

Die Anwendung der Summenparameter EOF und AOF bei der Untersuchung der Tiefenverlagerung von Perfluoralkyl- und Polyfluoralkylverbindungen (PFAS) in belasteten Böden in Mittelbaden

Reiner Söhlmann¹, Gabriel Striegel², Frank Thomas Lange³

¹ Landratsamt Rastatt, Umweltamt, Am Schlossplatz 5, 76437 Rastatt, r.soehlmann@landkreis-rastatt.de

² Regierungspräsidium Karlsruhe, Stabsstelle PFC, Markgrafenstraße 46, 76133 Karlsruhe, gabriel.striegel@rpk.bwl.de

³ TZW: DVGW - Technologiezentrum Wasser, Karlsruher Str. 84, 76139 Karlsruhe, frankthomas.lange@tzw.de

Schlüsselworte: Perfluoralkyl- und Polyfluoralkylverbindungen (PFAS), per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC), Tiefenverlagerung, extrahierbares organisch gebundenes Fluor (EOF), adsorbierbares organisch gebundenes Fluor (AOF)

Zusammenfassung

Das Spektrum der in industriellen Anwendungen und in Verbraucherprodukten eingesetzten PFAS wurde u.a. aufgrund zunehmender rechtlicher Restriktionen für einzelne Verbindungen stetig erweitert und ausdifferenziert. Nach der jüngsten Veröffentlichung der OECD (2018) ist derzeit von einer Gesamtzahl von 4730 PFAS, die auch noch unterschiedlichen chemischen Verbindungsklassen angehören, auszugehen. Aufgrund der Vielfalt möglicher Einzelverbindungen sind daher Summenparameter zur Abschätzung des Gesamtpotentials an organischen Fluorverbindungen unerlässlich.

Einleitung

Seit dem erstmaligen Auffinden von Perfluoralkyl- und Polyfluoralkylverbindungen [PFAS von engl. „perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances“ (Buck et al, 2011), im Deutschen häufig als PFC (per- und polyfluorierte Chemikalien) bezeichnet] in einem Brunnen der Wasserversorgung von Rastatt im Jahr 2013 wurden bis dato insgesamt 644 Hektar mit PFAS belastete Böden im Raum Rastatt/Baden-Baden festgestellt (Regierungspräsidium Karlsruhe, 2018). Die Kenntnisse zum Verhalten der unterschiedlichen PFAS im Boden und im Grundwasser sind bislang noch unvollständig. Bekannt ist, dass kurzkettige Perfluoralkylcarbonsäuren (PFCA) mit Kettenlängen kleiner C₈ und Perfluorooctansäure (PFOA) eine höhere Mobilität als länger-kettige PFAS aufweisen (Gellrich und Knepper, 2012). Die mobilen PFAS wurden daher bereits in hohem Maße mit dem Sickerwasser in das Grundwasser verfrachtet und stellen dort die Hauptschadstoffe aus der Gruppe der PFAS dar. Die langkettigen PFCA (>C₈) und Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) verbleiben hingegen vornehmlich im Boden, insbesondere im Oberboden und können im Grundwasser meist nicht oder nur in sehr geringer Konzentration nachgewiesen werden.

Die Belastungssituation ist durch sehr stark differierende Befunde in der Fläche und in der Tiefe geprägt: Es liegen belastete und unbelastete Flächen flickentepichartig nebeneinander.

Nach bisherigen Erkenntnissen sind die PFAS maßgeblich über verunreinigte Kompost/Papierschlamm-Gemische in den Boden gelangt. Im Raum Rastatt/Baden-Baden ist davon auszugehen, dass die Ausbringung vor allem in den Jahren zwischen 2000 und 2008 erfolgte. Durch die lange Zeit im Boden, in denen PFAS im unterschiedlichen Maße mit dem Sickerwasser ausgewaschen wurden, haben sich bereits großflächige Grundwasserbelastungen im Abstrom der Flächen gebildet.

