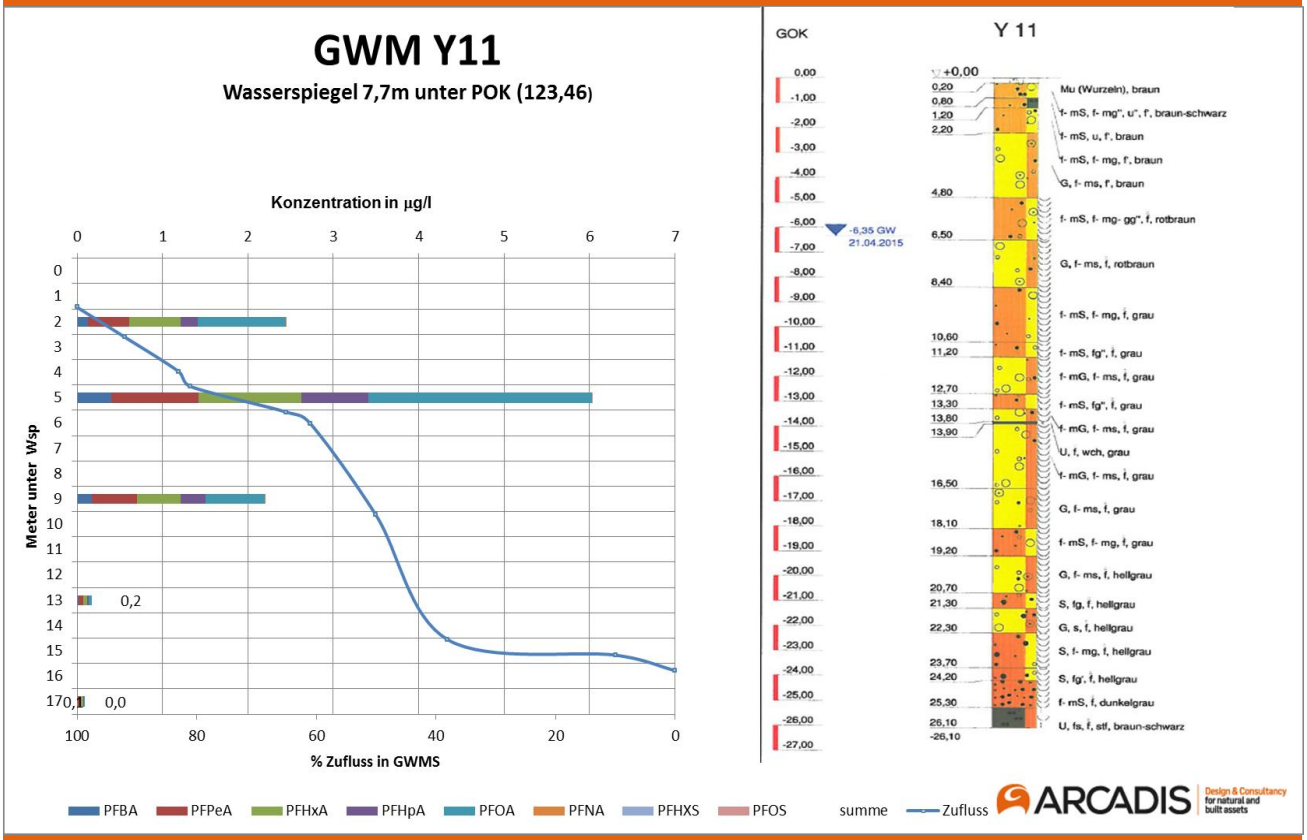
PFC-BELASTUNGEN IN MITTEL- UND NORDBADEN

Modellstudie zur Untersuchung des Eintrags von PFC aus belasteten Böden in das Grundwasser
- Schlussbericht -

31. OKTOBER 2018

AUFTRAGGEBER: REGIERUNGSPRÄSIDIUM KARLSRUHE



Die Modellstudie wurde gefördert mit Landesmitteln durch das Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg.

