zweier belasteter Modellböden A und B unter Verwendung von Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität; Doppelbestimmungen (n = 2).



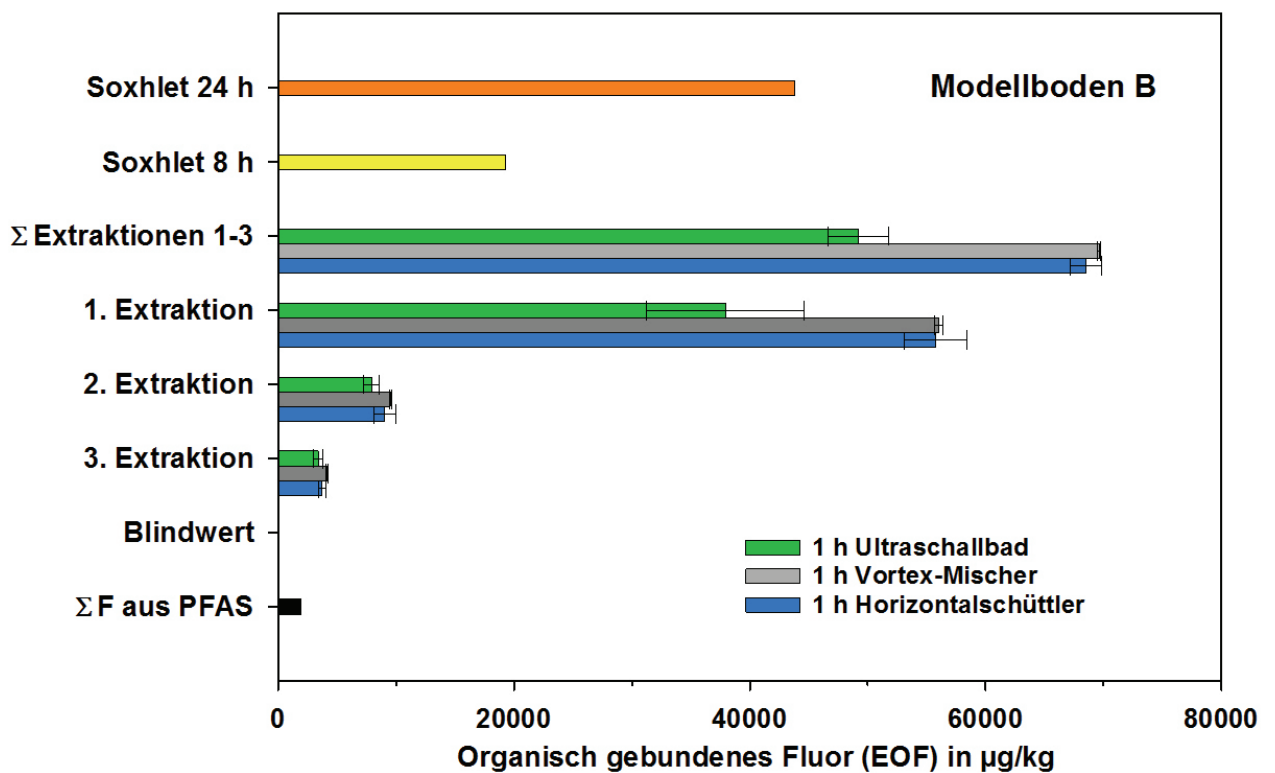
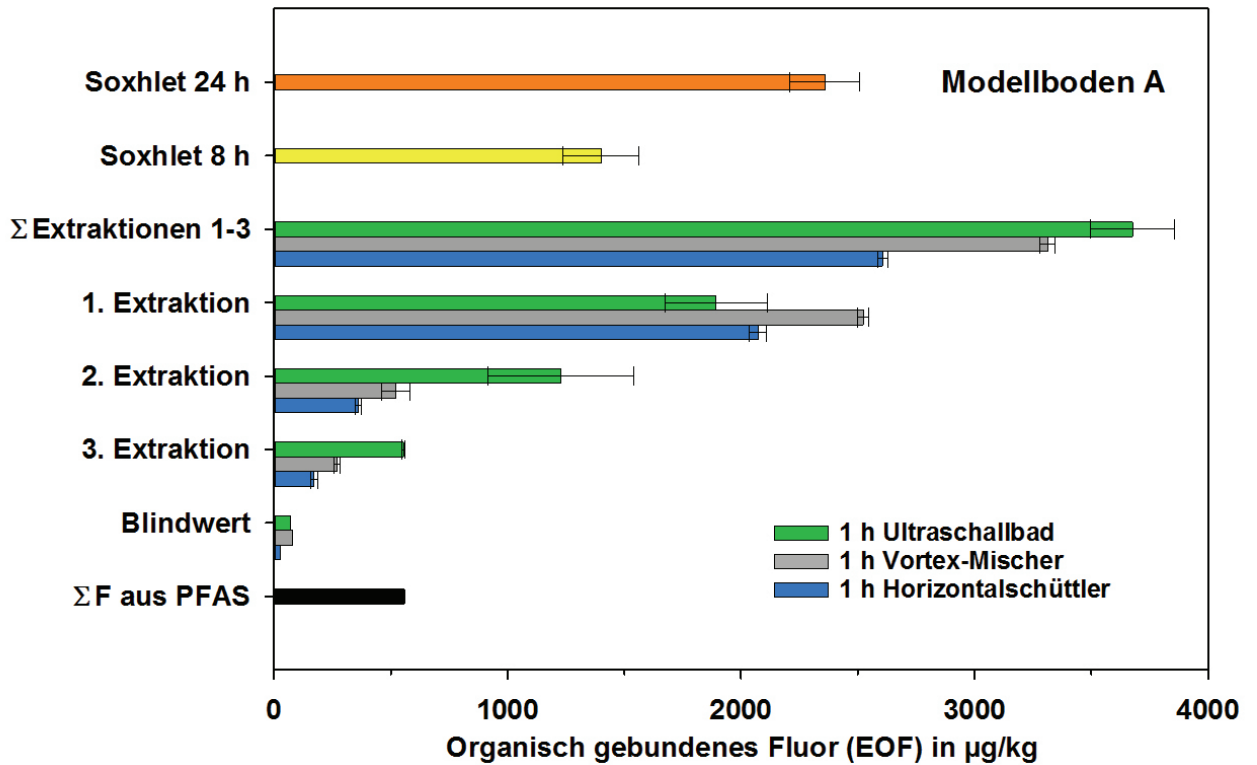


Abbildung 9: Vergleich verschiedener Extraktionsmethoden und der sequenziellen Extraktion mit Methanol als Lösungsmittel anhand zweier PFAS-belasteter Modellböden; zum Vergleich: ΣF aus PFAS (Einzelsubstanzbestimmung).

## **4.4 Ausarbeitung/Validierung der EOF-Analytik auf Basis des ausgewählten Analysenprinzips**

### **4.4.1 Analysengang der EOF-Bestimmung**

Der aus den beschriebenen Experimenten resultierende Analysengang ist in Abbildung 10 und Abbildung 11 in Form zweier Fließschemata dargestellt. Weitere Einzelheiten zu den Parametern bei der Verbrennung und der ionenchromatografischen Bestimmung von Fluorid finden sich im Anhang (Tabelle A3 bis Tabelle A5).

Die Probenvorbereitung, also Homogenisieren, Trocknen und Mahlen der Probe werden entsprechend der DIN 32407-42 durchgeführt, um bereits an dieser Stelle eine Vergleichbarkeit mit der Einzelsubstanzbestimmung der PFCA und PFSA zu gewährleisten. Auch die methanolische Extraktion ist ähnlich zum Extraktionsschritt der DIN 32407-42, allerdings erfolgt bei der EOF-Bestimmung nach der Ultraschallbehandlung eine weitere Agitation der Probe mittels Vortex-Mischer und insbesondere eine zweifache sequentielle Extraktion der Probe. Entscheidend für die EOF-Messung ist der zusätzliche, in Abbildung 11 beschriebene Clean-up-Schritt zur Entfernung des anorganischen Fluorids aus dem Extrakt. Hierbei erwies sich unter allen getesteten Möglichkeiten, die Vorgehensweise nach Yeung et al. [22], d.h. die selektive Abtrennung von Fluorid mittels schwachen Ionenaustauschers (hier: Strata-X-AW anstelle von Oasis WAX bei Yeung et al.) und selektiver Elution des Fluorids mit 0,01 %iger ammoniakalischer Methanollösung als am effektivsten, weshalb diese Methodik mit kleinen Änderungen beibehalten wurde.

Die nachfolgend beschriebenen Validierungsuntersuchungen wurden entsprechend diesem Ablauf durchgeführt.

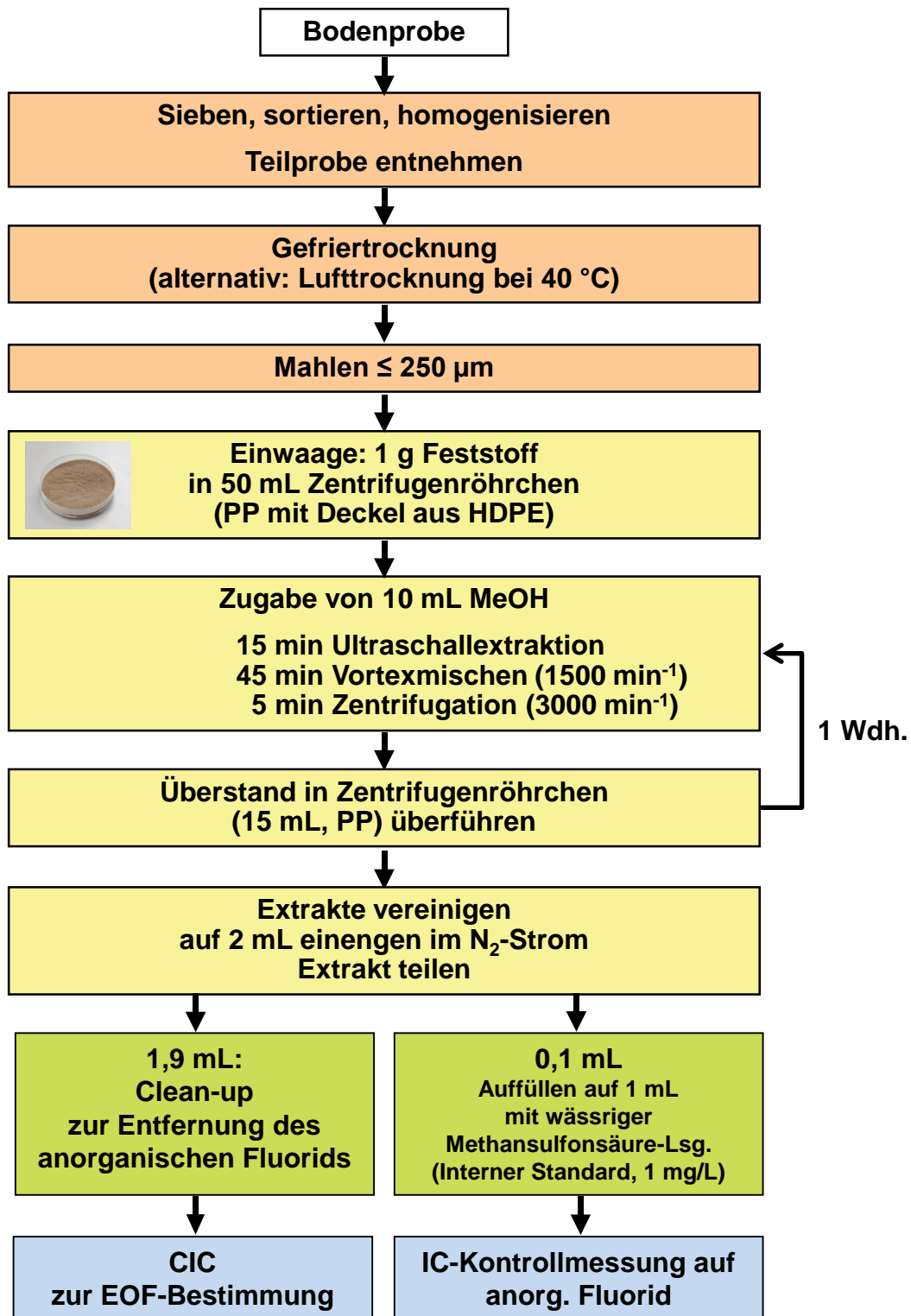


Abbildung 10: Schema der einzelnen Arbeitsschritte zur Bestimmung des EOF.