Im Rahmen der ersten Gefahrverdachtserkundungen erfolgte die Analytik nach DIN 38407-42 mittels HPLC-MS/MS auf zehn Einzelsubstanzen (C₄-C₁₀-Perfluoralkancarbonsäuren (PFCA) und C₄-, C₆-, und C₈-Sulfonsäuren) im Feststoff. Viele Befunde im Grundwasser, aber auch in Pflanzenuntersuchungen, konnten nicht erklärt werden, da PFAS im Boden nicht nachweisbar waren. Ab 2015 wurden zusätzlich 2:1-Eluate nach DIN 19529 auf ein erweitertes Analytenspektrum von 20 Einzelsubstanzen untersucht. Es stellte sich heraus, dass trotz geringer oder nicht nachweisbarer Gehalte im Feststoff deutlich erkennbare Gehalte im Eluat vorliegen können. Dies ist auf die höhere Sensitivität der Messung, bedingt durch den höheren Anreicherungsfaktor bei der Herstellung der wässrigen Eluate gegenüber der Extraktion mit Methanol aus Bodenproben zurückzuführen. Während in Feststoffproben meist eine Bestimmungsgrenze von bis zu 1 µg/kg erreicht werden kann, können in Eluaten in der Regel Konzentrationen bis zu 1 ng/l bestimmt werden. Doch auch die Eluatkonzentrationen konnten nicht alle beobachteten Befunde erklären.

Mittlerweile liegen eine Reihe von Untersuchungsergebnissen vor, die zeigen, dass neben den auf Grundlage genormter Analysemethoden messbaren, v.a. perfluorierten Säuren, weitere fluororganische Verbindungen in hohen Gehalten im Oberboden vorhanden sind (Lange et al, 2017). Es wird vermutet, dass es sich zu hohen Anteilen um sogenannte Vorläufersubstanzen (engl.: precursors) handelt, bei deren Abbau es zu einer andauernden Nachlieferung von messbaren PFAS im Boden und zu einem Eintrag ins Grundwasser kommt. Auf einer Reihe von belasteten Flächen in Rastatt/Baden-Baden konnten als Vorläufersubstanzen verschiedene

Vertreter der polyfluorierten Alkylphosphate (PAP) sowie ein Perfluorosulfonamidoethanol-basierter Phosphatdiester (diSAmPAP) als typische Vertreter von Papierchemikalien nachgewiesen werden (Nürnberg et al., 2018).

Analytik

Auf Grund des möglichen Spektrums an Einzelverbindungen, die mangels Verfügbarkeit analytischer Standards nicht durch quantitative Zielverbindungsanalytik erfasst werden können, wurde vom Land Baden-Württemberg ein Forschungsvorhaben zur Entwicklung des Summenparameters extrahierbares organisch gebundenes Fluor (EOF) gefördert (Lange et al., 2017). Die Bestimmungsgrenze des EOF lag zum Zeitpunkt der Untersuchung noch bei 50 µg/kg TS, mittlerweile können meist Gehalte ab 10 µg/kg bestimmt werden. Mittels der EOF-Bestimmung konnten Organofluorgehalte in den Bodenproben aus dem Gebiet Rastatt/Baden-Baden gemessen und mit der Summe des Organofluors aus messbaren PFAS verglichen werden. Auf diese Weise waren Organofluorbilanzen und damit die Abschätzung des unbekannten Anteils an Organofluor in diesen Böden möglich.

Daneben wurde eine Modifikation des adsorbierbaren organisch gebundenen Fluors (AOF) (Wagner et al., 2013; Willach et al., 2016), wie sie derzeit im DIN-Arbeitskreis zur Bestimmung der adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene mittels CIC im Entwurf vorliegt (DIN, 2018), auf 2:1-Eluate von Bodenproben angewendet. Die Bestimmungsgrenze des AOF lag für ein unverdünntes Eluat bei 1 µg/L. Aufgrund der sehr hohen AOF-Werte mussten die Proben in z.T. sehr hoher Verdünnung gemessen werden, so dass eine signifikante Störung durch anorganisches Fluorid ausgeschlossen werden konnte, da dessen Konzentration in den verdünnten Eluaten im unteren µg/L-Bereich lag.

