



Nachweis von Flugzeug- und Betriebsflächenenteisungsmitteln im Oberflächenabfluss des Flughafens Hannover-Langenhagen mittels Festphasenmikroextraktion

Elke Fries (fries@usf.uos.de), Sven Ernesti¹ (sven.ernesti@erftverband.de), Jörg Klasmeier (jklasmei@usf.uos.de), Heiner Fletemeyer² (h.fletemeyer@hannover-airport.de)

Institut für Umweltsystemforschung, Universität Osnabrück, Barbarastraße 12, 49076 Osnabrück.

¹ aktuelle Adresse: Erftverband, Abteilung: Flussgebietsbewirtschaftung, Am Erftverband 6, 50126 Bergheim

² Flughafen Hannover-Langenhagen, Petzelstrasse 84, 30855 Langenhagen.

Zusammenfassung

Damit Flugzeuge bei winterlichen Temperaturen starten können, werden diese mit einem Gemisch aus Wasser und Propylenglykol besprüht. Zur Enteisung der versiegelten Flächen werden heute auf Flughäfen meist Enteisungsmittel auf Kaliumformiatbasis verwendet. Es werden zwei Verfahren zum Nachweis von Propylenglykol (PG) und Kaliumformiat (KF) in wässriger Matrix vorgestellt, die auf Festphasenmikroextraktion (SPME) und anschließender GC-MS-Analyse basieren. In der Enteisungssaison 2007/08 wurden an der Bodenfilteranlage des Flughafens Hannover-Langenhagen Zulauf- und Ablaufproben auf PG und KF analysiert. Sowohl PG als KF konnten im Zulauf nachgewiesen werden. Die Konzentrationen beider Substanzen in den Ablaufproben lagen unterhalb der Nachweisgrenzen von 115 µg/L für PG und 176 µg/L für KF.

Einleitung

Der Rekord-Winter 2009/10 beschert Deutschland die längste Periode einer zusammenhängenden Schneedecke seit 25 Jahren mit ständig neuen Schneefällen und Dauerfrost. Damit ein Flugzeug bei winterlichen Temperaturen starten kann, müssen Eis und Schnee aus Gewichtsgründen entfernt werden. Zum anderen müssen die beweglichen Teile an Tragflächen und Leitwerken funktionstüchtig gehalten werden. Hierzu werden chemische Flugzeugenteisungsmittel eingesetzt. Für eine Dauer von ca. 10 Minuten wird das Flugzeug mit einem Gemisch aus Wasser und Propylenglykol (PG) besprüht (siehe Abbildung 1).

Die Ausbringungsmengen der Flugzeugenteisungsmittel sind enorm. Am Flughafen Frankfurt am Main können an einem Tag bis zu 500 000 Liter ausgebracht werden (Deutsche Lufthansa AG, 2001). Bei Flugzeugenteisungsmitteln unterscheidet man im Wesentlichen zwei Haupttypen (Typ I und Typ IV), die sich hinsichtlich ihres Propylenglykolanteils unterscheiden, wobei Typ IV den höheren Anteil aufweist. Am Flughafen München wurden während der letzten Enteisungssaison (Oktober 2008 bis März 2009) 10 711 Flugzeuge enteist, wozu 3 991 000 Liter des Typs I und 1 114 000 Liter des Typs IV verwendet wurden (EFM, 2009). Flugzeugenteisungen werden auf speziellen „deicing pads“ durchgeführt, um das stark organisch belastete Abwasser sammeln zu können und es anschließend fachgerecht zu

entsorgen. Durch Verdriften während der Flugzeugenteisung, durch Abtropfen bis zum Erreichen der endgültigen Startposition und durch Abrieb des Schutzfilms während des Startvorgangs ist allerdings mit einem diffusen Eintrag von PG auf versiegelte Flächen im Flughafenbereich zu rechnen. Neben den Flugzeugen müssen auch Start- und Landebahnen sowie andere Flughafenflächen von Eis und Schnee befreit werden. Dazu werden heute auf Flughäfen neben der mechanischen Räumung meist Enteisungsmittel auf Kaliumformiatbasis verwendet (Abbildung 2).