Besonderer Dank gilt den Mitgliedern des Projektbegleitkreises

- **Regierungspräsidium Karlsruhe**
  (Frau Adler-Kuhn, Herr Haller, Frau Kaiser, Frau Rößing, Herr Dr. Striegel)
- **Stadt Baden-Baden**
  (Herr Noyes, Herr Schmid, Herr Teichmann)
- **Landratsamt Rastatt**
  (Herr Flittner, Herr Hennegriff, Herr Krakau, Herr Söhlmann)
- **Stadt Mannheim**
  (Herr Felgenträger, Herr Müller)
- **Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg**
  (Herr Bierreth, Herr Dr. Dreher, Herr Gudera, Herr Dr. Kohler, Herr Dr. Nöltner, Frau Dr. Osterauer, Herr Dr. Schäfer)
- **Landwirtschaftliches Technologiezentrum Augustenberg**
  (Herr Dr. Breuer, Frau Dr. Mechler)
- **Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau Baden-Württemberg**
  (Herr Dr. Thum, Herr Dr. Weinsziehr)
- **Ingenieurgesellschaft Prof. Kobus und Partner GmbH**
  (Herr Durach, Herr Dr. Lang)
- **Umweltministerium Baden-Württemberg**
  (Frau Dr. Ungermann)

Außerdem gilt unser Dank den, an der Elutionsstudie beteiligten Institutionen und Firmen, insbesondere

- **BGD Boden- und Grundwasserlabor GmbH Dresden**
  (Frau Hellmann, Herr Dost)
- **Technologiezentrum Wasser Karlsruhe**
  (Herr Dr. Lange, Herr Dr. Sacher, Herr Dr. Scheuer)
- **ALcontrol Laboratories Frankfurt und Flintshire**
  (Herr Fagiuoli)

und natürlich allen hier nicht genannten Kolleginnen und Kollegen, die zu dem Gelingen beigetragen haben.

Kontakt

Arcadis Germany GmbH

BEARBEITER

Dr. rer. nat. Michael Reinhard

Dr. rer. nat. Thomas Held

T 0721 98580-28

E michael.reinhard@arcadis.com

Griesbachstraße 10

76185 Karlsruhe

DEUTSCHLAND

Projekt-Nr. DE0115.000.069.0120

Arcadis Germany GmbH

Griesbachstraße 10
76185 Karlsruhe
Germany
+49 721 98580-0
www.arcadis.com

Geschäftsführer:
Marcus Herrmann (CEO)

Amtsgericht Darmstadt
HRB 8128

U:\DE0124\2015\DE0115_000126_RA-BAD_PFC-Belastungen_RP-KA\0120_TL_Netzplannr\80_Berichte_Anl\Endfassung\181102_BER_PFC_Modellstudie - Bericht.docx

