

Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor (AOF) – ein weiterentwickelter Wasserqualitätsparameter zum Aufspüren von PFC-Hotspots

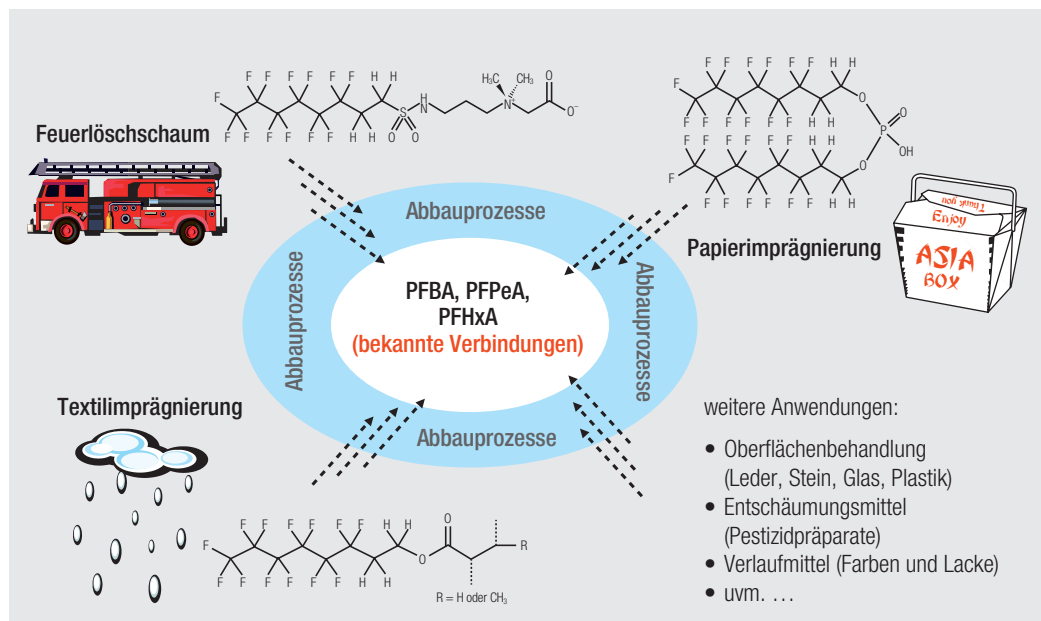
Einige ausgewählte Vertreter aus der Stoffgruppe der **poly- und perfluorierten Verbindungen (PFC)** werden heutzutage routinemäßig mit genormten Verfahren von zahlreichen Laboren analysiert. Neuere Forschungsarbeiten ließen allerdings vermuten, dass mit dieser Analytik nur ein geringer Anteil an organischen Fluorverbindungen in der aquatischen Umwelt erfasst wird. Vor diesem Hintergrund entwickelte das TZW den **neuen Gruppenparameter AOF**, mit dem sich insbesondere Hot Spots von PFC, z. B. nach Verunreinigung durch Feuerlöschschäume, aufspüren lassen und womit das Ausmaß bislang mit der Einzelstoffanalytik nicht erfassbarer Organofluoranteile ermittelt werden kann.

von: Dr. Frank Thomas Lange, Sarah Willach, Prof. Dr. Heinz-Jürgen Brauch (DVGW-Technologiezentrum Wasser – TZW)

Bereits in den Jahren 2005 bis 2007 bearbeitete das DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe ein vom DVGW gefördertes Forschungsvorhaben mit dem Thema „Untersuchungen zum Vorkommen perfluorierter Alkylverbindungen in deutschen Trinkwasserressourcen“ und entwickelte darin eine Methode zur Bestimmung einiger ausgewählter poly- und perfluorierter Verbindungen (PFC). Nach Bekanntwerden des sogenannten PFC-Skandals im Jahr 2006 folgten in Deutschland intensive weitere analytische Aktivitäten, insbesondere in den Bundesländern Nordrhein-Westfalen, Bayern und Hessen. In diesen Bundesländern wurde eine steigende Anzahl von Grundwasserkontaminationen ermittelt, die die Rohwas-

serqualität verschiedener Wasserversorger beeinträchtigen. Auch in Baden-Württemberg sind derzeit aktuell mehrere Wasserversorger mit PFC-Kontaminationen im Rohwasser konfrontiert. In den allermeisten Fällen handelt es sich um PFC-Verunreinigungen nach Feuerlöschschaumeinsätzen bei Löschübungen und Bränden. Aber auch PFC-haltige Papierschlämme, die wie im sogenannten PFC-Skandal in Nordrhein-Westfalen [1] und möglicherweise in Baden-Württemberg [2] illegal mit einem sogenannten „Bodenverbesserer“ oder mit verunreinigtem Kompost auf landwirtschaftlichen Flächen ausgebracht wurden, haben schon zu großen Schwierigkeiten für die betroffenen Wasserversorger geführt.