Abb. 1. Flugzeugenteisung am Flughafen Hannover-Langenhagen (Foto: Flughafen Hannover-Langenhagen GmbH)

Von den Flughafenflächen werden sowohl PG als auch Kaliumformiat (KF) mit dem Niederschlag abgespült. Der belastete Oberflächenabfluss hat einen relativ hohen Gehalt an Gesamtkohlenstoff (TOC) und kann daher nicht direkt über die Vorfluter entsorgt werden. Die Einleitungsgrenzwerte werden von den Überwachungsbehörden in Abhängigkeit von der Vorflutersituation festgelegt. Die Behandlung der flächenhaften Abspülungen der versiegelten Flughafenflächen durch Regen erfolgt nicht nach einheitlichen Methoden. Das Spektrum der Verfahren reicht von betriebseigenen Bodenfilteranlagen bis hin zu Einleitungen in Regenwasserkanäle mit anschließender Behandlung in kommunalen Kläranlagen.

Zur Ermittlung und Kontrolle der Effizienz von Behandlungsanlagen sowie zur Kontrolle von Sicker- und Grundwasser im Einzugsbereich von Flughäfen sind empfindliche Analysemethoden notwendig. PG wird meist nach Flüssig-Flüssig-Extraktion mittels GC-MS bestimmt (EPA, 1992). KF dissoziiert in wässriger Lösung in Kalium- und Formiat (CHOO⁻)-Ionen. Es ist eine direkte Analyse von Formiat mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) und Diodenarray-Detektor mit einer Nachweisgrenze von 0,5 mg/L beschrieben worden (Hellstén et al., 2005).

In diesem Artikel werden zwei empfindliche Analysemethoden zum Nachweis von PG und KF in wässrigen Proben vorgestellt, die auf Festphasenmikroextraktion (SPME) und anschließender Analyse mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) basieren. Die Methoden wurden zum Nachweis von PG und KF im Oberflächenabfluss des Flughafens Hannover-Langenhagen in der Enteisungssaison 2007/08 verwendet.



Abb. 2. Flächenenteisung am Flughafen Hannover-Langenhagen (Foto: Flughafen Hannover-Langenhagen GmbH)

Probenahme und Analytik

An den Bodenfilteranlagen des Flughafens Hannover-Langenhagen wird während der Enteisungssaison der Oberflächenabfluss, der die flächenhaften Abspülungen der Roll-, Start- und Landebahnen durch Regen enthält, an drei Standorten in insgesamt 12 Speicherbecken gesammelt und anschließend auf insgesamt sieben Filterbeete in täglichen Beschickungen aufgebracht. Der Oberflächenabfluss enthält grundsätzlich kein Flugzeugenteisungsabwasser, da dieses getrennt aufgesammelt und entsorgt wird. In der Enteisungssaison 2007/08 wurden an der Bodenfilteranlage Nordost zu verschiedenen Zeitpunkten der Zulauf sowie die Abläufe der Filterbeete 3 und 4 als Stichproben beprobt. Bei Filterbeet 3 wurden zusätzlich Stichproben aus unterschiedlichen Filtertiefen (5, 10, 20 und 30 cm) entnommen.

Sämtliche Analysen wurden mit einem MPS 2 XL Autosampler der Firma Gerstel (Mülheim an der Ruhr) durchgeführt. Die anschließende GC-MS-Analyse erfolgte mit einem Gerät der Firma Agilent Technologies (GC 6890N, MSD5973).

Zum Nachweis von PG in wässrigen Proben wurde die direkte Festphasenmikroextraktion (solid-phase microextraction, SPME) angewendet. Das Probenvolumen betrug 18 ml. Die GC-Analyse erfolgte im Splitless-Modus. Als interner Standard diente [2H]4-Ethylenglykol. Als GC Säule kam eine 30 m DB-Wax Kapillarsäule (Agilent Technologies) mit einem Innendurchmesser von 0.25 mm und einer Filmdicke von 0.5 µm zum Einsatz. Weitere Einzelheiten zur Methode finden sich bei Fries und Ernesti (2010).