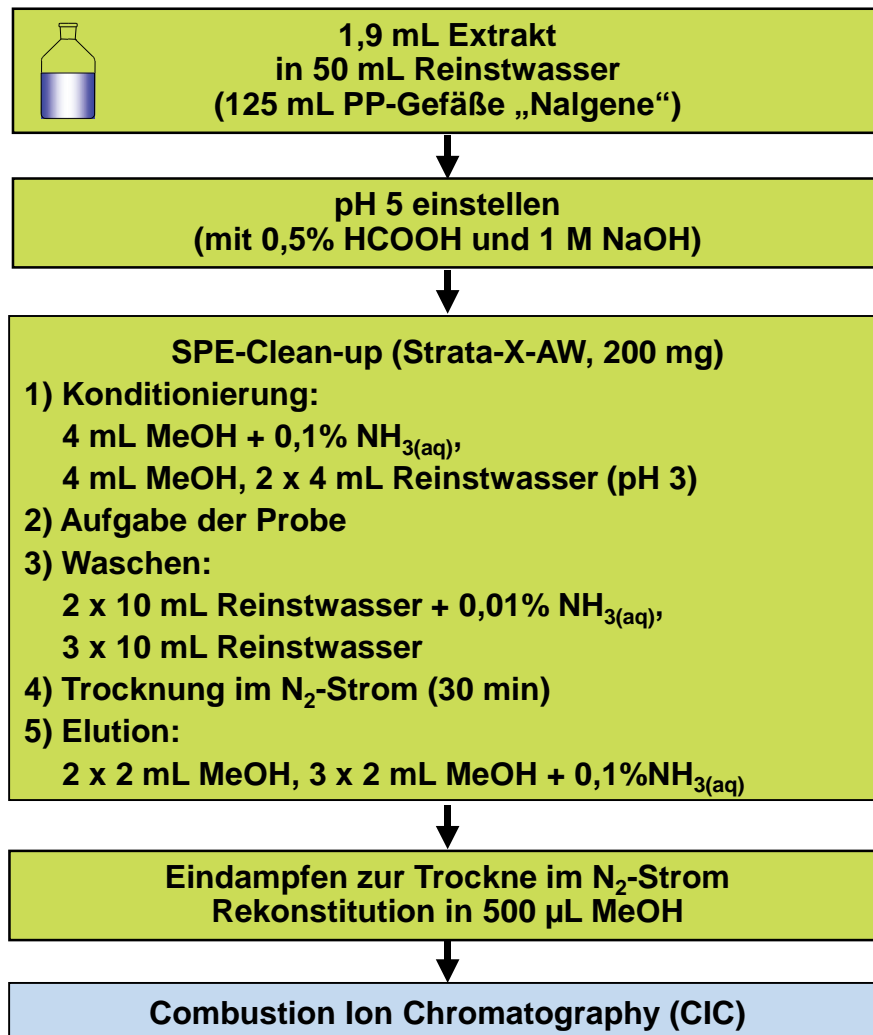
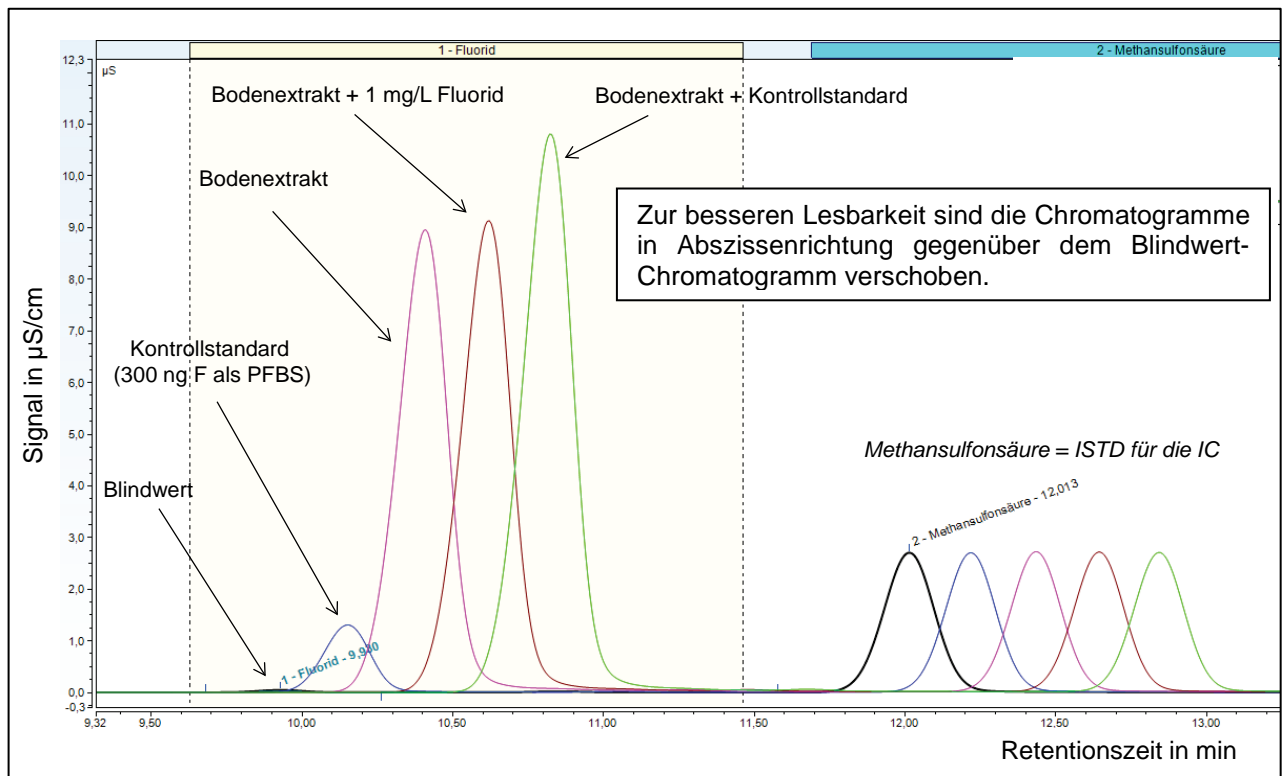


Abbildung 11: Arbeitsschritte des Clean-Up-Schritts zur Entfernung anorganischen Fluorids aus dem methanolischen Extrakt.

#### 4.4.2 Prüfung auf Störung durch nicht abgetrenntes Fluorid im Extrakt

Mögliche Störungen im Sinne falsch positiver Befunde durch anorganisches Fluorid, welches aus dem zu untersuchenden Boden oder einer anderen festen Matrix extrahiert wurde, wurden durch Aufstockung eines mit Reinstwasser verdünnten Bodenextrakts (belasteter Modellboden A) vor dem Clean-up-Schritt mit Natriumfluorid geprüft (Abbildung 12, braun dargestelltes Chromatogramm).



**Abbildung 12: Ionenchromatogramme der Extrakte einer Blindwertprobe (Gesamtverfahren ohne Boden), eines PFBS-Kontrollstandards (300 ng F, Gesamtverfahren ohne Boden), eines mit PFBS (300 ng F) aufgestockten, belasteten Bodens und eines für den Clean-up-Schritt mit 1 mg/L Fluorid (als NaF) aufgestockten, mit 50 mL Reinstwasser verdünnten Bodenextrakts.**

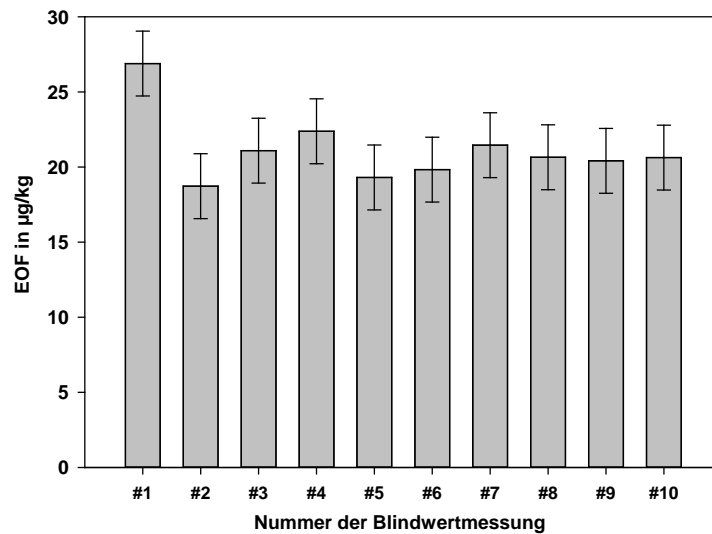
Bis zur Konzentration von 1 mg/L Fluorid (entspricht 25 mg/L Fluorid im methanolischen Extrakt) sind demnach keine signifikanten Störungen zu erkennen. Alle Extrakte realer Böden wurden daher auf ihre Fluoridkonzentration mittels Ionenchromatografie untersucht, um sicherzustellen, dass keine höhere als diese geprüfte Konzentration vorlag. Die in den methanolischen Extrakten aller Umweltproben gemessenen Fluoridkonzentrationen lagen unter 1 mg/L und damit deutlich unter dem Wert, bei dem keine Störung zu erwarten ist.

#### 4.4.3 Ermittlung der Bestimmungsgrenze

Im Rahmen der Validierung des erarbeiteten Verfahrens wurde die Bestimmungsgrenze nach zwei verschiedenen Methoden abgeleitet: über die Leerwertmethode und über die Kalibrierung mit einer gut messbaren Modellsubstanz (PFBS) über das Gesamtverfahren. Die Ergebnisse beider Verfahren sind in Abbildung 12 zusammengefasst.

##### Ableitung der Bestimmungsgrenze nach der Leerwertmethode

Die Ermittlung der Bestimmungsgrenze nach der Leerwertmethode erfolgte nach DIN 32645. Anhand einer 10fachen Messung des Blindwerts über das Gesamtverfahren ohne Zusatz einer Bodenmatrix (Abbildung 13). Unter Einbeziehung der Steigung der Kalibriergeraden der IC-Bestimmung erfolgte die Berechnung mit dem Programm SQS 2010 (Version 1.3).



**Abbildung 13: Blindwerte ± Standardabweichung einer 10fachen EOF-Bestimmung über das Gesamtverfahren zur Ableitung der Bestimmungsgrenze nach DIN 32645 (Leerwertmethode).**

Ableitung der Bestimmungsgrenze aus der Kalibrierung über das Gesamtverfahren

Des Weiteren wurde die Bestimmungsgrenze des EOF-Verfahrens über die Kalibrierung des Gesamtverfahrens mit der perfluorierten Modellsubstanz PFBS, dotiert auf einen unbelasteten Boden, durchgeführt. Als unbelasteter Boden diente eine Mischprobe aus mehreren Einzelproben von landwirtschaftlichen Flächen im Raum Freiburg, die jeweils in drei verschiedenen Tiefen (0 cm-30 cm, 30 cm-60 cm und 60 cm-90 cm) beprobt wurden. Die Kalibrierung erfolgte im niedrigen Konzentrationsbereich von 25 µg/kg TS bis 150 µg/kg TS Fluor auf sechs Konzentrationsniveaus und zeigte eine gute Linearität. Der Korrelationskoeffizient lag bei 0,996. Die Berechnung der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze nach DIN 32645 (VB = 95%, k=3) ergab die in Tabelle 1 aufgeführten Werte.

**Tabelle 1: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze des EOF (in µg/kg TS) nach der Leerwertmethode und aus der Kalibrierung mit der Modellsubstanz PFBS (nach DIN 32645).**

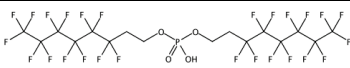
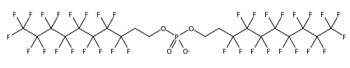
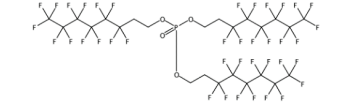
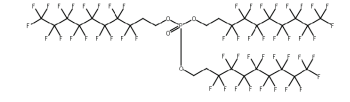
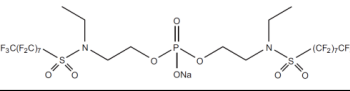
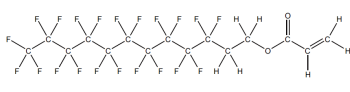
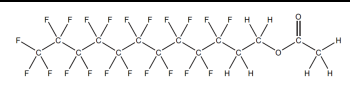
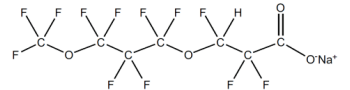
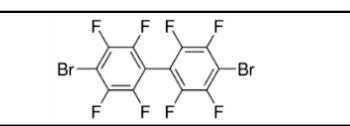
|                               | Leerwertmethode | Kalibriermethode |
|-------------------------------|-----------------|------------------|
| <b>Nachweisgrenze (NG)</b>    | 4               | 14               |
| <b>Erfassungsgrenze (EG)</b>  | 9               | 28               |
| <b>Bestimmungsgrenze (BG)</b> | 13              | 46               |

Da Blindwerte erfahrungsgemäß im Laufe der Zeit auch größeren als den hier über eine Messsequenz ermittelten Schwankungen unterliegen können und da die Leerwertmethode ohne Bodenmatrix durchgeführt wurde, wurde das Ergebnis aus der Kalibriermethode als realistischer angesehen. Daher wurde die Berichtsgrenze für die Messungen realer Proben auf den auf 50 µg/kg TS aufgerundeten Wert der Bestimmungsgrenze aus der Kalibriermethode festgelegt.

#### 4.4.4 Ermittlung der Fluor-Wiederfindung von Modellverbindungen

Nach der Ausarbeitung der Analysenmethode für das EOF, die u. a. anhand von Extraktionsversuchen mit belasteten Modellböden optimiert wurde, war es wichtig zu wissen, ob und wie weit mit diesem Verfahren das in verschiedenen Modellsubstanzen organisch gebundene Fluor wiedergefunden wird. Von Interesse waren vor allem bekannte Präkursoren. Gemeinsam mit der Projektbegleitgruppe wurden hierfür sieben Modellsubstanzen ausgewählt. Diese Auswahl wurde um zwei weitere Verbindungen (6:2 diPAP, 6:2 triPAP) sowie durch ein technisches Produkt (Zonyl® RP paper fluoridizer), welches noch aus einem früheren Projekt mit dem Regierungspräsidium Karlsruhe zur Verfügung stand, ergänzt. Die Fluor-Wiederfindungen wurden über das Gesamtverfahren ohne Zugabe von Boden sowie aus einer unbelasteten, dotierten Bodenmatrix ermittelt. Alle getesteten Verbindungen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

**Tabelle 2: Ausgewählte Modellsubstanzen für die Bestimmung der Fluor-Wiederfindung bei der EOF-Bestimmung.**

|                                | Struktur  | Verwendung (Beispiel)   | CAS-Nr.                     | Summenformel (ggf. des Anions)  | Molmasse (ggf. des Anions) | Fluoranteil in % |
|--------------------------------|---|---|-----------------------------|---|----------------------------|------------------|
| 6:2 diPAP                      |    | Lebensmittelverpackung  | 57677-95-9                  | C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> F <sub>26</sub> O <sub>4</sub> P                               | 789,17                     | 62,6             |
| 8:2 diPAP                      |  | Lebensmittelverpackung  | 1411713-91-1                | C <sub>20</sub> H <sub>8</sub> F <sub>34</sub> O <sub>4</sub> P                               | 989,19                     | 65,3             |
| 6:2 triPAP                     |  | Lebensmittelverpackung  | 165325-62-2                 | C <sub>24</sub> H <sub>12</sub> F <sub>39</sub> O <sub>4</sub> P                              | 1136,26                    | 65,2             |
| 8:2 triPAP                     |  | Lebensmittelverpackung  | 149790-22-7                 | C <sub>30</sub> H <sub>12</sub> F <sub>51</sub> O <sub>4</sub> P                              | 1436,31                    | 67,5             |
| diSAmPAP                       |  | Lebensmittelverpackung bis 2002   | 2965-52-8                   | C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> F <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> PS <sub>2</sub> | 1203,46                    | 53,7             |
| 10:2 FTAC                      |  | Monomer von Polymeren zur Imprägnierung von Textilien und Lebensmittelverpackung              | 17741-60-5                  | C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> F <sub>21</sub> O <sub>2</sub>                                 | 618,18                     | 64,5             |
| 10:2 FTOAc                     |  | Rückstand in Fluorpolymeren   | 37858-05-2                  | C <sub>14</sub> H <sub>7</sub> F <sub>21</sub> O <sub>2</sub>                                 | 606,17                     | 65,8             |
| NaDONA                         |  | PFOA-Ersatzstoff bei der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von Fluoropolymeren          | 958445-44-8 (Ammonium-salz) | C <sub>7</sub> HF <sub>13</sub> O <sub>4</sub>  | 395,05                     | 62,5             |
| 4,4'-Dibrom-octafluor-biphenyl |  | Fluoriertes Biphenyl als Bsp. Für aromatische Fluorverbindung (interner Std. für GC-Analytik) | 10386-84-2                  | C <sub>12</sub> Br <sub>2</sub> F <sub>8</sub>  | 455,92                     | 33,3             |
| Zonyl RP® paper fluoridizer    | Inhaltsstoffe auf Basis von mono-, di- und triPAP                                   | Technisches Produkt zur Papierimprägnierung   | -                           | -   | -                          | -                |

Für die Bestimmung der Fluor-Wiederfindungen wurden einzelne Lösungen der jeweiligen Substanz oder des technischen Produkts ( $\beta \approx 10 \text{ ng}/\mu\text{L F}$ ) in Methanol (6:2 diPAP, 8:2 diPAP, Zonyl<sup>®</sup> RP paper fluoridizer, diSAmPAP, NaDONA), Methanol/Ethylacetat (60/40, v/v) (6:2 triPAP, 8:2 triPAP,), in Isooktan (10:2 FTAC, 10:2 FTOAc) und in Aceton (4,4'-Dibromoctafluorbiphenyl) hergestellt.