Abb. 1: Niedermolekulare PFC, die mit den genormten Verfahren der Einzelstoffanalytik auf PFC erfassbar sind, können aus zahlreichen Quellen entstehen. Die ursprünglich in die Umwelt eingetragenen Vorläuferverbindungen sowie Zwischenprodukte des Abbaus werden dabei nicht analysiert.



In den genannten Fällen werden üblicherweise Wasseranalysen auf ausgewählte PFC aus den Stoffklassen der Perfluoralkylcarboxylate und -sulfonate durchgeführt. Allerdings ist die Zahl der hergestellten PFC einschließlich ihrer Produktverunreinigungen und Transformationsprodukte unüberschaubar groß und dürfte mehrere Tausend Verbindungen umfassen, die sich nicht mit einer oder wenigen Einzelsubstanzanalysen erfassen lassen.

Allein bei den Feuerlöschschaumprodukten wurden und werden eine große Anzahl verschiedener Fluortenside eingesetzt. Die Strukturen dieser Fluortenside werden von den Herstellern der Produkte aufgrund von Betriebsgeheimnissen nicht offengelegt. Allerdings gelang es kürzlich dennoch, im Rahmen von Forschungsarbeiten mittels hoch auflösender Massenspektrometrie Dutzende solcher Fluortenside zu „identifizieren“ [3, 4, 5]. Jedoch sind für diese nicht offengelegten Tenside keine analytischen Standards verfügbar. Daher ist es bislang unmöglich, eine quantitative Einzelsubstanzanalytik dafür aufzubauen. Diese Tenside bestehen in der Regel aus einem abbaubaren nicht fluorierten Molekülteil und einem persistenten fluorierten Molekülteil (**Abb. 1**). Letzterer findet sich nach derzeitigem Kenntnisstand nach dem Abbau dieser Substanzen in der Umwelt überwiegend in Form der Perfluorcarboxylate wieder.

Seit ein paar Jahren stehen für die Bestimmung von ausgewählten PFC in Wasser zwei Normmethoden zur Verfügung. Während die ISO 25101 [6] lediglich die Analyse der unverzweigten Isomere der beiden wichtigen C8-Schlüsselverbindungen Perfluoroktansäure (PFOA) und Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) beschreibt, ist die deutsche Norm DIN 38407-42 [7] für zehn Zielverbindungen (C4-C10-Perfluoralkylcarboxylate und C4-, C6- und C8-Perfluoralkylsulfonate) validiert. Viele der in die Umwelt gelangenden Fluorchemikalien, die Vorläuferverbindun-

gen der mit den Normmethoden analysierten Substanzen sein können, werden ebenso wie Zwischenprodukte des Abbaus dieser Vorläuferverbindungen nicht erfasst. Wegen der großen Diskrepanz zwischen der geringen Zahl der normalerweise analysierten PFC und der großen Anzahl möglicher weiterer PFC und anderer, niedriger fluorierter anthropogener Spurenstoffe (Pflanzenschutzmittelwirkstoffe, pharmazeutische Wirkstoffe) ist anzunehmen, dass vom gesamten organisch gebundenen Fluor in der aquatischen Umwelt nur die „Spitze des Eisbergs“ über die Einzelsubstanzanalytik zugänglich ist.

Um der Frage nachzugehen, wie viel des organisch gebundenen Fluors über die PFC-Einzelsubstanzanalytik erklärbar ist und in welcher Größenordnung der unbekannte Anteil liegt, wird ein Summen- oder Gruppenparameter für die Organofluorbestimmung in Wasserproben benötigt. Mit einem solchen Parameter sollten außerdem sogenannte „Hot Spots“ leichter erkannt werden können, da das analytische Fenster eines summarischen Parameters wesentlich breiter als das der hoch spezifischen HPLC-ESI-MS/MS-Analytik ist.