Das Probenvolumen für die KF Analytik betrug 4 ml, als interner Standard diente Natrium[2H]formiat. Nach Ansäuern mit 30 mg Phosphorsäure (85%) wurde die Ameisensäure durch Zugabe von 40 mg Methanol methyliert. Dabei entsteht Methylformiat sowie [2H]Methylformiat, welche mittels Festphasenmikroextraktion aus dem Gasraum (headspace solid-phase microextraction, HS-SPME) analysiert wurden. Es wurde eine 30 m HP-5 Kapillarsäule (Agilent Technologies) mit einem Innendurchmesser von 0.25 mm und einer Filmdicke von 0.25 µm verwendet. Detaillierte Informationen zur Analysemethoden sind bei Fries und Klasmeier (2009) zu finden.

Ergebnisse

Propylenglykol

Die höchste Extraktionseffizienz für PG wurde mittels einer 85-µm Polydimethylsiloxane/Carboxen Faser (Supelco) erzielt. Die optimalen Desorptions-, Ausheiz- und Extraktionsbedingungen lagen bei 250°C für 13 Minuten, bei 310°C für 20 Minuten bzw. bei 60°C für 30 Minuten ohne Salzzugabe.

Für die höchste und niedrigste Verdünnung der Kalibriergerade (504 µg/L bzw. 20 160 µg/L) wurde im F-Test Varianzhomogenität festgestellt (p-Wert = 0,1, Freiheitsgrade $f_1 = f_2 = 5$). Aufgrund eines Blindwertes wurde die Nachweisgrenze (NG) nach DIN 32645 ermittelt und lag bei 115 µg/L. Die Präzision der SPME/GC-MS Methode wurde bei einer PG-Konzentration von 433 µg/L bestimmt und lag bei 5,6 % (n=6).

In den drei Proben aus dem Zulauf der Bodenfilteranlage vom 18.01.2008 lag die PG-Konzentration zwischen 10707 and 10839 µg/L. Bei Filterbeet 3 konnte PG in der Probe aus einer Tiefe von 5 cm noch mit einer Konzentration von 5883 µg/L nachgewiesen werden. Erst in der Probe aus einer Tiefe von 30 cm war PG nicht mehr nachweisbar. In den Abläufen der Filterbeete 3 und 4 konnte PG ebenfalls nicht mehr nachgewiesen werden.

Kaliumformiat

Aus der Analyse im Splitless-Modus resultierte ein Doppelpeak für Methylformiat, weshalb die weiteren Analysen mit einem Splitverhältnis von 10:1 durchgeführt wurden. Aufgrund eines Blindwertes wurde die Nachweisgrenze (NG) nach DIN 32645 ermittelt und lag bei 176 µg/L.

Die Konzentration an KF in einer Probe vom 18.01.2008 aus dem Zulauf betrug 199 000 µg/L. In den Zulaufproben vom 26.03.2008 und vom 03.04.2008 lagen die Konzentrationen bei 228 600 µg/L bzw. bei 129 300 µg/L. Bei Filterbeet 3 konnte KF in der Probe vom 18.01.2008 aus einer Tiefe von 5 cm noch mit einer Konzentration von 189 000 µg/L nachgewiesen werden. Die KF-Konzentration nahm mit zunehmender Tiefe ab. In den Ablaufproben der Filterbeete 3 und 4 vom 18.01.2008 konnte KF nicht mehr nachgewiesen werden.

Schlussfolgerungen

PG und KF konnten mittels der SPME/GC-MS bzw. HS-SPME/GC-MS in Oberflächenabflussproben kostengünstig und zeiteffizient nachgewiesen werden. Die Empfindlichkeit der hier vorgestellten Analysemethoden ist besser als die derzeit von Analysenlabors im Routinebetrieb eingesetzten Messverfahren zum Nachweis von PG und KF in wässrigen Proben. Die NG für PG einer von der amerikanischen Umweltbehörde EPA vorgeschlagenen Analysemethode liegt beispielsweise bei 18 mg/L (Corsi et al., 2003). Am Flughafen Frankfurt werden Grundwasserproben auf den Gehalt an PG und KF untersucht wobei die geringsten Werte der „hauseigenen“ Verfahren mit 8 mg/L für PG bzw. mit 1 mg/L für Formiat angegeben werden (Institut Fresenius, 2006).