Bei dem Produkt Zonyl<sup>®</sup> RP paper fluoridizer handelt es sich um eine bernsteinfarbene Flüssigkeit, die nach den Angaben aus dem Sicherheitsdatenblatt (Version 2.3, überarbeitet am 13.11.2005) 30 % Isopropanol enthält und eine Dichte von 1,1 kg/L bei 22 °C aufweist. Weitere Bestandteile sind in dem Datenblatt nicht aufgeführt. Der in Zonyl<sup>®</sup> RP paper fluoridizer mittels CIC ermittelte Fluorgehalt betrug rund 140 g/kg (rechnerisch: 143 g/kg) oder 14 % und liegt damit in der Mitte des im Protokoll einer Besprechung mit einem Vertreter einer Papierfabrik beim Regierungspräsidium Karlsruhe am 03.12.2007 festgehaltenen Bereichs von 13-15 % Fluor. Der PFAS-Gehalt (im Protokoll als Gehalt an PFT bezeichnet) wurde mit ca. 23 Massen% angegeben. Daraus ergibt sich für die fluorierten Inhaltsstoffe ein mittlerer Fluoranteil von 62 %, was mit einer Mischung aus monoPAP, diPAP und triPAP konsistent ist (vgl. Fluoranteile der PAP in Tabelle 2).

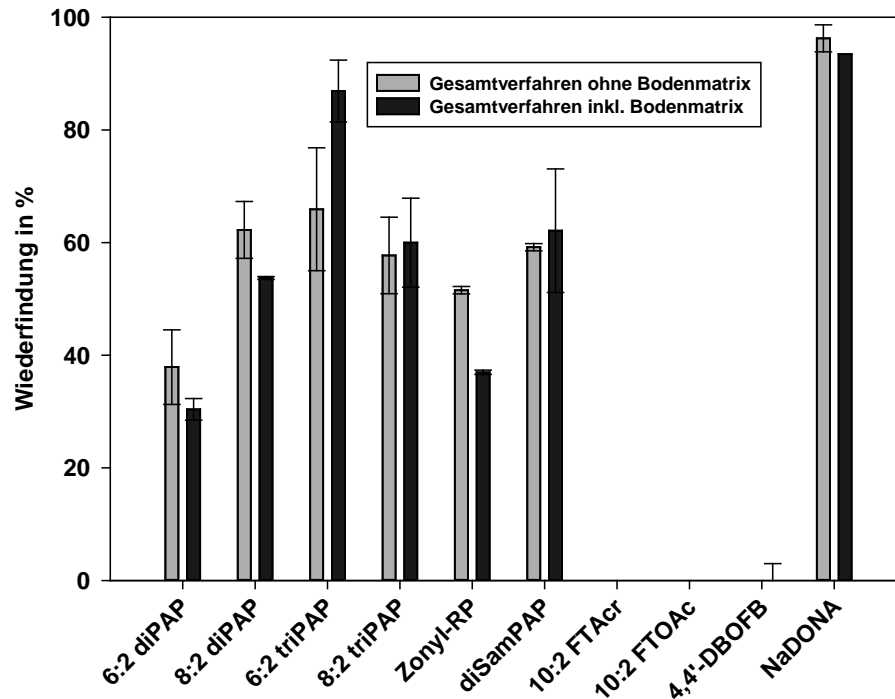
Von allen Einzelsubstanz-Lösungen und vom Produkt Zonyl<sup>®</sup> RP wurden zunächst jeweils 30  $\mu\text{L}$  ( $\approx 300 \text{ ng}$  absolut) direkt in das CIC-System aufgegeben und der Fluorgehalt bestimmt. Dieselbe Absolutmenge jeder Substanzlösung wurde außerdem über das Gesamtverfahren analysiert und zwar (i) dotiert ins Extraktionsmittel Methanol jedoch ohne Zusatz einer Bodenmatrix und (ii) dotiert in den Extraktionsansatz aus 1 g unbelastetem Boden (s. 4.4.3) und 5 mL Methanol. Die absoluten Fluor-Wiederfindungen der Modellsubstanzen ergaben sich als Quotient des über das Gesamtverfahren ermittelten EOF-Wertes und des bei der Direktbestimmung mittels CIC ermittelten Fluorgehalts (100 %).

Die für die Modellverbindungen erhaltenen Fluor-Wiederfindungen sind in Abbildung 14 als prozentualer Anteil der bei der jeweiligen Direktverbrennung gemessenen Fluorkonzentration dargestellt.

Sowohl das Organofluor aus dem technischen Produkt Zonyl<sup>®</sup> RP paper fluoridizer als auch die in solchen Produkten zur Papierimprägnierung enthaltenen Einzelverbindungen 6:2 diPAP, 8:2 diPAP, 6:2 triPAP und 8:2 triPAP wurden bei der Durchführung des EOF-Verfahrens bereits ohne Zugabe einer Bodenprobe nur unvollständig, d. h. zwischen 38 % und 66 % wiedergefunden. Bei der nachträglichen Methodenentwicklung zur Einzelsubstanzbestimmung von triPAP wurde festgestellt, dass in der methanolischen Lösung des 8:2 triPAP-Standards fast quantitativ 8:2 diPAP vorhanden war, was auch die im Rahmen der Messgenauigkeit gleichen F-Wiederfindungen von 8:2 diPAP und 8:2 triPAP bei der EOF-Bestimmung erklärt. Die F-Wiederfindung aus dem ebenfalls zur Papierimprägnierung eingesetzten diSAmPAP war ebenfalls unvollständig und betrug 59 %. Da es sich bei den PAP und SAmPAP um gut adsorbierbare, tensidartige Verbindungen handelt, ist davon auszugehen, dass die beobachteten Verluste aus der Adsorption an festen Oberflächen, die in Kontakt mit der Probe stehen, insbesondere an der Innenwand der Zentrifugenröhrchen, resultieren. Die Wiederfindungen, die über das Gesamtverfahren mit Zusatz einer unbelasteten Bodenprobe erhalten wurden, lagen zwischen 30 % und 87 %. Das Organofluor aus Zonyl<sup>®</sup> RP paper fluoridizer und den beiden diPAP wurde mit 30 % bis 55 % bei Anwesenheit der Bodenmatrix in noch etwas geringerem Maße wiedergefunden. Bei den beiden triPAP und bei diSAmPAP hingegen war die F-Wiederfindung bei Vorhandensein der Bodenmatrix sogar leicht



erhöht. Angesichts der Höhe der Abweichungen zwischen den Doppelbestimmungen lässt sich diesbezüglich allerdings kein klarer Trend erkennen.



**Abbildung 14: Absolute Fluor-Wiederfindungen (n = 2) der getesteten Modellsubstanzen bei der EOF-Bestimmung, bezogen auf die direkte CIC-Analyse; 4,4'-DBOFB = 4,4'-Dibromoctafluorbiphenyl; wie nachträgliche Einzelsubstanzbestimmungen ergaben, lag in der 8:2 triPAP-Lösung nahezu quantitativ 8:2 diPAP vor (8:2 triPAP ist in Lösung instabil).**

Das Organofluor aus den Estern 10:2 FTAc, 10:2 FTOAc sowie dem 4,4'-Dibromoctafluorbiphenyl wurde bei Anwendung des EOF-Verfahrens nicht wiedergefunden. Bei diesen handelt es sich im Gegensatz zu den diPAP, diSAmPAP und DONA um nichtionische Verbindungen. Außerdem besitzen sie, verglichen mit den triPAP, noch vergleichsweise geringe Molmassen. Es ist daher von einer entsprechend höheren Flüchtigkeit dieser Substanzen auszugehen. Gründe für die Verluste können die Verflüchtigung während der Einengvorgänge (Entfernen des Lösungsmittels im Stickstoffstrom) oder Verluste beim Clean-up mittels des schwachen Anionenaustauschers Strata-X-AW sein. Da 4,4'-Dibromoctafluorbiphenyl nur als Modellsubstanz für eine aromatische, fluorhaltige Verbindung untersucht wurde, die nach dem derzeitigen Kenntnisstand vermutlich keine Relevanz für die belasteten Gebiete im Raum Baden-Baden/Rastatt und im Raum Mannheim haben dürfte, und da es sich bei den beiden untersuchten Estern um Spurenverunreinigungen in Produkten auf Basis der Fluortelomeracrylat-Polymere handelt, wurde die genaue Ursache dieser Verluste nicht weiter untersucht.

Während das Organofluor der diPAP- und triPAP-Homologen und des diSAmPAP nur unvollständig wiedergefunden wurde, war die Fluor-Wiederfindung aus dem Anion DONA von NaDONA mit 96 % (Gesamtverfahren ohne Boden) und 93 % (Gesamtverfahren mit Boden) nahezu vollständig. DONA ist ein niedermolekularer Vertreter der perfluorierten Ether und Ersatzstoff für PFOA als Emulgator bei der Herstellung von Fluoropolymeren.

#### 4.5 Orientierende Messungen an ausgewählten Bodenproben von PFAS-belasteten und unbelasteten Flächen

Zum Abschluss des Vorhabens wurden orientierende EOF-Bestimmungen an 30 Feststoffproben durchgeführt, um die Anwendbarkeit der neu erarbeiteten Methodik zu demonstrieren. Die Auswahl der Proben erfolgte durch die Mitglieder der Projektbegleitgruppe und umfasste neben Bodenproben aus dem Raum Baden-Baden/Rastatt und dem Raum Mannheim auch drei Proben von Rammkernsondierungen einer Altablagerung, zwei Schlammproben aus Abwasserbehandlungsanlagen von Papierfabriken, drei Kompostproben sowie eine Pflanzerde und eine Faserprobe, die auf einer PFAS-belasteten Fläche gesammelt wurde. Von diesen Proben lagen z. T. aus vorhergehenden Untersuchungen Daten zu den Konzentrationen für PFCA, PFSA und diPAP (6:2- und 8:2 diPAP) im Feststoff vor. Noch fehlende Daten wurden im Rahmen eines Auftrags der LUBW durch das TZW ermittelt. Die EOF-Gehalte sowie die Gehalte der Einzelstoffe finden sich im Anhang (Tabelle A6 und Tabelle A7) und sind in Abbildung 15 dargestellt (Einzelstoffe in Abbildung 15 nur als Summe der diPAP und Summe der übrigen PFCA und PFSA).

Mit Ausnahme von zwei Bodenproben, bei denen auch nur sehr geringe PFAS-Gehalte gefunden wurden, und drei Kompostproben sowie einer Pflanzerde mit 50 % Kompostanteil lagen in allen Proben messbare Gehalte an EOF vor. Bei zehn Proben wurden EOF-Konzentrationen im mg/kg TS-Bereich gemessen. Beim Vergleich der gemessenen EOF-Werte mit der Summe der Fluorgehalte aus den Einzelsubstanzeanalysen ist zu beachten, dass für einen exakten Vergleich nur die angegebenen Gehalte an Organofluor entsprechend der jeweiligen Wiederfindung des Organofluors aus den Einzelverbindungen bei der EOF-Messung berücksichtigt werden dürfen. Da diese Wiederfindungen jedoch nicht für alle mit der Einzelsubstanzeanalytik messbaren Substanzen bekannt sind, wurde der Anteil an erklärbarem Organofluor unter der Annahme einer Wiederfindung von 100 % berechnet. Sofern die Wiederfindungen geringer als 100 % sind, verringert sich der erklärbare Anteil und erhöht sich der nicht erklärbare Anteil des EOF entsprechend. Die im Folgenden genannten Prozentzahlen stellen somit den Mindestanteil an nicht erklärbarem EOF dar.

Der höchste EOF-Gehalt mit 66 mg/kg TS trat in der Probe Fl. 4172 (1) auf. Nach Auskunft des Landratsamts Karlsruhe handelt es sich hierbei um eine Bodenprobe von einem Löschübungsplatz. Da hier im Wesentlichen unbekannte fluorierte Tenside aus Löschsäumen und deren Abbauprodukte zum EOF beitragen sollten, wurden in dieser Probe auch keine diPAP nachgewiesen, sondern es wurde das für derartige belastete Flächen typische Substanzspektrum bei der PFAS-Analyse gefunden. 6:2 Fluortelomersulfonat (Synonym: H4PFOS), ein Grundbaustein von Fluortensiden in Löschsäumen, war mit 2,9 mg/kg TS die dominierende Einzelsubstanz und trägt damit rd. 1,7 mg/kg TS Organofluor zum EOF bei. Die zweithöchste Konzentration an Organofluor ergab PFOS mit rd. 140 µg/kg TS, gefolgt von PFHxA mit 31 µg/kg TS und PFHxS mit 22 µg/kg TS. Selbst unter der Annahme, dass alle mittels Einzelsubstanzeanalytik erfassten PFAS zu 100 % bei der EOF-Bestimmung erfasst würden, bleibt immer noch eine Erklärungslücke von 97 % des EOF.

In den Proben von belasteten Flächen aus dem Raum Baden-Baden/Rastatt traten in den meisten Fällen eine Reihe bekannter Perfluoralkylcarbonsäuren (PFCA) und Perfluoralkylsulfonsäuren (PFSA) auf. In diesen Proben wurden PFCA mit Kettenlängen von C<sub>4</sub> bis C<sub>12</sub> gefunden.