Feldergebnisse

Die neuen analytischen Möglichkeiten zur Bestimmung von Organofluorgehalten in Bodenproben und Bodeneluaten als EOF bzw. AOF sind in einem Pilotprojekt „Untersuchung der Tiefenverlagerung von PFC und potentiellen Vorläufer-substanzen auf landwirtschaftlich genutzten Flächen im Raum Rastatt / Baden-Baden“ (Landkreis Rastatt, 2018) umgesetzt worden. Dabei wurden drei Ackerflächen bis in eine Tiefe von 150 cm in 10 cm-Schritten untersucht. Ein Beispiel ist in Abbildung 1 gezeigt

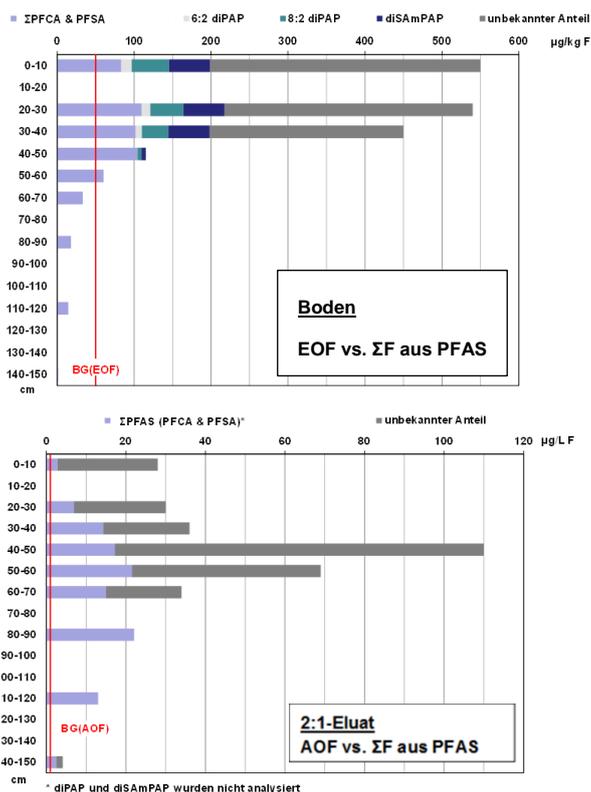


Abb. 1: Organofluor-Tiefenprofile anhand von EOF im Boden (oben) und AOF im 2:1-Schüttel eluat nach DIN 19529 (unten) sowie der Summe des Organofluors aus bekannten PFAS. Die Gesamtlänge der Balken repräsentiert den AOF- bzw. EOF-Wert; 6:2 diPAP, 8:2 diPAP und diSAmPAP sind Diester der Phosphorsäure mit Fluortelomeralkoholen (diPAP) bzw. mit N-Ethylperfluorooctansulfonamidoethanol (diSAmPAP); BG = Bestimmungsgrenze.

Im Ergebnis zeigte sich, dass ein Großteil der organischen Fluorverbindungen im Oberboden, vor allem im Pflughorizont, vorlag. In diesen humosen Bodenschichten wurden Konzentrationen von 500 µg/kg bis 2.650 µg/kg organisch gebundenes Fluor als EOF gemessen. Die darunter liegenden Schichten wiesen EOF-Konzentrationen von maximal 100 µg/kg auf.

