

Forschungsberichtsblatt

Optimierung der EOF-Analytik unter Berücksichtigung der Beiträge verschiedener Stoffklassen poly- und perfluorierter Verbindungen

von

Frank Sacher, Frank Thomas Lange, Karsten Nödler, Marco Scheurer, Jens Müller,
Gudrun Nürnberg, Joachim Janda, Finnian Freeling
DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW), Karlsruhe

Matthias Muschket, Nils Keltsch, Heidrun Paschke, Thorsten Reemtsma,
Urs Berger
Helmholtz Zentrum für Umweltforschung (UFZ), Leipzig

Christian Zwiener, Selina Tisler, Boris Bugsel
Eberhard Karls Universität, Institut für Umweltanalytik, Tübingen

Martin Schlummer
Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung (IVV), Freising

Jörn Breuer, Melanie Mechler, Daniel Beiser
Landwirtschaftliches Technologiezentrum Augustenberg (LTZ), Karlsruhe

Heinz-R. Köhler, Sabrina Wilhelm, Carla Lorenz
Eberhard Karls Universität, Institut für Evolution und Ökologie, Tübingen

Förderkennzeichen: L7517011-16

Laufzeit: 01.08.2017 – 31.10.2018

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

April 2019



Baden-Württemberg

MINISTERIUM FÜR UMWELT, KLIMA UND ENERGIEWIRTSCHAFT

1. Kurzbildschreibung der Forschungsergebnisse

Ziel des Projektes war die weitergehende Charakterisierung des summarischen Parameters EOF (extrahierbares organisch gebundenes Fluor) und die Identifizierung bisher unbekannter Fraktionen von per- und polyfluorierten Alkylverbindungen (PFAS) von kontaminierten Böden. Zur Schließung der Lücke, die bisher zwischen EOF- und Einzelstoffanalytik besteht, sollten Nachweismethoden insbesondere für solche Stoffe entwickelt werden, die in der Vergangenheit in der Papierindustrie eingesetzt wurden. Da durch die Belastungssituation im Raum Rastatt/Baden-Baden landwirtschaftliche Betriebe betroffen sind, wurde auch der Transfer von ausgewählten Stoffen vom Boden in Pflanzen durch kontrollierte Aufwuchs- und Freilandversuche adressiert. Durch Literaturstudien und Experteninterviews wurden zudem Daten zur biologischen Wirkung sowie zum historischen und aktuellen Einsatzspektrum von PFAS zusammengefasst.

Durch die Arbeiten in dem Projekt konnte die Bestimmungsgrenze der EOF-Bestimmung für Boden auf 10 µg/kg TS gesenkt werden, wodurch durch Vergleich mit der Einzelsubstanzanalytik das Vorhandensein von Präkursoren von Perfluoralkylcarbon- (PFCA) und -sulfonsäuren (PFSA) auch in weniger stark belasteten Flächen ermittelt werden kann.

Ein Transfer in pflanzliche Materialien findet hauptsächlich für kurze Endabbauprodukte aus der Gruppe der PFCA statt. Für die untersuchten Papierchemikalien aus der Gruppe der PAP und für diSAmPAP konnte kein Transfer in die untersuchten Pflanzen festgestellt werden. Der Transfer von Zwischenprodukten des PAP- und diSAmPAP-Abbaus ist verglichen mit dem Transfer kurzkettiger PFCA marginal. Daher ist eine Rückstandsüberwachung von Feldfrüchten mittels PFAS-Einzelsubstanzanalytik auf die Endabbauprodukte (perfluorierte Säuren) ausreichend, um die Kontamination hinreichend umfassend zu charakterisieren. Es wird empfohlen, einige etwas stabilere Zwischenabbauprodukte (EtFOSAA, FOSA) zukünftig in das Vorerntemonitoring und die Trinkwasserüberwachung aufzunehmen. Wie die Literaturstudie ergeben hat, sind die meisten der in Trinkwässern und Feldfrüchten aus einer PFAS-belasteten Region vorkommenden Verbindungen toxikologisch hinreichend gut untersucht, sodass bereits gesundheitlich orientierte Vorsorgewerte für diese Schutzgüter existieren.