INHALTSVERZEICHNIS

Zusammenfassung **10**

1 Einführung **14**

2 Wissenstand zu Mobilisierung und Transport der PFC (Bearbeitung im Jahr 2015) **15**

2.1 Praxiserfahrungen zu Elution und Grundwassertransport aus anderen PFC-Belastungsfällen **15**

2.2 Sorptionstypen **19**

2.2.1 Einfluss der hydrophoben Bindung 19

2.2.2 Einfluss der elektrostatischen Bindung 22

3 Untersuchungen zur Sorption **24**

3.1 Sorptionsversuche Stufe 1 (Bearbeitung im Jahr 2015) **24**

3.1.1 Konzept Sorptionsversuche 24

3.1.2 Untersuchte PFC und chemische Analyseverfahren 24

3.1.3 Verwendete Bodenproben und Versuchsdurchführung 26

3.1.4 Ergebnisse der Sorptionsversuche Stufe 1 28

3.2 Sorptionsversuche Stufe 2 (Bearbeitung in Jahren 2017 und 2018) **32**

3.2.1 Konzept Sorptionsversuche 32

3.2.2 Bestimmung des K_{oc} und Auswahl Bodenproben 33

3.2.3 Durchführung Sorptionsversuche 37

3.2.4 Ergebnisse der Sorptionsversuche Stufe 2 38

4 PFC-Konzentrationen im Eluat (aktualisierte Auswertung 2018) **42**

5 Wissensstand Precursor-Abbau (Stand 2016) **45**

6 Precursor-Analysen im Boden und Grundwasser (Bearbeitung im Jahr 2015) **52**

7 Laborversuch zum Precursor-Abbau (Bearbeitung in Jahren 2017 bis 2018) **64**

7.1 Konzept des Säulenversuchs **64**

7.2 Durchführung des Säulenversuchs **65**

7.3 Ergebnisse Säulenversuch **66**

8 Fazit und Hinweise für die Praxis **72**

8.1 Grundsätzliche Hinweise 72

8.2 Konzeptionelles Standortmodell und Grundlagen für Sickerwasserprognose für Mittel- und Nordbaden 72

8.3 Beispiel Sickerwasserprognose 76

9 Vorschläge für weiteren Forschungsbedarf 83

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1	PFC-Belastung (Gesamtgehalte) ausgewählter Bodenproben eines Standortes mit Löschschaumkontamination sechs Jahre nach Schadenseintritt [62]	16
Abbildung 2	PFC-Verteilung im Boden eines Standortes mit Löschschaumkontamination in unterschiedlichen Tiefen (Gehalte in µg/kg) [62]	17
Abbildung 3	PFC-Fingerprints im Grundwasser in verschiedenen Entfernungen zum Schadensherd mit Löschschaumkontamination (Fließrichtung: GWM A (Schadensherd) → GWM C) [62]	17
Abbildung 4	Sorption kurz- und längerkettiger Perfluorcarbonsäuren an drei verschiedene Böden (A, B, C) (entnommen aus [56])	20
Abbildung 5	PFC-Verteilungsmuster am gesamten Untersuchungsbereich (Stand 2015) (Mittelwerte; oben: Boden (n = 126), unten: Grundwasser (n = ca. 150))	25
Abbildung 6	Korrelation KD und TOC	30
Abbildung 7	Korrelation KD mit verschiedenen Parametern	31
Abbildung 8	Profilschnitt Bereich Ottersdorf	34
Abbildung 9	Profil Bohrung B7T Ottersdorf mit TOC-Gehalten der Kornfraktion (<2 mm) und den weiter untersuchten Bodenproben	35
Abbildung 10	Auswertung Sorptionsversuche für Sand mit TOC 0,024 % und 0,037 %	38
Abbildung 11	Korrelation des aus der Eluatkonzentration, TOC, KOC (35 L/kg) berechneten PFOA-Gehalts mit dem tatsächlich gemessenen PFOA-Gehalt im Boden	43
Abbildung 12	Korrelation des aus der Eluatkonzentration, TOC, KOC (188 L/kg) berechneten PFDA-Gehalts mit dem tatsächlich gemessenen PFDA-Gehalt im Boden	44
Abbildung 13	Precursor und messbare PFC als Teilmenge der PFC	45
Abbildung 14	Chemische Struktur der PAP (hier: di-PAP)	49
Abbildung 15	Vermutlicher Abbauweg der Fluortelomeralkohole	50
Abbildung 16	Konzentrationen von 6:2 FtS, 6:2 diPAP, 8:2 FtS und 8:2 diPAP (links) und deren Oxidationsprodukte nach Oxidation mit 20 mM Persulfat und 50 mM NaOH (rechts) [64]	51
Abbildung 17	Beispiele für Precursor (als Vergleich links unten die perfluorierten PFC) [64]	52
Abbildung 18	Analyse auf Gesamtmasse der oxidierbaren Precursor [43]	53

Abbildung 19	Ergebnisse der Precursor-Analytik (C4 – C8) (oben: Wasserproben, unten: Bodenproben)	56
Abbildung 20	Ergebnisse der Precursor-Analytik (Boden) oben: (sämtliche Perflurcarbonsäuren, unten: Perfluorcabonsäuren ≤ C8) – Stufe 2	59
Abbildung 21	Ergebnisse der Precursor-Analytik (Wasser; sämtliche nachweisbaren Perflurcarbonsäuren) – Stufe 2	61
Abbildung 22	Korrelation der berechneten zur gemessenen Fluorid-Konzentration der PFC	63
Abbildung 23	Versuchsschema Säulenversuch	64
Abbildung 24	Säulenversuch im Labor (Foto BGD Ecosax)	66
Abbildung 25	Entwicklung der PFAA-Gehalte im Feststoff in der Bodensäule	67
Abbildung 26	Entwicklung der PFAA-Konzentrationen im Eluat der Bodenproben aus der Bodensäule	67
Abbildung 27	Entwicklung der PFAA-Konzentrationen (Summe PFBA bis PFOA) und des AOF im Eluat der Bodenproben aus der Bodensäule	68
Abbildung 28	Entwicklung der H4PFUnA-Gehalte in der Bodensäule	69
Abbildung 29	Entwicklung der kumulierten PFCA-Massen (PFBA bis PFOA) im Waschwasser	69
Abbildung 30	Entwicklung der PFCA-Summenkonzentration (PFBA bis PFOA) im Waschwasser	70
Abbildung 31	Modell der PFC-Verfrachtung	73
Abbildung 32:	Schema zum Einmischverhalten der PFC in den Grundwasserleiter	78

