

Forschungsberichtsblatt

Vorhabens-Nr. L7515008

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

Gefördert vom Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg, Programm Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung (BWPLUS)

Berichtszeitraum: 01.09.2015-31.07.2017

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

1. Kurzbeschreibung der Forschungsergebnisse

Um Aussagen über die Höhe der bislang mit der Einzelsubstanzanalytik auf bekannte per- und polyfluorierte Verbindungen (PFAS) nicht erfassbaren Gehalte an Organofluor in Böden zu erhalten, wurde in diesem Vorhabens ein Analysenverfahren mit dem Titel EOF (extrahierbares organisch gebundenes Fluor) erarbeitet, das unabhängig von der Verfügbarkeit von Analysenstandards 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 Einzelsubstanzanalytik 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 Einzelsubstanzanalytik 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.

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

Durch den Vergleich der Summe an Organofluor aus bekannten per- und polyfluorierten Verbindungen (PFAS) mit den mit der erarbeiteten Analysenmethode gemessenen EOF-Werten ergab sich für Bodenproben aus den belasteten Modellstandorten im Raum Baden-Baden/Rastatt und im Raum Mannheim eine gute lineare Korrelation zwischen der Summe an Organofluor aus PFAS und dem EOF. Vergleichbare Ergebnisse wurden in der Literatur bisher nicht berichtet. Sofern sich dieser Zusammenhang bei der Analyse weiterer Proben bestätigt, existiert damit eine Möglichkeit durch Bestimmung bekannter Einzelverbindungen die als EOF erfassbare Summe an Organofluor durch Hochrechnung abzuschätzen.

3. Nutzen, insbesondere praktische Verwertbarkeit der Ergebnisse und Erfahrungen

Die erarbeitete Analysenmethode für die EOF-Bestimmung erlaubt, den mittels Einzelsubstanzanalytik auf PFAS nicht erfassbaren Anteil an Organofluor (Mindesanteil) im Boden einer PFAS-Altlast, z.B. aufgrund einer Kontamination mit Abfallstoffen aus der Papierindustrie oder durch Anwendung fluorhaltiger Feuerlöschschäume, zu erfassen. Somit kann ermittelt werden, welche Fracht an Organofluor prinzipiell noch in andere Umweltkompartimente, z.B. auf dem Pfad Boden-Grundwasser und Boden-Pflanze verlagert werden kann. Die Höhe der EOF-Werte kann beispielsweise herangezogen werden, um eine Priorisierung bei der Altlastenbearbeitung kontaminierter Flächen vorzunehmen.

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

Die erarbeitete Methodik sollte ggf. nach entsprechender Anpassung prinzipiell auch auf andere feste Matrices übertragbar sein. Hierbei stehen an erster Stelle Bestandteile von Nutzpflanzen, die auf PFAS-belasteten Flächen gewachsen sind bzw. mit PFAS-haltigem Beregnungswasser bewässert wurden. Dieser Transfer wird in einem BWPLUS-Anschlussvorhaben (EOFplus) durchgeführt. Des Weiteren ist auch ein Transfer auf andere Matrices, wie z.B. Gewässersedimente und verschiedenste Biota, denkbar.