Der überwiegende Anteil dieser organischen Fluorverbindungen ist bisher nicht näher charakterisiert. Es wird davon ausgegangen, dass diese Stoffe, z.B. PAP und SAmPAP, unter Freisetzung der bekannten, analysierbaren PFAS-Verbindungen abgebaut werden können und es sich somit um potentielle PFAS-Vorläuferverbindungen handelt (Lee und Mabury, 2014; Benskin et al., 2013; Rhoads et al., 2008). Im Oberboden sind zwischen 52 % und 75 % der über den EOF gemessenen organischen Fluorverbindungen unbekannt. Ab einer Tiefe von 40 cm unter GOK werden nur in einer Bodenprobe relevante Anteile an unbekanntem Fluorverbindungen festgestellt (34 %), ansonsten kann hier der EOF über die gemessenen PFAS erklärt werden.

Über den Parameter AOF wurden die mit Wasser eluierbaren und an Aktivkohle adsorbierbaren organischen Fluorverbindungen erfasst. Im Unterschied zum EOF lagen die höchsten Gehalte beim AOF unmittelbar unterhalb des Pflug-

horizonts bzw. im Übergangsbereich vor. Ferner wurden auch noch in tieferen Schichten unbekannte organische Fluorverbindungen festgestellt. Der unbekannte Fluoranteil im AOF betrug im Eluat des Oberbodens zwischen 24 % und 98 %, in den Schichten tiefer als 40 cm resultierte ein unbekannter Fluoranteil zwischen 0 % und 80 %.

Diskussion und Schlussfolgerung

Die Untersuchungen zur Tiefenverlagerung von PFAS in belasteten Böden in Rastatt/ Baden-Baden zeigen exemplarisch auf, dass bei komplexen PFAS-Schadensfällen eine erweiterte Analytik in Form von Summenparametern zwingend erforderlich ist. Die Sachverhaltsermittlung für eine umfassende Beurteilung des Gefahrverdachts und des Sanierungsbedarfs kann nicht allein auf die Bestimmung der mit der o.g. DIN erfassten PFAS gestützt werden. Das Spektrum der in industriellen Anwendungen und in Verbraucherprodukten eingesetzten PFAS wurde u.a. aufgrund zunehmender rechtlicher Restriktionen für einzelne Verbindungen stetig erweitert und ausdifferenziert. Aufgrund der Vielfalt möglicher Einzelverbindungen sind daher Summenparameter wie EOF und AOF oder auch der TOP-Assay (Houtz und Sedlak, 2012; Houtz et al., 2013) wichtige Entwicklungen.

Die Felduntersuchungen haben gezeigt, dass die Summenparameter EOF und AOF auch für die Untersuchung von Prozessen in Böden geeignet sind und wesentliche Zusatzinformationen für das Prozessverständnis liefern können. Weiterer Forschungsbedarf besteht hier u.a. hinsichtlich der Frage, ob und in welcher zeitlichen Dynamik die identifizierten (u.a. PAP) und die größtenteils noch unbekanntes fluororganischen Verbindungen unter den gegebenen Standortbedingungen zu persistenten PFAS abgebaut werden.

Um die Entwicklung auf dem Weg zu genormten Verfahren voranzubringen, sollten die neuen Methoden umfassend in vielfältigen Anwendungen eingesetzt werden, um praktische Erfahrungen zu sammeln und die Methoden weiter zu optimieren. Neben dem Einsatz bei der Erkundung von Schadensfällen sollten die Methoden auch rasch für die Überwachung von z.B. Abwasser- und Abfallströmen zur Verfügung stehen, um vergleichbare Schadensfälle in der Zukunft vermeiden zu können.