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1	Prognose eines Elutionsverlaufs PFC-hochbelasteter Böden (aus [47])	15
Tabelle 2	Adsorptionskoeffizienten und Retardationsfaktoren für einige PFC	21
Tabelle 3	Verfügbarkeit der PFC für die Sorptionsstudien (Stand 2015)	26
Tabelle 4	Zusammensetzung des für die Versuche verwendeten synthetischen Grundwassers	27
Tabelle 5	Versuchsansätze	27
Tabelle 6	Charakterisierung der für die Sorptionsstudie vorgesehenen Bodenproben	28
Tabelle 7	Charakterisierung des Überstandes am Ende der Sorptionsversuche (Median)	29
Tabelle 8	Ermittelte K_D- und K_{OC}-Werte	30
Tabelle 10	Versuchsansätze (Bodenproben aus Bohrung B7T Ottersdorf)	36
Tabelle 11	Ergebnisse Sorptionsversuche (K_D-, Koc-Werte und Retardationsfaktor) für Sand < 2 mm	39
Tabelle 12	Analyseergebnisse Sorptionsversuche Stufe 2 (kurzkettige PFC= PFC C4-C6 Mix; langkettige= PFC C6-C8 Mix)	40
Tabelle 12	K_D- und K_{OC}-Werte	42
Tabelle 14	Precursor-Abbaugeschwindigkeiten	48
Tabelle 15	Für Precursor-Analytik verwendete Proben – Stufe 1	54
Tabelle 16	Ergebnisse der Precursor-Analytik (Grundwasserproben) – Stufe 1	55
Tabelle 17	Ergebnisse der Precursor-Analytik (Bodenproben) – Stufe 1	55
Tabelle 18	Für Precursor-Analytik verwendete Proben – Stufe 2	57
Tabelle 19	Ergebnisse der Precursor-Analytik (Bodenproben) – Stufe 2	58
Tabelle 20	Ergebnisse der Precursor-Analytik (Wasserproben) – Stufe 2	61
Tabelle 20	Abgeschätzte Retardationsfaktoren R (Stand 2015)	77
Tabelle 21	Exemplarische Sickerwasserprognose (Berechnung aus Bodengehalten)	80
Tabelle 22	Exemplarische Sickerwasserprognose (Berechnung aus Bodeneluaten)	81

ANHANG

ANHANG 1 LITERATUR

ANHANG 2 SORPTIONSVERSUCHE: VERSUCHSDESIGN-EINFLUSS- ANALYSE

ANLAGEN

Anlage 1 Berichte Alcontrol zu Precusoranalysen (TOP-Assay)

Anlage 2 Bericht BGD zu Versuchsdurchführung Sorptionsversuche (Teil1) inkl. Analyseberichten TZW

Anlage 3 Bericht BGD zu Versuchsdurchführung Sorptionsversuche (Teil 2) und Säulenversuch inkl. Analysenberichten TZW

Zusammenfassung

In Mittel- (Landkreis Rastatt und Stadt Baden-Baden) und Nordbaden (Stadt Mannheim) sind flächenhafte PFC-Verunreinigungen im Boden und im Grundwasser vorhanden. Die vom Regierungspräsidium Karlsruhe beauftragte Modellstudie hatte das Ziel, für diese großflächigen Verunreinigungen Informationen zu dem bislang unbekannten Auslaugungs- und Transportverhalten der relevanten Einzelstoffe zu gewinnen. Die in der Modellstudie gewonnenen Ergebnisse wurden stufenweise zwischen 2015 und 2018 erarbeitet und flossen kontinuierlich in die Gesamtbearbeitung und -beurteilung des Schadensfalls ein. Die Grundwassermodellierung der LUBW wurde durch im Projekt abgestimmte konzeptionelle Ansätze und mit aus Laborversuchen abgeleiteten Daten unterstützt.

Nach einer Recherche zum Wissensstand über die Mobilisierung und den Transport der PFC mit Auswertung nationaler und internationaler wissenschaftlicher Veröffentlichungen, wurden zwei wesentliche Fragestellungen herausgearbeitet. Zu den in Mittel-und Nordbaden vorkommenden Karbonsäuren der PFC gab es in der Literatur, wenn überhaupt, nur spärliche Informationen zum Sorptions- und Freisetzverhalten. Außerdem gab es nach der Recherche Vermutungen, dass möglicherweise Vorläufersubstanzen, so genannte Precursor eine Rolle spielen können. Aus diesen Precursor könnten sich durch mikrobiellen Abbau, mobile perfluorierte Einzelsubstanzen als Endprodukte bilden und zum Schadstoffaustrag beitragen.