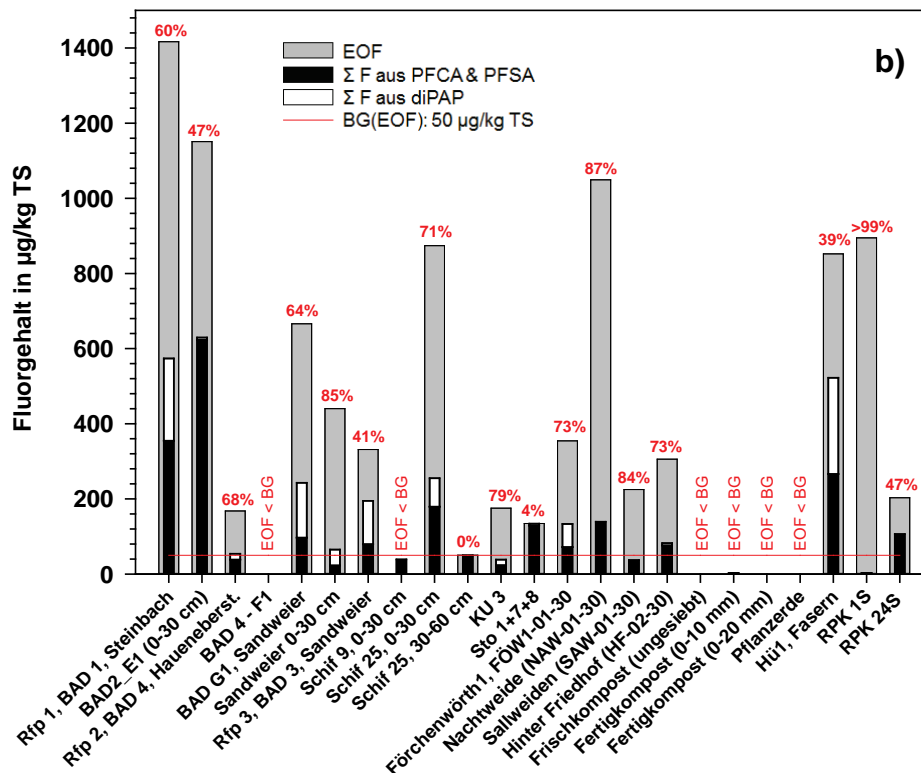
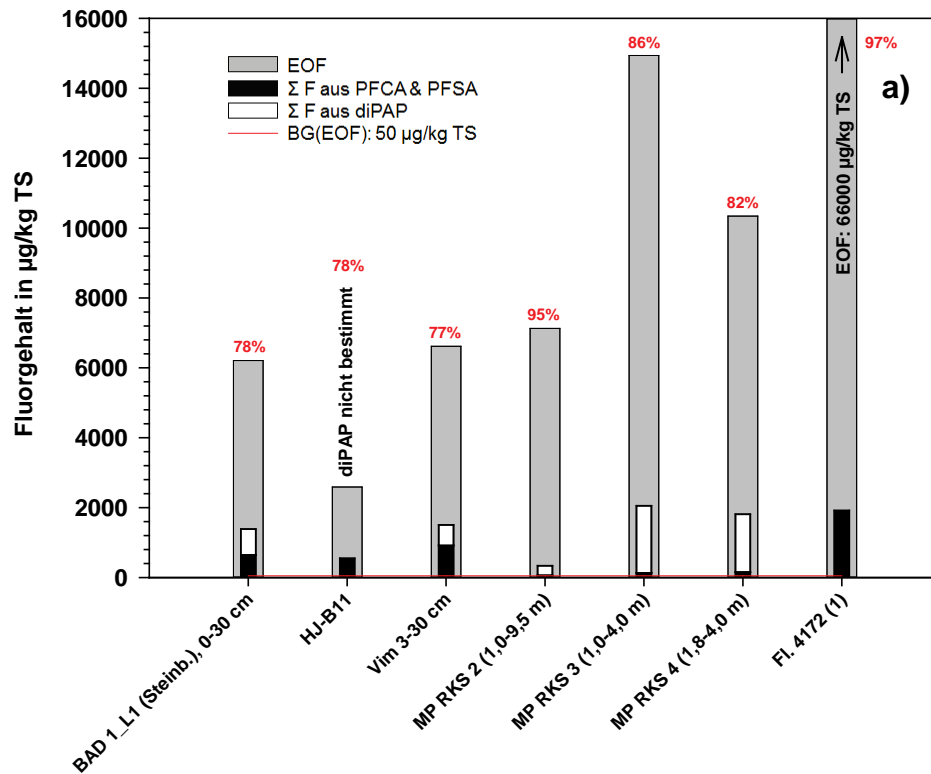


Abbildung 15: Vergleich von EOF und dem aus den Konzentrationen der bekannten Einzelsubstanzen berechneten Organofluor: a) hochbelastete Proben mit EOF > 2000 µg/kg TS, b) Proben mit EOF < 2000 µg/kg TS; Prozentangaben oberhalb der Balken geben den unbekanntem EOF-Anteil in der jeweiligen Probe an.

PFCA mit kürzeren Kettenlängen als  $C_4$  und längeren Kettenlängen als  $C_{12}$  waren nicht analysiert worden. Der Anteil unbekanntem Organofluor lag in diesen Proben meist zwischen etwa 40 % und 90 %. Beim ungeklärten Anteil könnte es sich um geringe, nicht miterfasste Anteile von kürzerkettigen (Perfluorpropionsäure ( $C_3$ ) und Trifluoressigsäure ( $C_2$ )) oder, vermutlich mengenmäßig bedeutenderen, längerkettigen ( $>C_{12}$ ) Carbonsäuren in Form ihrer jeweiligen Anionen sowie um sog. fluorierte Präkursoren und ihren Zwischenprodukten des Abbaus handeln. Als Präkursoren wurden in den meisten dieser Proben bereits 6:2 diPAP und 8:2 diPAP nachgewiesen. Bei diesen handelt es sich um zwei Homologe auf Basis der Polyfluoralkylphosphatester (PAP). Es ist davon auszugehen, dass neben diesen beiden Diestern auch weitere Diester sowie Mono- und Triester, für die es derzeit noch keine analytischen Standards gibt, in diesen Proben vorliegen und entsprechend ihrer individuellen Wiederfindung zum EOF beitragen.

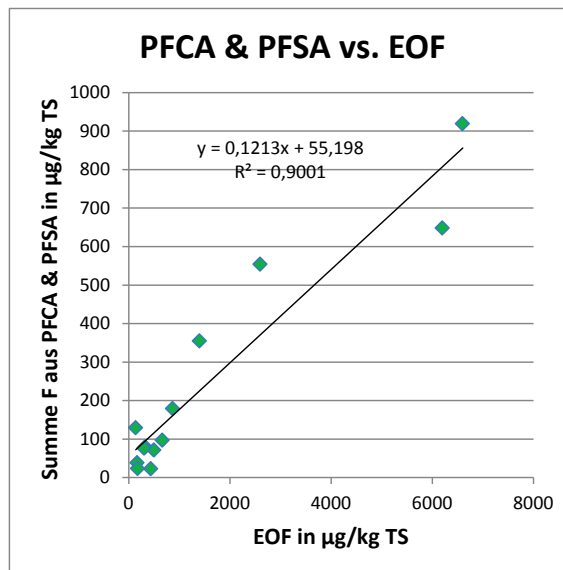
In den Proben aus dem Raum Baden-Baden/Rastatt wurden vereinzelt auch PFOS und FOSA, das Sulfonamid von PFOS, gefunden. Dies könnte ein Hinweis auf die Anwesenheit Sulfonamidoethanol-basierter Vorläuferverbindungen wie den diSAmPAP sein, bei deren Abbau diese Verbindungen neben einer Reihe von Zwischenprodukten entstehen können.

Auch in den vier Proben aus dem Raum Mannheim lagen EOF-Werte zwischen 230  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TS und 1100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TS vor, und es wurden überwiegend längerkettige ( $>C_7$ ) PFCA als bekannte Verbindungen nachgewiesen. Es waren auch dort vereinzelt Spuren von diPAP gefunden worden, allerdings traten bei der diPAP-Analytik in diesen Proben z. T. matrixbedingte Störungen auf, die eine höhere Bestimmungsgrenze ergaben, womit die dort möglicherweise vorliegenden geringen Konzentrationen nicht mehr gemessen werden konnten.

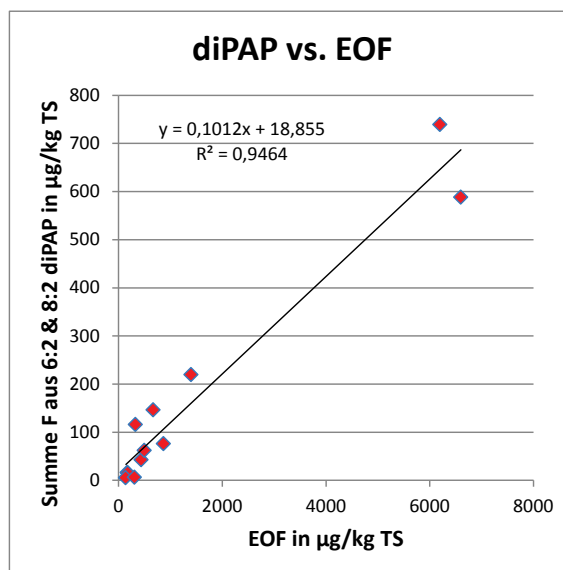
In den beiden untersuchten Papierschlammproben RPK 1S und RPK 24S wurden Werte von 900  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TS und 200  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TS ermittelt. Der hohe Wert von 900  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TS bei RPK 1S konnte nicht einmal anteilig auf bekannte Verbindungen zurückgeführt werden. Hier spielen offensichtlich andere fluorierte Verbindungen eine Rolle. In der Probe RPK 24S wurden PFCA von  $C_8$  bis  $C_{12}$  sowie PFOS meist mit Gehalten im zweistelligen  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TS-Bereich gefunden, die in der Summe knapp die Hälfte des EOF erklären können.

Die drei Proben aus Rammkernsondierungen einer Altablagerung zählten mit EOF-Gehalten von 7,1 mg/kg TS, 10 mg/kg TS und 15 mg/kg TS alle zu den hochbelasteten Proben. Der erklärbare Anteil des EOF rührt in diesen Proben überwiegend von 8:2 diPAP her (0,25 mg/kg TS, 1,9 mg/kg TS und 1,6 mg/kg TS). Daneben waren in allen drei Proben PFOA, PFOS und FOSA im zweistelligen  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TS-Bereich vorhanden.

Für die Bodenproben aus dem Raum Baden-Baden/Rastatt und aus dem Raum Mannheim wurden die Ergebnisse aller Proben, bei denen neben den EOF-Gehalten auch die Konzentrationen von PFCA und PFSA sowie von 6:2 diPAP und 8:2 diPAP über der jeweiligen Bestimmungsgrenze lagen, einer weitergehenden Auswertung bezüglich möglichen Zusammenhängen zwischen den EOF-Werten und dem Organofluor aus Einzelsubstanzbestimmungen unterzogen. Zusätzlich wurden auch die Werte der Probe mit dem EOF-Gehalt von 2600  $\mu\text{g}/\text{kg}$  berücksichtigt, für die allerdings keine diPAP-Bestimmung vorlag. Die Auswertung ergab mehrere Korrelationen (Abbildung 16 bis Abbildung 19).

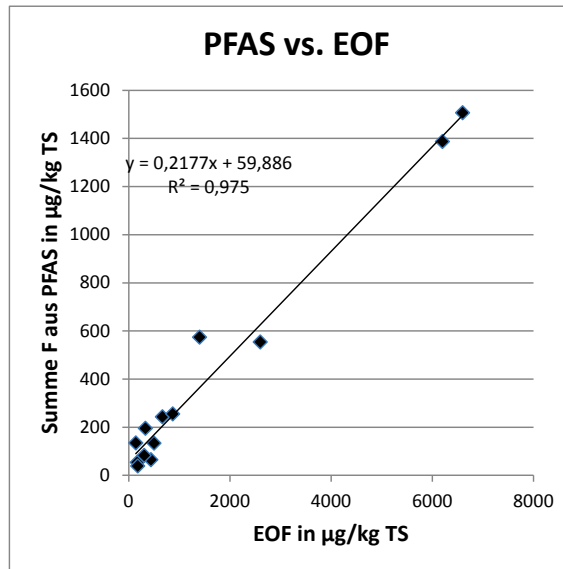


**Abbildung 16: Korrelation der Summe des Organofluors aus Perfluoralkancarbonsäuren (PFCA) und Perfluoralkansulfonsäuren (PFSA) mit dem EOF.**

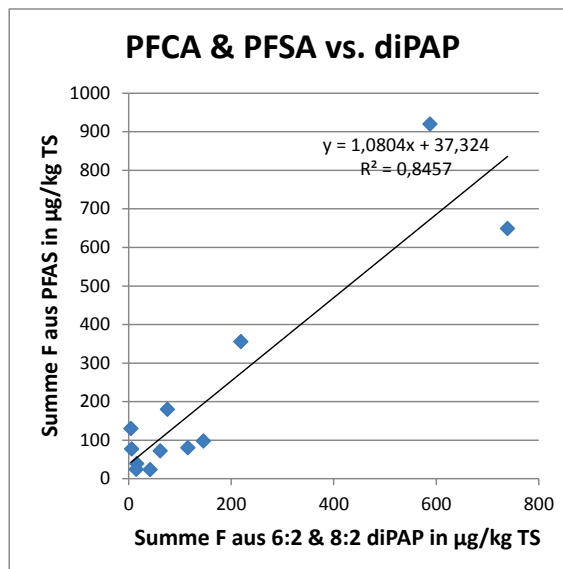


**Abbildung 17: Korrelation der Summe des Organofluors aus diPAP (unten) mit dem EOF.**

Sowohl die Auftragung der Summe des Organofluors aus PFCA und PFSA als auch des Organofluors aus diPAP gegen das EOF ergaben gute Korrelationen ( $R^2 = 0,90$  und  $0,95$ ). Dabei zeigten die Organofluorgehalte aus diPAP und aus der Summe der PFCA und PFSA teilweise komplementäre Höhen der Gehalte an. Dies sei am Beispiel der beiden am höchsten belasteten Proben verdeutlicht: Liegt der Wert des Organofluors aus PFCA und PFSA oberhalb der Ausgleichsgeraden (Abbildung 16), so liegt der entsprechende Wert des Organofluors aus diPAP unterhalb der Ausgleichsgerade (Abbildung 17) und umgekehrt. In manchen Fällen liegen die Datenpunkte nicht auf beiden Seiten der jeweiligen Ausgleichsgeraden, sondern in Abbildung 16 weiter von der Ausgleichsgeraden entfernt und in Abbildung 17 näher an der Ausgleichsgeraden.