Da organisch gebundenes Fluor bei der AOX-Analytik (AOX = adsorbierbare organisch gebundene Halogene, X = Cl, Br, I) nicht erfasst wird, war es Ziel weiterer Forschungsarbeiten am TZW, hierfür einen zum AOX ähnlichen Gruppenparameter zu entwickeln. In den folgenden Abschnitten werden die Methodik sowie erste Anwendungen inklusive einer Fluorbilanzierung in Umweltproben beschrieben.

Methodik

Es wurde eine Analysenmethode mit der Bezeichnung „Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor“ (AOF) gearbeitet, die auf dem früheren Normentwurf DIN 38409-29 (H29) [8] aufbaut. Hierzu wurden einige grundsätzliche Vorgehensweisen dieses Entwurfs mit den Vorteilen einer CIC-

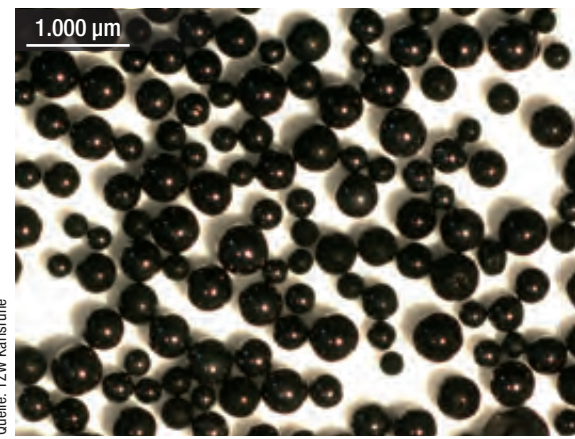


Abb. 2: Mikroskopische Aufnahme der für die Anreicherung der Organofluorverbindungen beim AOF-Verfahren verwendeten synthetischen Aktivkohle Ujotit AK-200-1200.

Methoden (CIC = Combustion Ion Chromatography) [9] kombiniert. Die neue Methode [10] nutzt damit folgende Besonderheiten der beiden ursprünglichen Methoden [8, 9]: Ionenchromatografie mit Large Volume Injection (hohe Empfindlichkeit), Hydrolyse (Vermeidung von HF-Verlusten und Verschleppungen) und insbesondere die Verwendung einer käuflichen, synthetischen Aktivkohle für die Extraktion (ausreichend niedrige Blindwerte).

Für die AOF-Bestimmung werden 100 ml der zu untersuchenden Wasserprobe durch Festphasenextraktion auf zwei hintereinander angeordneten Anreicherungskartuschen extrahiert. Jede dieser Kartuschen enthält 100 mg synthetische Aktivkohle (aus Verkokung eines Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymers (**Abb. 2**)). Die Adsorption von Fluorid, das in der Probe enthalten ist, wird durch Zugabe einer Salpetersäure/Natriumnitrat-Lösung zur Fluoridverdrängung verhindert. Reste von adsorbiertem Fluorid werden durch einen nachfolgenden Waschschritt mit einer verdünnten Salpetersäure/Natriumnitrat-Lösung entfernt. Die feuchte, beladene Aktivkohle aus den beiden Anreicherungskartuschen wird in Glas- oder Keramikschiffchen überführt und unter Wasserzugabe im Sauerstoffstrom bei 900 bis 1.000 °C verbrannt. Die Verbrennungsgase werden in einer wässrigen Absorptionslösung aufge-

fangen, von der ursprünglich 1 ml bzw. nach Optimierung des Verfahrens 250 µl über eine Injektionsschleife in einen Ionenchromatografen (IC) injiziert werden. Das bei der Verbrennung und Absorption entstandene Fluorid wird schließlich durch Leitfähigkeitsdetektion mit elektrochemischer Suppression quantifiziert. Das ursprüngliche Verfahren ist bei Wagner et al. [10] genauer beschrieben und wurde zwischenzeitlich im Detail noch etwas optimiert.

Der Schlüssel, um eine niedrige Bestimmungsgrenze zu erreichen, war die Verwendung einer blindwertarmen synthetischen Aktivkohle, die mittlerweile von verschiedenen Lieferanten bezogen werden kann. Ein Beispiel ist in **Abbildung 2** gezeigt.