Literatur

- Benskin, J.P., Ikononou, M.G., Gobas, A.P.C., Begley, T.H., Woudneh, B., Cosgrove, J.R., Biodegradation of N-ethyl perfluorooctane sulfonamido ethanol (EtFOSE) and EtFOSE-based phosphate diester (SAmPAP diester) in marine sediments, *Environ. Sci. Technol.* 47, 1381-1389 (2013)
- Gellrich, V., Knepper, T.P., Sorption and Leaching Behavior of Perfluorinated Compounds in Soil, in: Barceló, D., Kostianoy, A.G. (Eds): *Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 17, Knepper, T.P., Lange, F.T. (Eds) *Polyfluorinated Chemicals and Transformation Products*, Springer, 2012
- Houtz, E.F., Sedlak, D.L., Oxidative conversion as a means of detecting precursors to perfluoroalkyl acids in urban runoff, *Environ. Sci. Technol.* 46, 9342-9349 (2012)

- Houtz, E.F., Higgins, C.P., Field, J.A., Sedlak, D.L., Persistence of perfluoroalkyl acid precursors in AFFF-impacted groundwater and soil, *Environ. Sci. Technol.* 47, 8187-8195 (2013)
- Landkreis Rastatt (Herausgeber): [Untersuchung der Tiefenverlagerung von PFC und potentiellen Vorläufer-substanzen auf landwirtschaftlich genutzten Flächen im Raum Rastatt / Baden-Baden](#); letzter Zugriff 15.11.2018
- Lange, F.T., Müller, J., Körner, B., [Entwicklung eines fluorspezifischen Gruppenparameters „EOF“ für Boden und weitere Feststoffmatrices](#). Abschlussbericht, BWPLUS-Projekt-Nr. L7515008, letzter Zugriff: 24.10.2018
- Lee, H., Mabury, S.A., Global Distribution of Polyfluoroalkyl and Perfluoroalkyl Substances and their Transformation Products in Environmental Solids, in: Lambropoulou, D.A.; Nollet, L.M.L. (Eds.): *Transformation Products of Emerging Contaminants in the Environment, Analysis, Processes, Occurrence, Effects and Risks*, Vol. 2, Wiley, 797-825 (2014)
- NA 119 DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW), NA 119-01-03-01-12 AK Arbeitskreis Ionenchromatographische Verfahren (ISO/TC 147/SC 2/WG 33), Projekt DIN 38409-xx Combustion-IC, „Bestimmung von adsorbierbarem organisch gebundenem Fluor, Chlor, Brom und Iod (AOF, AOCl, AOBr, AOI) nach Verbrennung und ionenchromatographischer Messung (Combustion Ionenchromatographie – CIC)“, unveröffentlichter Entwurf (2018)
- Nürenberg, G., Nödler, K., Lange, F.T., Schäfer, C., Huber, K., Scheurer, M., Nachweis von polyfluorierten Alkylphosphatestern (PAP) und Perfluoroktansulfonamidoethanol-basierten Phosphatestern (SAmPAP) in Böden. *Mitt. Umweltchem. Ökotox.* 24. Jahrg., Nr. 2, 28-32 (2018)
- OECD (2018) Comprehensive Global Database of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) listing 4730 new PFAS. <http://oecd.org/chemicalsafety/potal-perfluorinated-chemicals/>
- Regierungspräsidium Karlsruhe, Stabsstelle PFC (Herausgeber) [PFC-Problematik: Zwischenbilanz und Ausblick – Eine Bürgerinformation](#); letzter Zugriff 15.11.2018
- Rhoads, K.R., Janssen, M.-L., Luthy, R.G., Criddle, C.S., Aerobic biotransformation and fate of N-ethyl perfluorooctane sulfonamidoethanol (N-EtFOSE) in activated sludge. *Environ. Sci. Technol.* 42, 2873-2878 (2008)
- Wagner, A., Raue, B., Brauch, H.-J., Worch, E., Lange, F.T., 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 (2013)
- Willach, S., Brauch, H.-J., Lange, F.T., 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 (2016)

Korrespondenzadresse

Reiner Söhlmann
Landratsamt Rastatt
Umweltamt
Am Schlossplatz 5
76437 Rastatt
E-Mail: r.soehlmann@landkreis-rastatt.de