**Abbildung 18: Korrelation der Summe des Organofluors aus allen bekannten PFAS mit dem EOF.**



**Abbildung 19: Korrelation der Summe des Organofluors aus PFCA und PFSA mit der Summe des Organofluors aus diPAP.**

Dieses komplementäre Verhalten der Fluorkonzentrationen aus der Summe der PFCA und PFSA und der diPAP weist darauf hin, dass es sich um Umwandlungsprozesse von diPAP und ggf. weiteren Vorläufersubstanzen, wie diSAmPAP zu den PFCA und PFOS als Abbauprodukte handelt. Folglich ergibt die Auftragung der Summe der Organofluorgehalte aller bekannter PFAS gegen das EOF (Abbildung 18) eine noch bessere Korrelation ( $R = 0,98$ ) als wenn nur die Organofluorgehalte aus den Vorläuferverbindungen oder den Abbauprodukten mit dem EOF verglichen werden. Die begrenzte Probenanzahl bedingt, dass insbesondere im mittleren Bereich

der gemessenen EOF-Werte zwischen etwa 2000 µg/kg und 6000 µg/kg keine Datenpunkte vorhanden sind (für den EOF-Wert bei 2600 µg/kg liegt keine Messung der diPAP vor), um die gefundene Korrelation des EOF mit der Summe des Organofluors aus Einzelsubstanzen weiter zu bestätigen. Insgesamt ist die gefundene Korrelation bemerkenswert angesichts der Tatsache, dass bei der Auswertung neben EOF- und diPAP-Analysen (beides im TZW-Labor gemessen) PFCA- und PFSA-Messungen sowohl des TZW als auch zweier kommerzieller Labore eingeflossen sind.

## 5 Ausblick

Das vorliegende Projekt hat gezeigt, dass die Bestimmung des EOF wichtige Informationen über die Belastungssituation PFAS-kontaminierter Standorte liefern kann. Insbesondere erlaubt dieser Parameter, die Größenordnung des noch unbekanntes Organofluors abzuschätzen.

Da das EOF in den beispielhaft untersuchten Bodenproben aus den Standorten Baden-Baden/Rastatt und Mannheim mit der Summe des Organofluors aus bekannten PFAS korreliert, sollten zukünftig weitere Proben von belasteten Flächen aus diesen Gebieten untersucht werden, um die beobachtete Korrelation zu überprüfen.

Da zwischen dem EOF und der Summe des Organofluors aus bekannten Einzelverbindungen häufig eine große Erklärungslücke vorhanden ist, besteht dringender Forschungsbedarf zur weiteren Aufklärung dieses unbekanntes Anteils. Es wurde daher mit der Erweiterung der PAP-Einzelsubstanzanalytik inkl. diSAmPAP für Bodenproben im Rahmen eines Auftrags der LUBW begonnen. Ergebnisse werden bis Ende 2017 erwartet. Des Weiteren wurde ein Anschlussvorhaben im Förderprogramm BWplus unter Beteiligung mehrerer spezialisierter Arbeitsgruppen beantragt. Darin soll die PAP-Analytik auch auf Pflanzenmaterial übertragen werden. Daneben werden weitere Einzelsubstanzen (u. a. Abbauprodukte von Fluortelomerverbindungen) und Stoffklassen (Perfluorpolyether, Fluortelomeracrylate) sowie deren Verlagerungsverhalten vom Boden in die Pflanze und vom Boden ins Grundwasser adressiert. In diesem Zusammenhang soll versucht werden, die Bestimmungsgrenze des EOF (50 µg/kg TS) weiter zu erniedrigen und die EOF-Methodik auf Pflanzenmaterial anzuwenden.

## Literatur

- [1] Buck RC, Franklin J, Berger U, Conder JM, Cousins IT, Voogt P de, Jensen AA, Kannan K, Mabury SA, van Leeuwen, Stefan P J (2011) Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 7(4):513–541
- [2] Lange FT, Willach S (2014) Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor – ein weiterentwickelter Wasserqualitätsparameter zum Aufspüren von PFC-Hot Spots. *energie | wasser-praxis* (9):66–69.
- [3] Willach S, Brauch H-J, Lange FT (2016) Contribution of selected perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances to the adsorbable organically bound fluorine in German rivers and in a highly contaminated groundwater. *Chemosphere* 145:342–350.
- [4] Wagner A, Raue B, Brauch H-J, Worch E, Lange FT (2013) Determination of adsorbable organic fluorine from aqueous environmental samples by adsorption to polystyrene-divinylbenzene based activated carbon and combustion ion chromatography. *J. Chromatogr. A* 1295:82–89.
- [5] Liu C, Liu J (2016) Aerobic biotransformation of polyfluoroalkyl phosphate esters (PAPs) in soil. *Environ. Pollut.* 212:230–237.
- [6] Lee H, D'eon JC, Mabury SA (2010) Biodegradation of polyfluoroalkyl phosphates as a source of perfluorinated acids to the environment. *Environ. Sci. Technol.* 44(9):3305–3310.
- [7] Weiner B, Yeung, Leo W Y, Marchington EB, D'Agostino LA, Mabury SA (2013) Organic fluorine content in aqueous film forming foams (AFFFs) and biodegradation of the foam component 6: 2 fluorotelomermercaptoalkylamido sulfonate (6: 2 FTSAS). *Environ. Chem.* 10(6):486–493.
- [8] Deutsches Institut für Normung e.V (1997) DIN EN 1484:1997-08, Wasseranalytik - Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC); Deutsche Fassung EN 1484-1997, Beuth.
- [9] Deutsches Institut für Normung e.V (1984) DIN 38409-16:1984-06, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H); Bestimmung des Phenol-Index (H 16), Beuth.
- [10] Baena JR, Valcárcel M (2003) Total indices in analytical sciences. *TrAC Trends Anal. Chem.* 22(9):641–646.
- [11] Takayanagi T, Yamashita H, Motomizu S, Musijowski J, Trojanowicz M (2008) Preconcentration and decomposition of perfluorinated carboxylic acids on an activated charcoal cartridge with sodium biphenyl reagent and its determination at microg L(-1) level on the basis of flow injection-fluorimetric detection of fluoride ion. *Talanta* 74(5):1224–1230.
- [12] Musijowski J, Trojanowicz M, Szostek B, da Costa Lima, José Luis Fontes, Lapa R, Yamashita H, Takayanagi T, Motomizu S (2007) Flow-injection determination of total organic fluorine with off-line defluorination reaction on a solid sorbent bed. *Anal. Chim. Acta* 600(1-2):147–154.
- [13] Wang P, Wang T, Giesy JP, Lu Y (2013) Perfluorinated compounds in soils from Liaodong Bay with concentrated fluorine industry parks in China. *Chemosphere* 91(6):751–757.
- [14] Yeung, L W Y, Miyake Y, Wang Y, Taniyasu S, Yamashita N, Lam, Paul K. S. (2009) Total fluorine, extractable organic fluorine, perfluorooctane sulfonate and other related fluorochemicals in liver of Indo-Pacific humpback dolphins (*Sousa chinensis*) and finless porpoises (*Neophocaena phocaenoides*) from South China. *Environ. Pollut.* 157(1):17–23.



- [15] Tan B, Wang T, Wang P, Luo W, Lu Y, Romesh KY, Giesy JP (2014) Perfluoroalkyl substances in soils around the Nepali Koshi River: levels, distribution, and mass balance. *Environ. Sci. Pollut. Res. international* 21(15):9201–9211.
- [16] Codling G, Vogt A, Jones PD, Wang T, Wang P, Lu Y-L, Corcoran M, Bonina S, Li A, Sturchio NC, Rockne KJ, Ji K, Khim J-S, Naile JE, Giesy JP (2014) Historical trends of inorganic and organic fluorine in sediments of Lake Michigan. *Chemosphere* 114:203–209.
- [17] Loi, Eva I H, Yeung, Leo W Y, Taniyasu S, Lam, Paul K. S., Kannan K, Yamashita N (2011) Trophic magnification of poly- and perfluorinated compounds in a subtropical food web. *Environ. Sci. Technol.* 45(13):5506–5513.
- [18] Miyake Y, Yamashita N, So MK, Rostkowski P, Taniyasu S, Lam, Paul K. S., Kannan K (2007) Trace analysis of total fluorine in human blood using combustion ion chromatography for fluorine: a mass balance approach for the determination of known and unknown organofluorine compounds. *J. Chromatogr. A* 1154(1-2):214–221.
- [19] Dressler VL, Pozebon D, Flores ÉL, Paniz JN, Flores ÉM (2002) Potentiometric determination of fluoride in geological and biological samples following pyrohydrolytic decomposition. *Anal. Chim. Acta* 466(1):117–123.
- [20] Kissa E (1983) Determination of fluoride at low concentrations with the ion-selective electrode. *Anal. Chem.* 55(8):1445–1448.
- [21] Qin Z, McNee D, Gleisner H, Raab A, Kyeremeh K, Jaspars M, Krupp E, Deng H, Feldmann J (2012) Fluorine speciation analysis using reverse phase liquid chromatography coupled off-line to continuum source molecular absorption spectrometry (CS-MAS): identification and quantification of novel fluorinated organic compounds in environmental and biological samples. *Anal. Chem.* 84(14):6213–6219.
- [22] Yeung, Leo W Y, De Silva, Amila O, Loi, Eva I H, Marvin CH, Taniyasu S, Yamashita N, Mabury SA, Muir, Derek C G, Lam, Paul K. S. (2013) Perfluoroalkyl substances and extractable organic fluorine in surface sediments and cores from Lake Ontario. *Environ. Int.* 59:389–397.
- [23] Hansen KJ, Clemen LA, Ellefson ME, Johnson HO (2001) Compound-Specific, Quantitative Characterization of Organic Fluorochemicals in Biological Matrices. *Environ. Sci. Technol.* 35(4):766–770.
- [24] Yoo H, Washington JW, Jenkins TM, Laurence Libelo E (2009) Analysis of perfluorinated chemicals in sludge: method development and initial results. *J. Chromatogr. A* 1216(45):7831–7839.
- [25] Higgins CP, Field JA, Criddle CS, Luthy RG (2005) Quantitative Determination of Perfluorochemicals in Sediments and Domestic Sludge. *Environ. Sci. Technol.* 39(11):3946–3956.
- [26] D'eon JC, Crozier PW, Furdui VI, Reiner EJ, Libelo EL, Mabury SA (2009) Observation of a Commercial Fluorinated Material, the Polyfluoroalkyl Phosphoric Acid Diesters, in Human Sera, Wastewater Treatment Plant Sludge, and Paper Fibers. *Environ. Sci. Technol.* 43(12):4589–4594.
- [27] Deutsches Institut für Normung e.V (2011) DIN 38414-14:2011-08, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Schlamm und Sedimente (Gruppe S) - Teil 14: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Schlamm, Kompost und Boden - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) (S 14), Beuth.

- [28] Deutsches Institut für Normung e.V. (2009) DIN EN 15662:2009-02, Pflanzliche Lebensmittel - Bestimmung von Pestizidrückständen mit GC-MS und/oder LC-MS/MS nach Acetonitril-Extraktion/Verteilung und Reinigung mit dispersiver SPE - QuEChERS-Verfahren; Deutsche Fassung: EN 15662:2008, Beuth.
- [29] Bruzzoniti MC, Checchini L, De Carlo, Rosa Maria, Orlandini S, Rivoira L, Del Bubba M (2014) QuEChERS sample preparation for the determination of pesticides and other organic residues in environmental matrices: a critical review. *Anal. Bioanal. Chem.* 406(17):4089–4116.
- [30] Dreyer A, Thuens S, Kirchgeorg T, Radke M (2012) Ombrotrophic peat bogs are not suited as natural archives to investigate the historical atmospheric deposition of perfluoroalkyl substances. *Environ. Sci. Technol.* 46(14):7512–7519.
- [31] Scott BF, Mehran A (1998) Determination of haloacetic acids from aqueous samples collected from the Canadian environment using an in situ derivatization technique. *Water Qual. Res. J. Canada* 33(2):279–293.
- [32] Zhang S, Zhao T, Wang J, Qu X, Chen W, Han Y (2013) Determination of fluorine, chlorine and bromine in household products by means of oxygen bomb combustion and ion chromatography. *J. Chromatogr. Sci.* 51(1):65–69.
- [33] Peng B-X, Wu D-S, Lai J, Xiao H, Li P (2012) Simultaneous determination of halogens (F, Cl, Br, and I) in coal using pyrohydrolysis combined with ion chromatography. *Fuel* 94:629–631.
- [34] Peng B-X, Wu D-S (2013) Simultaneous rapid determination of halogens in clay using pyrohydrolysis combined with ion chromatography. *Chin. J. Anal. Chem.* 41(10):1499–1504.
- [35] Wang Q, Makishima A, Nakamura E (2010) Determination of fluorine and chlorine by pyrohydrolysis and ion chromatography: comparison with alkaline fusion digestion and ion chromatography. *Geostand. Geoanal. Res.* 34(2):175–183.
- [36] Balcone-Boissard H, Michel A, Villemant B (2009) Simultaneous determination of fluorine, chlorine, bromine and iodine in six geochemical reference materials using pyrohydrolysis, ion chromatography and inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Geostand. Geoanal. Res.* 33(4):477–485.
- [37] Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (2017) Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung - DüMV): Düngemittelverordnung vom 5. Dezember 2012 (BGBl. I S. 2482), die zuletzt durch Artikel 3 der Verordnung vom 26. Mai 2017 (BGBl. I S. 1305) geändert worden ist.

## Anhang

**Tabelle A3: Analytische Parameter der Verbrennungsanalyse (Combustion Ion Chromatography, CIC).**

|                            |  |
|----------------------------|--|
| <b>Verbrennung</b>         |  |
| Gerät                      | AQF-2100H, Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd. |
| Ofentemperatur             | 950-1000°C   |
| Trägergas Ar               | 150 mL/min   |
| Ar für Wasserzufuhr*       | 100 mL/min   |
| O <sub>2</sub>             | 300 mL/min   |
| Volumen Absorptionslösung  | 3,5 mL   |
| Aufgabemenge Probenextrakt | 50-500 µL  |
|                            |  |
| <b>Ionenchromatografie</b> |  |
| Gerät                      | ICS-2100   |
| Detektor                   | Leitfähigkeitsdetektor                             |
| Vorsäule                   | Ionpac AG20 (2 x 50 mm)                            |
| Säule                      | Ionpac AS20 (2 x 250 mm)                           |
| Mobile Phase               | KOH-Eluent   |
|                            | 1 mM (1 min)                                       |
|                            | → 1 mM (0,1 min)                                   |
|                            | → 2 mM (0,2-1,0 min)                               |
|                            | → 5 mM (10-14 min)                                 |
|                            | → 50 mM (14,5-17,5 min)                            |
|                            | → 1 mM (18-30 min)                                 |
| Flussrate                  | 0,25 mL/min  |
| Säulenofentemperatur       | 30 °C  |
| Injektionsvolumen          | 100 µL   |

\* Reinstwasser (1 mL/min) wird mit Ar-Gas in den Ofen eingeführt, um die quantitative Erzeugung von Fluorwasserstoff sicherzustellen.