Ergebnisse

Die Erfassbarkeit wichtiger Substanzen durch das AOF-Verfahren wurde anhand verschiedener Vertreter aus der Stoffklasse der PFC sowie anhand eini-

ger Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und pharmazeutischer Wirkstoffe untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass alle getesteten Chemikalien mit Ausnahme von sehr polaren Verbindungen, z. B. Trifluoressigsäure, mit Wiederfindungen im Bereich zwischen 50 und 100 Prozent aus verschiedenen Wassermatrizes (Reinstwasser, Trinkwasser, Oberflächenwasser, Abwasser) erfasst werden. Nach Minimierung der Blindwerte wurde eine Bestimmungsgrenze (ermittelt nach der Leerwertmethode, DIN 32645) für unverdünnte Proben von 0,3 µg/l F erreicht. Der zusätzliche Einsatz eines Autosamplers für die automatisierte Probenzuführung zur Verbrennung erhöhte den Blindwert und damit die Bestimmungsgrenze auf 0,8 µg/l, da die feuchte Aktivkohle bei dieser Vorgehensweise länger der Laborluft ausgesetzt ist als bei der manuellen Zuführung. Unter Routinebedingungen wird derzeit eine Berichtsgrenze von 1 µg/l angegeben. Der Einfluss von (Modell-)TOC (0-10 mg/l) und von anorganischen Fluorspezies (Fluorid bzw. Hexafluorosilikat bei je-

weils 200 µg/l F) wurde geprüft. Unter diesen Bedingungen wurden keine signifikanten Einflüsse auf die Wiederfindungen beobachtet.

Erste Anwendungen der entwickelten AOF-Methode auf Proben aus dem Wasserkreislauf (Abwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser) zeigten, dass in den meisten Fällen nur ein geringer Anteil des gemessenen Organofluors durch die mit der Einzelsubstanzanalytik mittels HPLC-ESI-MS/MS analysierten PFC erklärt werden kann. Der identifizierte Anteil des AOF bewegt sich zwischen kleiner 5 Prozent bei diffuser Belastung, z. B. in kommunalen Kläranlagen und Oberflächenwässern, und ca. 50 Prozent in typischen Hot Spots, z. B. bei Grundwässern, die mit PFC-haltigen Feuerlöschmitteln kontaminiert sind (**Abb. 3 und Abb. 4**).

Sofern keine besonderen Indirekteileiter bekannt waren, wurden in kommunalen Kläranlagenzu- und abläufen bislang vergleichsweise niedrige AOF-Werte im unteren µg/l-Bereich gemes-

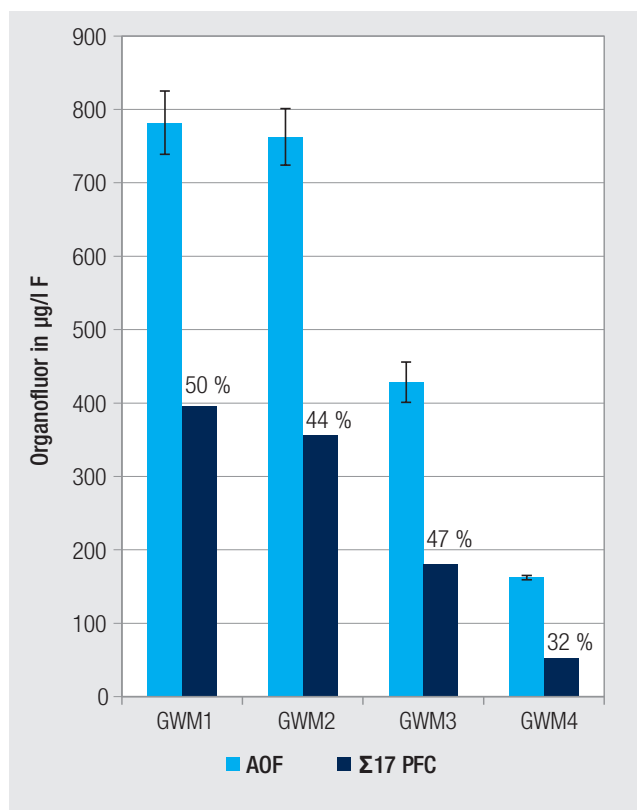


Abb. 3: AOF-Konzentrationen (jeweils Dreifachbestimmungen, n=3) und Anteil an identifiziertem, organisch gebundenen Fluor aus PFC (Σ 17 PFC) in verschiedenen Grundwassermessstellen (GWM 1 bis GWM 4) eines PFC-Altlastenstandorts.