Die Ergebnisse zeigen, dass KF während der Enteisungs-saison erheblich zum TOC-Gehalt des Oberflächenabflusses von Flughäfen beiträgt. Weiterhin kommt es zu einem diffusen Eintrag von PG in den Oberflächenabfluss. Zur Ermittlung der Anteile der möglichen Eintragspfade (Verdriften während der Flugzeugenteisung, Abtropfen bis zum Erreichen der endgültigen Startposition, Abrieb des Schutzfilms während des Startvorgangs) sind weitere detaillierte Untersuchungen notwendig.

Die Behandlung des Oberflächenabflusses in der Bodenfilteranlage des Flughafens Hannover-Langenhagen führte zu einer effizienten Entfernung sowohl von KF als auch von PG, so dass beide Substanzen in den Ablaufproben nicht mehr nachweisbar waren. Die Konzentrationen beider Substanzen im Bodenfilter nahmen mit der Filtertiefe ab. Die Wahl einer ausreichenden Filtertiefe ist somit bei der Planung einer Bodenfilteranlage entscheidend.

Literatur

- Deutsche Lufthansa AG (2001) Balance, facts and figures: key data on environmental care and sustainability at Lufthansa. Publisher: Deutsche Lufthansa AG Corporate Communications, Issue 2000/2001, Germany.
- DIN 32645. Nachweisgrenze, Erfassungsgrenze, Bestimmungsgrenze. Deutsches Institut für Normung e.V. Berlin, 1994.
- Corsi, S. R.; Zitomer, D. H.; Field, J. A.; Cancilla, D. A. (2003) Nonylphenoethoxylates and other additives in aircraft deicers, anticlers, and waters receiving airport runoff. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4031.
- EFM - Gesellschaft für Enteisen und Flugzeugschleppen am Flughafen München mbH (2009) Aircraft De-icing and Towing Services Munich Airport. Report on the De-icing Season 2008/2009 at Munich Airport. München, 25.05.2009.
- Fries, E., Klasmeier, J. (2009) Analysis of potassium formate in airport storm water runoff by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *J Chromatogr A.* 1216, 879.
- Fries, E., Ernesti, S. Analysis of propylene glycol in airport surface runoff by solid-phase micro extraction (SPME) and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). In: Toma J. Quintin, Ed: *Chromatography: Types, Techniques and Methods*. Publisher: Nova Science Publishers, Inc., New York, 2010. ISBN: 978-1-60876-316-0.
- Hellstén, P.P., Salminen, J.M., Jørgensen, K.S., Nystén, T.H.J. (2005) Use of potassium formate in road winter deicing can reduce groundwater deterioration. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5095.
- Institut Fresenius (2006) Ausbau Flughafen Frankfurt Main. Gutachten G5, Anlage 3. Hydrologie und Hydrogeologie. Taunusstein, Dezember 2006.

Danksagung:

Die Autoren danken Herrn Ulrich Behrens für die Unterstützung bei den Probenahmen. Wir bedanken uns bei Frau Dr. Katrin Kayser von der Universität Hannover sowie Frau Claudia Bruns von der Aquaplaner Ingenieurgesellschaft Hannover für die zahlreichen Diskussionen zur Behandlung von Oberflächenabfluss in Bodenfilteranlagen. Weiterhin danken wir der Universität Osnabrück für die finanzielle Unterstützung der Feld- und Laborarbeiten.

Korrespondenzadresse

Prof. Dr. Elke Fries
Institut für Umweltsystemforschung (USF)
Universität Osnabrück
Barbarastraße 12
49076 Osnabrück
Tel. 0541/969-3441
E-Mail: fries@usf.uos.de