Die Übertragung der EOF-Bestimmung auf pflanzliche Materialien ergab, dass kurzkettenige PFCA bei dieser Bestimmungsmethode größtenteils diskriminiert werden. Daher ist die Bestimmung des EOF bei Pflanzenmaterial nicht sinnvoll. Eine zusätzliche Absicherung zum Ausschluss des Vorkommens von Präkursoren in Pflanzenmaterialien ist durch Anwendung des sog. TOP-Assay möglich. Allerdings rechtfertigen die Ergebnisse in diesem Projekt nicht den zusätzlichen Aufwand für die Routineüberwachung, da die PFAS-Gehalte von Pflanzenmaterialien vor und nach dem oxidativen Aufschluss nur geringe Abweichungen voneinander und damit keine signifikanten Anteile unbekannter Präkursoren anzeigten. Neben den quantifizierbaren Einzelsubstanzen wurden in dem Projekt mithilfe eines Non-Target-Screenings weitere PFAS qualitativ nachgewiesen.

Zusammenfassend haben die Ergebnisse dieses Projekts gezeigt, dass die Anwendung von summarischen Parametern, wie z. B. die EOF-Bestimmung oder die Anwendung des TOP-Assays vor allem quellennah (im PFAS-kontaminierten Boden) sinnvoll ist, während der Transfer Boden-Pflanze bereits durch die Anwendung der Target-Analytik auf PFAS unter Einbeziehung einiger wichtiger Zwischenabbauprodukte gut beschrieben werden kann.

2. Welche Fortschritte ergeben sich für die Wissenschaft und/oder Technik durch die Forschungsergebnisse?

Die Erweiterung der Nachweismethoden auf pflanzliche Matrices wird zum Erkenntnisgewinn hinsichtlich des Transfers Boden-Pflanze von PFAS beitragen. Auch der Etablierung des TOP-Assay als zweitem Fluorsummenparameter für Feststoffe ist in diesem Zusammenhang eine nicht zu unterschätzende Bedeutung beizumessen. Insgesamt erlaubt die Ausweitung der analytischen Möglichkeiten eine deutlich verbesserte Charakterisierung von mit PFAS belasteten Flächen.

3. Nutzen, insbesondere praktische Verwertbarkeit der Ergebnisse und Erfahrungen

Das in diesem Projekt EOFplus erfolgreich entwickelte analytische Instrumentarium wird zukünftig in dem vom Land Baden-Württemberg geförderten Folgeprojekt FluorTECH (FKZ BWPFC19007) eingesetzt, in dem Abbau und Verlagerung von PFAS auf den Pfaden Boden-Grundwasser und Boden-Pflanze anhand von Versuchen mit PFAS-haltigen Mitteln zur Oberflächenveredelung und -beschichtung aus der Papierindustrie untersucht werden. Die Projektergebnisse dienen auch anderen Wissenschaftlern, die auf dem Gebiet der Transformation von PFAS und deren Aufnahme in Pflanzen arbeiten. Letztlich bilden die Ergebnisse auch die wissenschaftliche Basis, auf der Entscheidungen zu Sanierung bzw. weiterer Nutzung der belasteten landwirtschaftlichen Ackerflächen getroffen werden können. Sie dienen damit auch direkt den Behörden aus den betroffenen Gebieten.

4. Konzept zum Ergebnis- und Forschungstransfer auch in projektfremde Anwendungen und Branchen

Erkenntnisse aus dem Projekt wurden während des Forschungsvorhabens im Rahmen der regelmäßigen Treffen mit der Projektbegleitgruppe (bestehend aus Vertretern von Behörden und des Projektträgers aus Baden-Württemberg) präsentiert. Zudem wurden bzw. werden die Ergebnisse noch in verschiedenen wissenschaftlichen Journalen veröffentlicht und auf wissenschaftlichen Tagungen und Workshops einem breiten Publikum von Wissenschaftlern, Behörden- und Industrievertretern vorgestellt.