Die Untersuchungen zum Sorptions- und Freisetzverhalten erfolgten zweigeteilt.

1. Stufe. In der ersten Stufe (2015) fanden Untersuchungen der Oberböden (Ackerböden) statt. Es wurde untersucht, welche Sorptionsmechanismen relevant sind und Informationen zu Sorptionskoeffizienten gewonnen. Aus zehn repräsentativ ausgewählten Oberbodenproben wurden nach chemischen Analysen von bodentypischen Parametern fünf Proben ausgewählt, bei denen die Parameter eine hinreichende Bandbreite aufwiesen. Für diese fanden Sorptionsversuche mit künstlichem Grundwasser statt.

Die Versuchsergebnisse der ersten Stufe zeigten für die Einzelstoffe PFHxS, PFOS, PFOA und PFDA eine Sorption an den Boden. Für die kleineren PFC-Moleküle PFBA, PFBS und PFHxA konnte keine Sorption festgestellt werden. Diese schwächer sorbierenden Verbindungen werden offenbar von den stärker sorbierenden PFHxS, PFOS, PFOA und PFDA verdrängt. Das bedeutet, dass es bei einer Schadstofffahne oder im Sickerwasser zu einem zeitverzögerten Austrag von geringer sorbierenden Substanzen durch Verdrängung durch stärker sorbierende Substanzen kommen kann.

Eine Multiparameter-Analyse ergab, dass die Sorption maßgeblich vom organischen Kohlenstoffanteil des Bodens (TOC) abhängt. Dies würde für Böden mit geringerem TOC-Anteil bedeuten, dass nach Belegung der Sorptionsplätze durch Stoffe mit hoher Sorptionsstärke, die kleineren PFC-Moleküle quasi unretardiert transportiert werden.

2. Stufe. In einer zweiten Stufe (2017/2018) erfolgten Sorptionsversuche mit einem künstlichen Wasser, das aus einem PFC Mix C_4-C_6 (PFBA, PFPeA, PFHxA) und einem Wasser aus einem PFC Mix C_6-C_8 (PFHxA, PFHpA, PFOA) bestand. PFHxA wurde zum Vergleich in beiden Wässern zugesetzt. Untersucht wurde sandig, kiesiges Aquifermaterial. Ziel war es, mehr Informationen zum Transportverhalten der PFC in der gesättigten Zone, in den Schadstoffahnen zu gewinnen.

Als Grundlage für die Versuche war es zunächst erforderlich, die organischen Anteile (TOC, total organic carbon) bzw. deren Verteilung im Aquifer systematisch zu bestimmen. Dieser Punkt war bis dato unbekannt und in der Vergangenheit nicht Gegenstand der wissenschaftlichen Forschung. Mit einer Masterarbeit am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) gelang es, die nach DIN übliche analytische Bestimmungsgrenze deutlich zu senken und erstmalig konkrete TOC-Gehalte im Aquifer zu bestimmen. Die festgestellten TOC-Gehalte sind teilweise sehr niedrig und liegen bei den gut durchlässigen Kiesschichten zwischen 0,005 und 0,05 % bezogen auf die Gesamtfraktion des Kieses.

Anschließend wurden vier Proben für weitere Sorptionsversuche aus einem 65 m tiefen Bohrprofil der Ortenau-Formation im Bereich Ottersdorf so ausgewählt, dass sowohl der Tiefenbereich gleichmäßig abgedeckt war als auch Proben mit unterschiedlichen TOC-Gehalten untersucht werden konnten. Für die Sorptionsversuche wurden im Vergleich zu der ersten Stufe, die Konzentrationen des künstlichen Grundwassers abgesenkt.

Für die Aquiferproben mit geringem TOC-Anteil gelang es, auch für die kleineren PFC-Moleküle die Sorptionsstärken zu ermitteln.

Nach den Auswertungen gibt es Hinweise, dass die Sorption von PFC wegen der sehr geringen organischen Anteile im Sand-Kies nicht maßgeblich von der Organik sondern eher von der Sorption auf mineralischen Oberflächen von zum Beispiel Eisenhydroxidbelägen, Calcit oder evtl. Glimmern und Feldspäten, die in Kiesen von granitischen Ursprungs vorkommen, beeinflusst ist.