**Tabelle A4: Verbrennungsprogramm zur Verbrennung von Methanol und Acetonitril.**

| Position<br>in mm | Wartezeit<br>in s | Vorschubgeschwindigkeit<br>in mm/s |
|-------------------|-------------------|------------------------------------|
| 65                | 30                | 10                                 |
| 100               | 60                | 0,5                                |
| 130               | 60                | 0,5                                |
| 150               | 60                | 0,5                                |
| End               | 250               | 10                                 |
| Cool              | 60                | 20                                 |
| Home              | 120               | 20                                 |

Gesamte Verbrennungszeit (Combustion Time, Summe von Anfahr- und Wartezeiten): 648 s

**Tabelle A5: Verbrennungsprogramm zur Verbrennung von Isopropanol und Aceton.**

| Position<br>in mm | Wartezeit<br>in s | Vorschubgeschwindigkeit<br>in mm/s |
|-------------------|-------------------|------------------------------------|
| 50                | 60                | 10                                 |
| 65                | 60                | 10                                 |
| 100               | 60                | 0,2                                |
| 130               | 60                | 0,2                                |
| 150               | 60                | 0,2                                |
| End               | 250               | 10                                 |
| Cool              | 60                | 20                                 |
| Home              | 120               | 20                                 |

Gesamte Verbrennungszeit (Combustion Time, Summe von Anfahr- und Wartezeiten): 993 s

**Tabelle A6: PFAS-Konzentrationen (in µg/kg TS) in den untersuchten Feststoffproben.**

| Messstelle          |     | BAD 1_L1<br>(Steinbach), 0-<br>30 cm | Rfp 1, BAD 1<br>Steinbach | BAD2_E1<br>0,0 - 0,3 m | Rfp 2, BAD 4<br>Haueneber-<br>stein | Bad 4 - F1 | BAD G1<br>Sandweier   | Sandweier<br>0-30 cm | Rfp 3, BAD 3<br>Sandweier |
|---------------------|-----|--------------------------------------|---------------------------|------------------------|-------------------------------------|------------|-----------------------|----------------------|---------------------------|
| Probenahmedatum     |     | 11.08.2015                           | 05.04.2016                | 28.11.2016             | 05.04.2016                          | 03.04.2014 | 17.06.2014            | 09.06.2016           | 05.04.2016                |
| Proben-Nr.          |     | UET-15-<br>0074092-01                | UET-16-<br>0042070-01     | 2016018210             | UET-16-<br>0042070-02               | 11413277   | UET-14-<br>0061143-07 | 11413096             | UET-16-<br>0042070-03     |
| Verbindung*         | % F |                                      |                           |                        |                                     |            |                       |                      |                           |
| 6:2 diPAP           | 63  | 170                                  | 58                        | < 5                    | < 5                                 | <5         | 25                    | 13                   | 18                        |
| 8:2 diPAP           | 65  | 970                                  | 280                       | 17                     | 24                                  | <5         | 200                   | 52                   | 160                       |
| PFBA                | 62  | 16                                   | 7                         | < 5                    | < 5                                 | < 1        | < 5                   | < 1                  | < 5                       |
| PFPeA               | 65  | 51                                   | 15                        | < 5                    | < 5                                 | < 1        | < 5                   | < 1                  | < 5                       |
| PFHxA               | 67  | 40                                   | 16                        | < 5                    | < 5                                 | < 1        | < 5                   | < 1                  | < 5                       |
| PFHpA               | 68  | 26                                   | 12                        | < 5                    | < 5                                 | < 1        | < 5                   | < 1                  | < 5                       |
| PFOA                | 69  | 138                                  | 44                        | 9                      | 9                                   | < 1        | 8                     | < 1                  | 17                        |
| PFNA                | 70  | 67                                   | 20                        | < 5                    | 6                                   | < 1        | 11                    | 3                    | 13                        |
| PFDA                | 70  | 360                                  | 120                       | 52                     | 31                                  | 2          | 78                    | 15                   | 56                        |
| PFUnA               | 71  | 83                                   | 19                        | 10                     | < 5                                 | < 1        | 18                    | 2                    | 8                         |
| PFDoA               | 71  | 134                                  | 35                        | 25                     | 9                                   | < 1        | 23                    | 5                    | 13                        |
| PFBS                | 57  | < 5                                  | < 5                       | < 5                    | < 5                                 | < 1        | < 5                   | < 1                  | < 5                       |
| PFHxS               | 62  | < 5                                  | < 5                       | < 5                    | < 5                                 | < 1        | < 5                   | < 1                  | < 5                       |
| PFHpS               | 63  | n.b.                                 | < 5                       | < 5                    | < 5                                 | < 1        | n.b.                  | < 1                  | < 5                       |
| PFOS                | 65  | 9                                    | 190                       | 620                    | < 5                                 | < 1        | < 5                   | 7                    | < 5                       |
| FOSA                | 65  | < 5                                  | 51                        | 240                    | < 5                                 | n.b.       | < 5                   | n.b.                 | < 5                       |
| H4PFUnA (8:3 Säure) | 66  | 10                                   | < 5                       | < 5                    | < 5                                 | n.b.       | n.b.                  | n.b.                 | 7                         |
| H4PFOS (6:2 FTSA)   | 58  | < 5                                  | < 5                       | < 5                    | < 5                                 | < 1        | n.b.                  | 2                    | < 5                       |

\* Es sind nur Verbindungen aufgeführt, die mindestens einmal positiv detektiert wurden.

Tabelle A6 (Forts.): PFAS-Konzentrationen (in µg/kg TS) in den untersuchten Feststoffproben.

| Messstelle          |     | HJ-B11     | Schif 9,<br>0-30 cm   | Schif 25,<br>0-30 cm  | Schif 25,<br>30-60 cm | Vim,<br>3-30 cm       | KU 3       | Sto 1+7+8                                   | Förchenwörth<br>1, FÖW1-<br>01-30 |
|---------------------|-----|------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------|---|-----------------------------------|
| Probenahmedatum     |     | 10.08.2016 | 11.04.2016            | 11.04.2016            | 11.04.2016            | 28.11.2014            | 02.04.2014 | Sto 1: 06.08.2014<br>Sto 7+8:<br>28.11.2014 | 31.01.2017                        |
| Proben-Nr.          |     | 2016011196 | UET-16-<br>0036667-15 | UET-16-<br>0036667-45 | UET-16-<br>0036667-46 | UET-14-<br>0117091-05 | 11413334   | 114113179                                   | 2017002616                        |
| Verbindung*         | % F |            |                       |                       |                       |                       |            |   |                                   |
| 6:2 diPAP           | 63  | n.b.       | < 5                   | 19                    | < 5                   | 210                   | < 5        | <5  | 11                                |
| 8:2 diPAP           | 65  | n.b.       | < 5                   | 98                    | < 5                   | 700                   | 23         | 7   | 84                                |
| PFBA                | 62  | 1          | < 5                   | < 5                   | < 5                   | 6                     | < 1        | < 1   | 2                                 |
| PFPeA               | 65  | 2          | < 5                   | < 5                   | < 5                   | 17                    | 2          | 1   | 5                                 |
| PFHxA               | 67  | 3          | < 5                   | < 5                   | < 5                   | 13                    | < 1        | 2   | 4                                 |
| PFHpA               | 68  | 3          | < 5                   | < 5                   | < 5                   | 15                    | < 1        | 1   | 4                                 |
| PFOA                | 69  | 18         | 7                     | 16                    | < 5                   | 61                    | 4          | 12  | 29                                |
| PFNA                | 70  | 13         | 6                     | 22                    | 14                    | 43                    | 2          | 9   | 7                                 |
| PFDA                | 70  | 220        | 34                    | 163                   | 57                    | 303                   | 18         | 115   | 34                                |
| PFUnA               | 71  | 54         | < 5                   | 20                    | < 5                   | 102                   | 2          | 14  | 4                                 |
| PFDoA               | 71  | 79         | 8                     | 34                    | < 5                   | 381                   | 5          | 31  | 10                                |
| PFBS                | 57  | < 1        | < 5                   | < 5                   | < 5                   | < 5                   | < 1        | < 1   | < 1                               |
| PFHxS               | 62  | < 1        | < 5                   | < 5                   | < 5                   | < 5                   | < 1        | < 1   | < 1                               |
| PFHpS               | 63  | < 1        | < 5                   | < 5                   | < 5                   | n.b.                  | < 1        | < 1   | < 1                               |
| PFOS                | 65  | 370        | < 5                   | < 5                   | < 5                   | 354                   | 1          | < 1   | 5                                 |
| FOSA                | 65  | 67         | < 5                   | < 5                   | < 5                   | 44                    | n.b.       | n.b.  | < 1                               |
| H4PFUnA (8:3 Säure) | 66  | < 1        | < 5                   | < 5                   | < 5                   | n.b.                  | n.b.       | n.b.  | < 1                               |
| H4PFOS (6:2 FTSA)   | 58  | < 1        | < 5                   | < 5                   | < 5                   | n.b.                  | < 1        | < 1   | < 1                               |

\* Es sind nur Verbindungen aufgeführt, die mindestens einmal positiv detektiert wurden.

**Tabelle A6 (Forts.): PFAS-Konzentrationen (in µg/kg TS) in den untersuchten Feststoffproben.**

| Messstelle          |     | Nachtweide,<br>NAW-01-30 | Hinter<br>Friedhof,<br>F-02-30 | Sallweiden,<br>SAW-01-30 | MP RKS 2,<br>1,0-9,5 m | MP RKS 3,<br>1,0-4,0 m | MP RKS 4,<br>1,8-4,0 m | RPK 1 S    | RPK 24 S   |
|---------------------|-----|--------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------|------------|
| Probenahmedatum     |     | 31.01.2017               | 31.01.2017                     | 31.01.2017               | 30.11.2016             | 30.11.2016             | 30.11.2016             | 16.11.2016 | 17.11.2016 |
| Proben-Nr.          |     | 2017002617               | 2017002618                     | 2017002619               | 2017002611             | 2017002612             | 2017002613             | 2017002614 | 2017002615 |
| Verbindung*         | % F |                          |                                |                          |                        |                        |                        |            |            |
| 6:2 diPAP           | 63  | < 25                     | < 25                           | < 25                     | 32                     | 41                     | 33                     | < 25       | < 25       |
| 8:2 diPAP           | 65  | < 25                     | 9                              | < 25                     | 390                    | 2900                   | 2500                   | < 25       | < 5        |
| PFBA                | 62  | 2                        | < 1                            | 2                        | < 1                    | < 1                    | < 1                    | < 1        | < 1        |
| PFPeA               | 65  | 4                        | < 1                            | 4                        | < 1                    | < 1                    | < 1                    | < 1        | < 1        |
| PFHxA               | 67  | 3                        | < 1                            | 2                        | < 1                    | 2                      | 2                      | < 1        | < 1        |
| PFHpA               | 68  | 7                        | 2                              | 3                        | 3                      | 8                      | 7                      | < 1        | < 1        |
| PFOA                | 69  | 45                       | 21                             | 14                       | 21                     | 64                     | 95                     | < 1        | 4          |
| PFNA                | 70  | 28                       | 13                             | 3                        | < 1                    | 3                      | 7                      | < 1        | 14         |
| PFDA                | 70  | 58                       | 40                             | 16                       | < 1                    | 4                      | 12                     | 1          | 34         |
| PFUnA               | 71  | 16                       | 7                              | 2                        | < 1                    | 1                      | 4                      | < 1        | 35         |
| PFDoA               | 71  | 25                       | 16                             | 5                        | < 1                    | < 1                    | 1                      | < 1        | 49         |
| PFBS                | 57  | < 1                      | < 1                            | < 1                      | < 1                    | < 1                    | < 1                    | < 1        | < 1        |
| PFHxS               | 62  | < 1                      | < 1                            | < 1                      | < 1                    | < 1                    | < 1                    | < 1        | < 1        |
| PFHpS               | 63  | < 1                      | < 1                            | < 1                      | < 1                    | < 1                    | < 1                    | < 1        | < 1        |
| PFOS                | 65  | 11                       | 11                             | 2                        | 38                     | 42                     | 61                     | 4          | 15         |
| FOSA                | 65  | < 1                      | < 1                            | < 1                      | 36                     | 73                     | 43                     | < 1        | < 1        |
| H4PFUnA (8:3 Säure) | 66  | 2                        | < 1                            | < 1                      | < 1                    | < 1                    | < 1                    | < 1        | < 1        |
| H4PFOS (6:2 FTSA)   | 58  | < 1                      | < 1                            | < 1                      | < 1                    | < 1                    | < 1                    | < 1        | < 1        |

\* Es sind nur Verbindungen aufgeführt, die mindestens einmal positiv detektiert wurden.

**Tabelle A6 (Forts.): PFAS-Konzentrationen (in µg/kg TS) in den untersuchten Feststoffproben.**

| Messstelle          |     | Hü 1, Fasern | Fertig-<br>kompost,<br>0-20 mm | Frisch-<br>kompost,<br>ungesiebt | Fertig-<br>kompost,<br>0-10 mm | Pflanzenerde,<br>(50% Oberb.+<br>50% Kompost) | Fl. 4172 (1) |
|---------------------|-----|--------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|---|--------------|
| Probenahmedatum     |     | 28.08.2015   | 12.12.2016                     | 12.12.2016                       | 12.12.2016                     | 12.12.2016                                    | 03.08.2016   |
| Proben-Nr.          |     | 201511531    | 2017002620                     | 2017002621                       | 2017002622                     | 2017002623                                    | 2016010455   |
| Verbindung*         | % F |              |                                |                                  |                                |   |              |
| 6:2 diPAP           | 63  | 65           | < 5                            | < 5                              | < 5                            | < 5   | < 5          |
| 8:2 diPAP           | 65  | 330          | < 5                            | < 5                              | < 5                            | < 5   | < 5          |
| PFBA                | 62  | 1            | < 1                            | < 1                              | < 1                            | < 1   | 6            |
| PFPeA               | 65  | 4            | < 1                            | < 1                              | < 1                            | < 1   | 14           |
| PFHxA               | 67  | 5            | < 1                            | < 1                              | 1                              | < 1   | 47           |
| PFHpA               | 68  | 3            | < 1                            | < 1                              | < 1                            | < 1   | 8            |
| PFOA                | 69  | 12           | < 1                            | 1                                | 1                              | < 1   | 13           |
| PFNA                | 70  | 6            | < 1                            | < 1                              | < 1                            | < 1   | 6            |
| PFDA                | 70  | 140          | < 1                            | < 1                              | < 1                            | < 1   | 11           |
| PFUnA               | 71  | 46           | < 1                            | < 1                              | < 1                            | < 1   | 4            |
| PFDoA               | 71  | 120          | < 1                            | < 1                              | < 1                            | < 1   | 3            |
| PFBS                | 57  | < 1          | < 1                            | < 1                              | < 1                            | < 1   | < 1          |
| PFHxS               | 62  | < 1          | < 1                            | < 1                              | < 1                            | < 1   | 35           |
| PFHpS               | 63  | < 1          | < 1                            | < 1                              | < 1                            | < 1   | 6            |
| PFOS                | 65  | 34           | 1                              | 1                                | 1                              | 1   | 220          |
| FOSA                | 65  | 11           | < 1                            | < 1                              | < 1                            | < 1   | 2            |
| H4PFUnA (8:3 Säure) | 66  | < 1          | < 1                            | < 1                              | < 1                            | < 1   | < 1          |
| H4PFOS (6:2 FTSA)   | 58  | < 1          | < 1                            | < 1                              | < 1                            | < 1   | 2900         |

\* Es sind nur Verbindungen aufgeführt, die mindestens einmal positiv detektiert wurden.