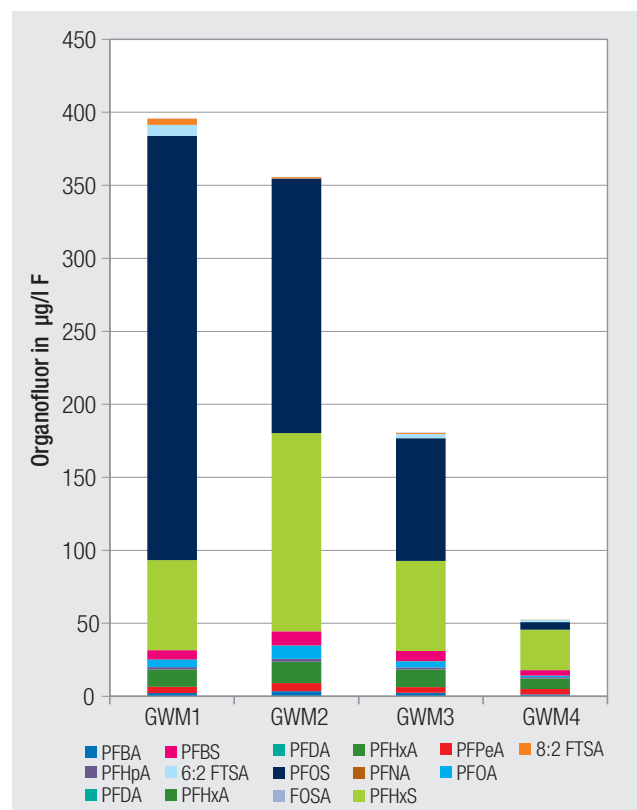


Abb. 4: Beitrag einzelner PFC zur Summe des organisch gebundenen Fluors in verschiedenen Grundwassermessstellen (GWM 1 bis GWM 4) eines PFC-Altlastenstandorts.

Abkürzungen:

AOF =	Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor	PFHxA =	Perfluorhexansäure
AOX =	Adsorbierbare organisch gebundene Halogene	PFHpA =	Perfluorheptansäure
HPLC-ESI-MS/MS =	Hochleistungsflüssigkeitschromatografie gekoppelt mit der Tandem-Massenspektrometrie	PFOA =	Perfluoroktansäure
PFC =	Poly- und perfluorierte Verbindungen; folgende Abkürzungen für Einzelverbindungen wurden verwendet:	PFNA =	Perfluorononansäure
PFBA =	Perfluorbutansäure	PFDA =	Perfluordekansäure
PFPeA =	Perfluorpentansäure	PFBS =	Perfluorbutansulfonsäure
		PFHxS =	Perfluorhexansulfonsäure
		PFOS =	Perfluoroktansulfonsäure
		6:2 FTSA =	6:2-Fluortelomersulfonsäure (Synonym: H4PFOS)
		8:2 FTSA =	8:2-Fluortelomersulfonsäure (Synonym: H4PFDS)
		FOSA =	Perfluoroktansulfonsäureamid

sen. Entsprechend selten liegen in Oberflächenwässern Werte über der Bestimmungsgrenze vor. Von 22 analysierten Fließgewässerproben überschnitten nur drei Proben die Bestimmungsgrenze (bei Einsatz des Autosamplers: 0,8 µg/l).

Fazit

Die bei der Methodenentwicklung erreichte Bestimmungsgrenze reicht aus, um zwischen diffus belasteten Wasserproben (ca. < 1 µg/l AOF) und spezifisch belasteten Wässern, z. B. durch bestimmte Indirekteinleiter beeinflusste Abwässer oder Grundwasserunreinigungen nach Einsatz fluorhaltiger Feuerlöschmittel, zu unterscheiden. Die Bestimmung dieses Gruppenparameters zeigte, dass es in vielen Proben noch einen großen Anteil nicht identifizierten organisch gebundenen Fluors gibt. Andere anthropogene Einträge, u. a. durch fluorierte PSM-Wirkstoffe und pharmazeutische Wirkstoffe, können hierbei ebenfalls eine Rolle spielen. Wie hoch dieser Anteil gegenüber dem in PFC gebundenen Organofluor ist, lässt sich derzeit allerdings nur schwer abschätzen. Hierzu besteht weiterer Forschungsbedarf.