**Tabelle A7: EOF und Organofluor-Konzentrationen aus den bekannten PFAS (in µg/kg TS) in den untersuchten Feststoffproben.**

| Messstelle          |     | BAD 1_L1<br>(Steinbach),<br>0-30 cm | Rfp 1, BAD 1<br>Steinbach | BAD2_E1<br>0,0 - 0,3 m | Rfp 2, BAD 4<br>Haueneber-<br>stein | Bad 4 - F1    | BAD G1<br>Sandweier   | Sandweier<br>0-30 cm | Rfp 3, BAD 3<br>Sandweier |
|---------------------|-----|-------------------------------------|---------------------------|------------------------|-------------------------------------|---------------|-----------------------|----------------------|---------------------------|
| Probenahmedatum     |     | 11.08.2015                          | 05.04.2016                | 28.11.2016             | 05.04.2016                          | 03.04.2014    | 17.06.2014            | 09.06.2016           | 05.04.2016                |
| Proben-Nr.          |     | UET-15-<br>0074092-01               | UET-16-<br>0042070-01     | 2016018210             | UET-16-<br>0042070-02               | 11413277      | UET-14-<br>0061143-07 | 11413096             | UET-16-<br>0042070-03     |
| Verbindung*         | % F |                                     |                           |                        |                                     |               |                       |                      |                           |
| 6:2 diPAP           | 63  | 106                                 | 36                        |                        |                                     |               | 16                    | 8                    | 11                        |
| 8:2 diPAP           | 65  | 633                                 | 183                       | 11                     | 16                                  |               | 130                   | 34                   | 104                       |
| PFBA                | 62  | 10                                  | 5                         |                        |                                     |               |                       |                      |                           |
| PFPeA               | 65  | 33                                  | 9                         |                        |                                     |               |                       |                      |                           |
| PFHxA               | 67  | 27                                  | 10                        |                        |                                     |               |                       |                      |                           |
| PFHpA               | 68  | 18                                  | 8                         |                        |                                     |               |                       |                      |                           |
| PFOA                | 69  | 95                                  | 30                        | 6                      | 6                                   |               | 6                     |                      | 12                        |
| PFNA                | 70  | 47                                  | 14                        |                        | 4                                   |               | 7                     | 2                    | 9                         |
| PFDA                | 70  | 253                                 | 84                        | 37                     | 22                                  | 2             | 54                    | 11                   | 39                        |
| PFUnA               | 71  | 59                                  | 13                        | 7                      |                                     |               | 13                    | 1                    | 5                         |
| PFDoA               | 71  | 95                                  | 25                        | 18                     | 7                                   |               | 16                    | 4                    | 9                         |
| PFBS                | 57  |                                     |                           |                        |                                     |               |                       |                      |                           |
| PFHxS               | 62  |                                     |                           |                        |                                     |               |                       |                      |                           |
| PFHpS               | 63  | n.b.                                |                           |                        |                                     |               | n.b.                  |                      |                           |
| PFOS                | 65  | 6                                   | 123                       | 400                    |                                     |               |                       | 4                    |                           |
| FOSA                | 65  |                                     | 33                        | 156                    |                                     | n.b.          |                       | n.b.                 |                           |
| H4PFUnA (8:3 Säure) | 66  | 7                                   |                           |                        |                                     | n.b.          | n.b.                  | n.b.                 | 5                         |
| H4PFOS (6:2 FTSA)   | 58  |                                     |                           |                        |                                     |               | n.b.                  | 1                    |                           |
| Σ F aus PFAS        |     | <b>1387</b>                         | <b>574</b>                | <b>634</b>             | <b>54</b>                           | <b>2</b>      | <b>243</b>            | <b>65</b>            | <b>195</b>                |
| EOF                 |     | <b>6200</b>                         | <b>1400</b>               | <b>1200</b>            | <b>170</b>                          | <b>&lt;50</b> | <b>670</b>            | <b>440</b>           | <b>330</b>                |
| EOF unbekannt in %  |     | <b>78</b>                           | <b>59</b>                 | <b>47</b>              | <b>68</b>                           | <b>-</b>      | <b>64</b>             | <b>85</b>            | <b>41</b>                 |

\* Es sind nur Verbindungen aufgeführt, die mindestens einmal positiv detektiert wurden.

**Tabelle A7 (Forts.): EOF und Organofluor-Konzentrationen aus den bekannten PFAS (in µg/kg TS) in den untersuchten Feststoffproben.**

| Messstelle          |     | HJ-B11      | Schif 9,<br>0-30 cm   | Schif 25,<br>0-30 cm  | Schif 25,<br>30-60 cm | Vim,<br>3-30 cm       | KU 3       | Sto 1+7+8                                   | Förchenwörth<br>1, FÖW1-<br>01-30 |
|---------------------|-----|-------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------|---|-----------------------------------|
| Probenahmedatum     |     | 10.08.2016  | 11.04.2016            | 11.04.2016            | 11.04.2016            | 28.11.2014            | 02.04.2014 | Sto 1: 06.08.2014<br>Sto 7+8:<br>28.11.2014 | 31.01.2017                        |
| Proben-Nr.          |     | 2016011196  | UET-16-<br>0036667-15 | UET-16-<br>0036667-45 | UET-16-<br>0036667-46 | UET-14-<br>0117091-05 | 11413334   | 114113179                                   | 2017002616                        |
| Verbindung*         | % F |             |                       |                       |                       |                       |            |   |                                   |
| 6:2 diPAP           | 63  |             |                       | 12                    |                       | 131                   |            |   | 7                                 |
| 8:2 diPAP           | 65  |             |                       | 64                    |                       | 457                   | 15         | 5   | 55                                |
| PFBA                | 62  | 1           |                       |                       |                       | 4                     |            |   | 1                                 |
| PFPeA               | 65  | 1           |                       |                       |                       | 11                    | 1          | 1   | 3                                 |
| PFHxA               | 67  | 2           |                       |                       |                       | 9                     |            | 1   | 3                                 |
| PFHpA               | 68  | 2           |                       |                       |                       | 10                    |            | 1   | 3                                 |
| PFOA                | 69  | 12          | 5                     | 11                    |                       | 42                    | 2          | 8   | 20                                |
| PFNA                | 70  | 9           | 4                     | 15                    | 10                    | 30                    | 2          | 6   | 5                                 |
| PFDA                | 70  | 154         | 24                    | 114                   | 40                    | 213                   | 12         | 81  | 24                                |
| PFUnA               | 71  | 38          |                       | 14                    |                       | 72                    | 1          | 10  | 3                                 |
| PFDoA               | 71  | 56          | 6                     | 24                    |                       | 271                   | 3          | 22  | 7                                 |
| PFBS                | 57  |             |                       |                       |                       |                       |            |   |                                   |
| PFHxS               | 62  |             |                       |                       |                       |                       |            |   |                                   |
| PFHpS               | 63  |             |                       |                       |                       | n.b.                  |            |   |                                   |
| PFOS                | 65  | 239         |                       |                       |                       | 229                   | 1          |   | 3                                 |
| FOSA                | 65  | 43          |                       |                       |                       | 29                    | n.b.       | n.b.  |                                   |
| H4PFUnA (8:3 Säure) | 66  |             |                       |                       |                       | n.b.                  | n.b.       | n.b.  |                                   |
| H4PFOS (6:2 FTSA)   | 58  |             |                       |                       |                       | n.b.                  |            |   |                                   |
| Σ F aus PFAS        |     | <b>559</b>  | <b>39</b>             | <b>255</b>            | <b>50</b>             | <b>1507</b>           | <b>38</b>  | <b>134</b>                                  | <b>133</b>                        |
| EOF                 |     | <b>2600</b> | <b>&lt;50</b>         | <b>870</b>            | <b>50</b>             | <b>6600</b>           | <b>180</b> | <b>140</b>                                  | <b>500</b>                        |
| EOF unbekannt in %  |     | <b>78</b>   | <b>-</b>              | <b>71</b>             | <b>0</b>              | <b>77</b>             | <b>79</b>  | <b>4</b>                                    | <b>73</b>                         |

\* Es sind nur Verbindungen aufgeführt, die mindestens einmal positiv detektiert wurden.

**Tabelle A7 (Forts.): EOF und Organofluor-Konzentrationen aus den bekannten PFAS (in µg/kg TS) in den untersuchten Feststoffproben.**

| Messstelle          |     | Nachtweide,<br>NAW-01-30 | Hinter<br>Friedhof,<br>HF-02-30 | Sallweiden,<br>SAW-01-30 | MP RKS 2,<br>1,0-9,5 m | MP RKS 3,<br>1,0-4,0 m | MP RKS 4,<br>1,8-4,0 m | RPK 1 S    | RPK 24 S   |
|---------------------|-----|--------------------------|---------------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------|------------|
| Probenahmedatum     |     | 31.01.2017               | 31.01.2017                      | 31.01.2017               | 30.11.2016             | 30.11.2016             | 30.11.2016             | 16.11.2016 | 17.11.2016 |
| Proben-Nr.          |     | 2017002617               | 2017002618                      | 2017002619               | 2017002611             | 2017002612             | 2017002613             | 2017002614 | 2017002615 |
| Verbindung*         | % F |                          |                                 |                          |                        |                        |                        |            |            |
| 6:2 diPAP           | 63  |                          |                                 |                          | 20                     | 26                     | 21                     |            |            |
| 8:2 diPAP           | 65  |                          | 6                               |                          | 254                    | 1892                   | 1631                   |            |            |
| PFBA                | 62  | 1                        |                                 | 1                        |                        |                        |                        |            |            |
| PFPeA               | 65  | 3                        |                                 | 3                        |                        |                        |                        |            |            |
| PFHxA               | 67  | 2                        |                                 | 1                        |                        | 1                      | 1                      |            |            |
| PFHpA               | 68  | 5                        | 1                               | 2                        | 2                      | 5                      | 5                      |            |            |
| PFOA                | 69  | 31                       | 14                              | 10                       | 14                     | 44                     | 65                     |            | 3          |
| PFNA                | 70  | 19                       | 9                               | 2                        |                        | 2                      | 5                      |            | 10         |
| PFDA                | 70  | 41                       | 28                              | 11                       |                        | 3                      | 8                      | 1          | 24         |
| PFUnA               | 71  | 11                       | 5                               | 1                        |                        | 1                      | 3                      |            | 25         |
| PFDoA               | 71  | 18                       | 11                              | 4                        |                        |                        | 1                      |            | 35         |
| PFBS                | 57  |                          |                                 |                          |                        |                        |                        |            |            |
| PFHxS               | 62  |                          |                                 |                          |                        |                        |                        |            |            |
| PFHpS               | 63  |                          |                                 |                          |                        |                        |                        |            |            |
| PFOS                | 65  | 7                        | 7                               | 1                        | 25                     | 27                     | 39                     | 3          | 10         |
| FOSA                | 65  |                          |                                 |                          | 23                     | 47                     | 28                     |            |            |
| H4PFUnA (8:3 Säure) | 66  |                          |                                 |                          |                        |                        |                        |            |            |
| H4PFOS (6:2 FTSA)   | 58  |                          |                                 |                          |                        |                        |                        |            |            |
| Σ F aus PFAS        |     | 139                      | 82                              | 36                       | 339                    | 2048                   | 1807                   | 3          | 106        |
| EOF                 |     | 1100                     | 310                             | 230                      | 7100                   | 15000                  | 10000                  | 900        | 200        |
| EOF unbekannt in %  |     | 87                       | 73                              | 84                       | 95                     | 86                     | 82                     | 100        | 47         |


\* Es sind nur Verbindungen aufgeführt, die mindestens einmal positiv detektiert wurden.

**Tabelle A7 (Forts.): EOF und Organofluor-Konzentrationen aus den bekannten PFAS (in µg/kg TS) in den untersuchten Feststoffproben.**

| Messstelle          |     | Hü 1, Fasern | Fertig-<br>kompost,<br>0-20 mm | Frisch-<br>kompost,<br>ungesiebt | Fertig-<br>kompost,<br>0-10 mm | Pflanzenerde,<br>(50% Oberb.+<br>50% Kompost) | Fl. 4172 (1) |
|---------------------|-----|--------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|---|--------------|
| Probenahmedatum     |     | 28.08.2015   | 12.12.2016                     | 12.12.2016                       | 12.12.2016                     | 12.12.2016                                    | 03.08.2016   |
| Proben-Nr.          |     | 201511531    | 2017002620                     | 2017002621                       | 2017002622                     | 2017002623                                    | 2016010455   |
| Verbindung*         | % F |              |                                |                                  |                                |   |              |
| 6:2 diPAP           | 63  | 41           |                                |                                  |                                |   |              |
| 8:2 diPAP           | 65  | 215          |                                |                                  |                                |   |              |
| PFBA                | 62  | 1            |                                |                                  |                                |   | 4            |
| PFPeA               | 65  | 3            |                                |                                  |                                |   | 9            |
| PFHxA               | 67  | 3            |                                |                                  | 1                              |   | 31           |
| PFHpA               | 68  | 2            |                                |                                  |                                |   | 5            |
| PFOA                | 69  | 8            |                                | 1                                | 1                              |   | 9            |
| PFNA                | 70  | 4            |                                |                                  |                                |   | 4            |
| PFDA                | 70  | 98           |                                |                                  |                                |   | 8            |
| PFUnA               | 71  | 33           |                                |                                  |                                |   | 3            |
| PFDoA               | 71  | 85           |                                |                                  |                                |   | 2            |
| PFBS                | 57  |              |                                |                                  |                                |   |              |
| PFHxS               | 62  |              |                                |                                  |                                |   | 22           |
| PFHpS               | 63  |              |                                |                                  |                                |   | 4            |
| PFOS                | 65  | 22           | 1                              | 1                                | 1                              | 1   | 142          |
| FOSA                | 65  | 7            |                                |                                  |                                |   | 1            |
| H4PFUnA (8:3 Säure) | 66  |              |                                |                                  |                                |   |              |
| H4PFOS (6:2 FTSA)   | 58  |              |                                |                                  |                                |   | 1673         |
| Σ F aus PFAS        |     | 522          | 1                              | 1                                | 3                              | 1   | 1917         |
| EOF                 |     | 850          | <50                            | <50                              | <50                            | <50   | 66000        |
| EOF unbekannt in %  |     | 39           | -                              | -                                | -                              | -   | 97           |

\* Es sind nur Verbindungen aufgeführt, die mindestens einmal positiv detektiert wurden.

## Sicherheitsdatenblatt von Zonyl®-RP paper fluoridizer.

|   |         |  |                          |                   |
|---|---------|--|--------------------------|-------------------|
| SICHERHEITSDATENBLATT nach EG-Richtlinie 2001/58/EG   |         |   |                          |                   |
| <b>ZONYL® RP paper fluoridizer</b>  |         |  |                          |                   |
| Version 2.3<br>Überarbeitet am 13.11.2005   |         | Ref. 130000000117  |                          |                   |
| Dieses SDB entspricht den Richtlinien und gesetzlichen Anforderungen Deutschlands und entspricht nicht unbedingt den Anforderungen anderer Länder.  |         |  |                          |                   |
| <b>1. STOFF-/ZUBEREITUNGS- UND FIRMENBEZEICHNUNG</b>  |         |  |                          |                   |
| <b>Produktinformation</b>   |         |  |                          |                   |
| Produktname   | :       | ZONYL® RP paper fluoridizer  |                          |                   |
| Verwendung des Stoffs/der Zubereitung   | :       | Papierausrüstung zur Fluorierung   |                          |                   |
| Firma   | :       | Du Pont de Nemours (Belgium) BVBA<br>DuPont Chemical Solutions Enterprise<br>Ketenislaan 1, Haven 1548<br>B-9130 Kalle<br>Belgien  |                          |                   |
| Telefon   | :       | +32-3-730.2211   |                          |                   |
| Telefax   | :       | +32-3-730.2390   |                          |                   |
| Notrufnummer  | :       | +49-(0)202-529.6655  |                          |                   |
| <b>2. ZUSAMMENSETZUNG/ANGABEN ZU BESTANDTEILEN</b>  |         |  |                          |                   |
| Chemische Bezeichnung   | CAS-Nr. | EG-Nr.   | Einstufung               | Konzentration [%] |
| Isopropanol   | 67-63-0 | 200-661-7  | F; R11<br>Xi; R36<br>R67 | 20 - 30           |
| Den vollen Wortlaut, der hier genannten R-Sätze, finden Sie in Abschnitt 16.  |         |  |                          |                   |
| <b>3. MÖGLICHE GEFAHREN</b>   |         |  |                          |                   |
| Entzündlich.<br>Reizt die Augen.<br>Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.<br>Einatmen von Aerosol oder von feinem Sprühnebel kann ernste Atmungsprobleme verursachen.<br>Einatmen der Zersetzungsprodukte in hohen Konzentrationen kann Kurzatmigkeit (Lungenödem) hervorrufen. |         |  |                          |                   |
| <b>4. ERSTE-HILFE-MASSNAHMEN</b>  |         |  |                          |                   |
| Allgemeine Hinweise   | :       | Betroffenen aus dem Gefahrenbereich bringen und hinlegen. Nie einer ohnmächtigen Person etwas durch den Mund einflößen. Eine sich erbrechende, auf dem Rücken liegende Person in die stabile Seitenlage bringen. Wenn die Symptome anhalten oder falls irgendein Zweifel besteht, ärztlichen Rat einholen. |                          |                   |
| Einatmen  | :       | An die frische Luft gehen. Sauerstoff oder, falls erforderlich, künstliche Beatmung. Symptome können verzögert auftreten. Sofort Arzt hinzuziehen.   |                          |                   |
| 1/6   |         |  |                          |                   |

Druckdatum: 2005 - 11 - 30

SICHERHEITSDATENBLATT nach EG-Richtlinie 2001/58/EG



**ZONYL® RP paper fluoridizer**

Version 2.3

Überarbeitet am 13.11.2005

Ref. 13000000117

- |              |   |  |
|--------------|---|--|
| Hautkontakt  | : | Sofort mit Seife und viel Wasser abwaschen. Beschmutzte Kleidung und Schuhe ausziehen. Bei anhaltenden Beschwerden einen Arzt aufsuchen. |
| Augenkontakt | : | Kontaktlinsen entfernen. Sorgfältig mit viel Wasser ausspülen, auch unter den Augenlidern. Sofort Arzt hinzuziehen.                      |
| Verschlucken | : | Kein Erbrechen herbeiführen. Sofort reichlich Wasser (wenn möglich mit Medizinalkohlezusatz) trinken lassen. Arzt aufsuchen.             |

**5. MASSNAHMEN ZUR BRANDBEKÄMPFUNG**

- |  |   |  |
|--|---|--|
| Geeignete Löschmittel                              | : | Wassersprühnebel, alkoholbeständigen Schaum, Trockenlöschmittel oder Kohlendioxid verwenden.,      |
| Besondere Gefahren bei der Brandbekämpfung         | : | Ablaufendes Wasser von der Brandbekämpfung nicht ins Abwasser oder in Wasserläufe gelangen lassen. |
| Besondere Schutzausrüstung bei der Brandbekämpfung | : | Im Brandfall, wenn nötig, umgebungsluftunabhängiges Atemschutzgerät tragen.                        |

**6. MASSNAHMEN BEI UNBEABSICHTIGTER FREISETZUNG**

- |                                     |   |   |
|-------------------------------------|---|---|
| Personenbezogene Vorsichtsmaßnahmen | : | Personen in Sicherheit bringen. Persönliche Schutzausrüstung verwenden.   |
| Umweltschutzmaßnahmen               | : | Nicht in die Kanalisation gelangen lassen. Eindringen in den Untergrund vermeiden.  |
| Verfahren zur Reinigung             | : | Eindämmen. Mit flüssigkeitsbindendem Material aufnehmen (z.B. Sand, Silikagel, Säurebindemittel, Universalbindemittel, Sägemehl). Aufnehmen und in entsprechend gekennzeichnete Behälter geben. |

**7. HANDHABUNG UND LAGERUNG**

**Handhabung**

- |  |   |   |
|--|---|---|
| Hinweise zum sicheren Umgang             | : | Bildung atembarer Partikel vermeiden. Dämpfe und Sprühnebel nicht einatmen. |
| Hinweise zum Brand- und Explosionsschutz | : | Nicht gegen Flamme oder auf glühenden Gegenstand sprühen                    |

**Lagerung**

- |                           |   |  |
|---------------------------|---|--|
| Zusammenlagerungshinweise | : | Keine besonders zu erwähnenden unverträglichen Produkte.   |
| Sonstige Angaben          | : | Stabil unter normalen Bedingungen. Gefrieren beeinflusst den physikalischen Zustand, beschädigt aber nicht das Material. Vor Gebrauch auftauen und durchmischen. |

SICHERHEITSDATENBLATT nach EG-Richtlinie 2001/58/EG



**ZONYL® RP paper fluoridizer**

Version 2.3

Überarbeitet am 13.11.2005

Ref. 13000000117

**8. EXPOSITIONSBEGRENZUNG UND PERSÖNLICHE SCHUTZAUSRÜSTUNGEN**

**Bestandteile mit arbeitsplatzbezogenen, zu überwachenden Grenzwerten**

| Inhaltstoffe | CAS-Nr. | Typ<br>Art der Exposition | Grenzwerte  | Stand   | Basis    |
|--------------|---------|---------------------------|---|---------|----------|
| Isopropanol  | 67-63-0 | MAK                       | 500 mg/m <sup>3</sup><br>200 ppm  | 04 2003 | TRGS 900 |
|              |         |                           | Spitzenbegrenzung Kategorie: 4<br>If in compliance with the MAK and BAT values,<br>then there should be no risk to the fetus. |         |          |

**Technische Schutzmaßnahmen**

Nur in Räumen mit geeigneter Absaugvorrichtung verwenden. Luftstromfreie Sprühhvorrichtung verwenden. Sprühdruk unter 4.1 bar halten.

**Persönliche Schutzausrüstung**

- Atemschutz : Bei Exposition durch Sprühnebel oder Aerosol geeignetes Atemschutzgerät und Schutzkleidung tragen.
- Handschutz : undurchlässige Handschuhe, Nach Kontakt Hautflächen gründlich waschen.
- Augenschutz : dicht schließende Schutzbrille
- Haut- und Körperschutz : leichter Schutzanzug
- Hygienemaßnahmen : Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden. Hände vor Pausen und sofort nach der Handhabung des Produktes waschen.

**9. PHYSIKALISCHE UND CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN**

- Form : flüssig,
- Farbe : bernsteinfarben,
- Geruch : alkoholisch,
- pH-Wert : 7,0 - 9,0
- Siedepunkt/Siedebereich : 50 °C bei ca. 1 013 hPa
- Flammpunkt : 29 °C
- Thermische Zersetzung : 200 °C,
- Relative Dichte : 1,10 bei 22 °C
- Wasserlöslichkeit : , gering löslich

**10. STABILITÄT UND REAKTIVITÄT**

3/6

Druckdatum: 2005 - 11 - 30

SICHERHEITSDATENBLATT nach EG-Richtlinie 2001/58/EG



**ZONYL® RP paper fluoridizer**

Version 2.3

Überarbeitet am 13.11.2005

Ref. 130000000117

Zu vermeidende Bedingungen : Zur Vermeidung thermischer Zersetzung nicht überhitzen.

Gefährliche Reaktionen : Stabil unter normalen Bedingungen.

**11. ANGABEN ZUR TOXIKOLOGIE**

Akute orale Toxizität : ALD/ Ratte: > 25 000 mg/kg

Akute orale Toxizität

• Isopropanol : LD50/ Ratte : 5 045 mg/kg

Akute inhalative Toxizität

• Isopropanol : LC50/ 4 h/ Ratte : 39,3 mg/l

Akute dermale Toxizität

• Isopropanol : LD50/ Kaninchen : 12 800 mg/kg

Erfahrung am Menschen

: Übermäßige Einwirkung kann beim Menschen folgende Gesundheitsschäden bewirken:

Einatmen

*Lungen:* Husten, Atemnot, Symptome können verzögert auftreten.

Hautkontakt

*Haut:* Reiz, Unwohlsein, Ausschlag

Augenkontakt

*Augen:* übermäßiger Tränenfluss, unscharfes Sehvermögen, Unwohlsein, Reiz

**12. ANGABEN ZUR ÖKOLOGIE**

Fischtoxizität

• Isopropanol : LC50 / 96 h/ Amerikanische Elritze : 6 550 mg/l

Algentoxizität

• Isopropanol : / EC50/ 72 h/ Alge: > 1 000 mg/l

Aquatische Toxizität

• Isopropanol : / EC50/ 24 h/ Daphnia: 9 714 mg/l

**13. HINWEISE ZUR ENTSORGUNG**

Produkt : Unter Beachtung der örtlichen und nationalen gesetzlichen Vorschriften als Sonderabfall entsorgen.

Verunreinigte : Gereinigte Verpackungsmaterialien den örtlichen Wertstoffkreisläufen zuführen.



SICHERHEITSDATENBLATT nach EG-Richtlinie 2001/58/EG



**ZONYL® RP paper fluoridizer**

Version 2.3

Überarbeitet am 13.11.2005

Ref. 13000000117

Verpackungen

**14. ANGABEN ZUM TRANSPORT**

**ADR**

Klasse: 3  
 Verpackungsgruppe: III  
 Klassifizierungscode: F1  
 NI Nr.: 30  
 UN-Nr.: 1993  
 Kennzeichnungs-Nr.: 3  
 Offizielle Benennung für die Beförderung: Entzündbarer flüssiger Stoff, n.a.g. (Isopropanol)

**IATA\_C**

Klasse: 3  
 Verpackungsgruppe: III  
 UN-Nr.: 1993  
 Kennzeichnungs-Nr.: 3  
 Offizielle Benennung für die Beförderung: Flammable liquid, n.o.s. (Isopropanol)

**IMDG**

Klasse: 3  
 Verpackungsgruppe: III  
 UN-Nr.: 1993  
 Kennzeichnungs-Nr.: 3  
 Offizielle Benennung für die Beförderung: Flammable liquid, n.o.s. (Isopropanol)

**15. VORSCHRIFTEN**

**Kennzeichnung gemäß EG-Richtlinien**

|           |                     |  |
|-----------|---------------------|--|
| Symbol(e) | : Xi                | Reizend  |
| R-Sätze   | : R10<br>R36<br>R67 | Entzündlich.<br>Reizt die Augen.<br>Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.  |
| S-Sätze   | : S26<br>S43<br>S60 | Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.<br>Zum Löschen Sand, Löschpulver oder alkoholbeständigen Schaum verwenden.<br>Dieser Stoff und/oder sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen. |

**16. SONSTIGE ANGABEN**

5/6

Druckdatum: 2005 - 11 - 30

SICHERHEITSDATENBLATT nach EG-Richtlinie 2001/58/EG



**ZONYL® RP paper fluoridizer**

Version 2.3

Überarbeitet am 13.11.2005

Ref. 13000000117

**Wortlaut der R-Sätze unter Abschnitt 2**

|     |   |
|-----|---|
| R11 | Leichtentzündlich.  |
| R36 | Reizt die Augen.  |
| R67 | Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen. |

Die Angaben in diesem Sicherheitsdatenblatt entsprechen nach bestem Wissen unseren Erkenntnissen zum Zeitpunkt der Überarbeitung. Die Informationen sollen Ihnen Anhaltspunkte für den sicheren Umgang mit dem in diesem Sicherheitsdatenblatt genannten Produkt bei Lagerung, Verarbeitung, Transport und Entsorgung geben. Die Angaben sind nicht übertragbar auf andere Produkte. Soweit das in diesem Sicherheitsdatenblatt genannte Produkt mit anderen Materialien vermengt, vermischt oder verarbeitet wird, oder einer Bearbeitung unterzogen wird, können die Angaben in diesem Sicherheitsdatenblatt, soweit sich hieraus nicht ausdrücklich etwas anderes ergibt, nicht auf das so gefertigte neue Material übertragen werden.