Diese Arbeiten gingen als eine der Grundlagen in die Normungsarbeit zur Aufschlüsselung des AOF im Rah-

men der DIN-Arbeitsgruppe NA 119-01-03-01-12 AK Arbeitskreis Ionenchromatografische Verfahren ein.

Danksagung und Schlussbemerkung

Wir danken dem DVGW (Projekt W 03-01-10) für die finanzielle Unterstützung.

Des Weiteren sei der der Firma a1-environmental GmbH für die Unterstützung der Entwicklungsarbeiten zum AOF, Dr. Appl von der Firma. Dr. Felgenträger & Co. Öko.-chem. und Pharma GmbH, Dessau-Roßlau, für die Bereitstellung der Aktivkohle sowie allen beteiligten Kolleginnen und Kollegen des TZW gedankt.

Für ihre hervorragende Masterarbeit „Optimisation and application of an analytical method for the determination of adsorbable organofluorine compounds (AOF) in the water cycle“, die am TZW in Karlsruhe durchgeführt wurde, erhielt Sarah Willach, Universität Duisburg-Essen, den DVGW-Studienpreis 2013: <http://www.dvgw.de/dvgw/nachwuchsfoerderung/dvgw-studienpreis/studienpreistraeger-wasser/> ■

Literatur:

[1] Skutlarek, D., Exner, M., Färber, H. (2006) Perfluorierte Tenside (PFT) in der aquatischen Umwelt und im Trinkwasser; UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 18, 151-154

- [2] BNN (2014) Badische Neueste Nachrichten, Rastatt/Gaggenau und Baden-Baden, 30.05.2014: „PFC-Belastungen sind keine Gefahr, Ermittlungen gegen eine Lieferfirma laufen“
- [3] Place, B.J., Field, J.A. (2012) Identification of novel fluorochemicals in aqueous film-forming foams used by the US Military. Environ. Sci. Technol. 46, 7120-7127
- [4] Backe, W.J., Day, T.C., Field, J.A. (2013) Zwitterionic, cationic, and anionic fluorinated chemicals in aqueous film forming foam formulations and groundwater from US Military bases by nonaqueous large-volume injection HPLC-MS/MS. Environ. Sci. Technol. 47, 5226-5234
- [5] D'Agostino, L.A., Mabury, S.A. (2014) Identification of novel fluorinated surfactants in aqueous film forming foams and commercial surfactant concentrates. Environ. Sci. Technol. 48, 121-129
- [6] ISO 25101 (2009) Water quality – Determination of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) – Method for unfiltered samples using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry
- [7] DIN 38407-42 (2011) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 42: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Wasser – Verfahren mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) nach Fest-Flüssig-Extraktion (F 42)
- [8] DIN 38409-29 (1996) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) – Teil 29 (Entwurf): Bestimmung der gelösten, adsorbierbaren organisch gebundenen Fluorverbindungen (AOF) (H 29)
- [9] Miyake, Y., Yamashita, N., Rostkowski, P., So, M. K., Taniyasu, S., Lam, P. K., Kannan, K. (2007) J. Chromatogr. A, 1143, 98-1004
- [10] Wagner, A., Raue, B., Brauch, H.-J., Worch, E., Lange, F.T. (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

Die Autoren

Dr. Frank Thomas Lange ist Leiter der F&E-Gruppe „Analytik, Vorkommen und Verhalten von Spurenstoffen“ am TZW.

Sarah Willach M.Sc. ist Doktorandin an der Universität Duisburg-Essen, Fakultät für Chemie, Arbeitsgruppe Instrumentelle Analytische Chemie unter der Leitung von Prof. Dr. Torsten C. Schmidt.

Prof. Dr. Heinz-Jürgen Brauch ist Leiter der Abteilung „Analytik und Wasserbeschaffenheit“ am TZW.

Kontakt:

DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW)

Karlsruher Str. 84
76139 Karlsruhe

Tel.: 0721 9678-157

E-Mail: frankthomas.lange@tzw.de

Internet: www.tzw.de