Precursor.

Der zweite Schwerpunkt der Modellstudie befasste sich mit den Vorläufersubstanzen, den so genannten Precursor. Diese sind polyfluoriert (d.h. nur teilweise fluoriert). Die nicht fluorierten Molekülteile können zu perfluorierten (d.h. vollständig fluorierten) Verbindungen als stabile Endprodukte transformiert werden. Weil es sich bei den PFC nach heutige Schätzung um mehr als 3.000 verschiedene Substanzen handelt, ist eine analytische Erfassung der an einem realen Standort vorkommenden Precursor-Einzelsubstanzen, welche nur einen Bruchteil der möglichen Gesamtmenge umfassen, nur in wenigen Einzelfällen möglich. Für die flächigen Belastungen in Mittelbaden ergab sich zur Bewertung des Schadstoffpotenzials die dringende Notwendigkeit, zu untersuchen, in welchem Umfang Precursor im Boden und Grundwasser vorhanden sind.

Zur Klärung der Frage wurde im Jahr 2015 eine in der wissenschaftlichen Literatur aus dem Jahr 2012, beschriebene Methode (TOP: Total Oxidizable Precursor) für die Erfassung der Summe der transformierbaren Precursor in wässrigen Lösungen auf Bodenanalysen adaptiert und diese erstmalig für Bodenanalysen angewendet. Als Ergebnis der exemplarischen 13 Bodenanalysen wurde festgestellt, dass es erhebliche Anteile von Precursor im Boden vorkommen. Die Grundwasseranalysen zeigten keine Hinweise auf das Vorhandensein von Precursor. Seit 2015 werden im Auftrag des Landes Baden-Württemberg diverse Forschungsvorhaben zur Entwicklung von Verfahren zur Precursoranalyse durchgeführt.

Mit der TOP-Analytik (Total Oxidizable Precursor) ist man in der Lage, das Potenzial der beim oxidativen Precursorabbau entstehenden PFC nach Art und Menge zu charakterisieren.

Neuere Untersuchungen (u.a. des Technologiezentrums Wasser in Karlsruhe) haben die Eignung dieses methodischen Ansatzes bestätigt. Nach der Feststellung, dass Precursor bis zu rund 80 % des Gesamtan-

teils der PFC im Boden ausmachen können, schloss sich die Frage an, ob die Abbaugeschwindigkeit versuchstechnisch ermittelt werden kann.

Freisetzungsverhalten von Perfluoralkansäuren aus Precursor.

Zur Überprüfung des Freisetzungsverhaltens von Perfluoralkansäuren aus Precursor wurde 2017 bis 2018 ein aerober Laborversuch mit Probenmaterial aus einem hochbelasteten Ackerboden mit hohem Precursoranteil durchgeführt.

Der Boden wurde in eine 1 m lange Edelstahlsäule eingefüllt und im Kreislauf (geschlossenes System) mit atmosphärischer Luft durchströmt. Zur Befeuchtung der Luft diente eine mit Leitungswasser gefüllte Waschflasche (Luftbefeuchter). Das gesamte Versuchssystem war geschlossen, um die beim Abbau der Precursor freigesetzten leichtflüchtigen FTOH im geschlossenen System zu halten. Die Luft wurde mit einem Miniverdichter im Kreislauf gepumpt.

In regelmäßigen Zeitabständen (0,5, 1, 3, 6, 9 Monaten) wurde der Luftbefeuchter und der Wasserabscheider abgeklemmt (Vermeidung von FTOH-Ausgasungen), die Bodensäule entnommen, der Boden homogenisiert, eine Teilprobe für die Analytik entnommen und der Restboden zum weiteren Betrieb des Abbauversuches wieder in die Bodensäule gepackt. Nach jeder Probenahme wurde auch das Waschwasser analysiert. Der Laborversuch wurde im Juli 2018 abgeschlossen.

Die Gesamtgehalte in der Bodensäule und die Bodeneluatkonzentrationen zeigten für die Verbindungen PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA einen Anstieg. Die Zunahmen der Konzentrationen im Eluat lagen in der gleichen Größenordnung wie die Zunahme in der Originalsubstanz (Boden). Das heißt, die aus Precusor neu gebildeten PFC sind eluierbar.

Anhand des durchgeführten einzelnen Versuchs konnte in erster Näherung eine Bildungsrate abgeschätzt werden. Diese wurde auf den EOF (Mittelwert aller Analysen 5.470 µg/kg) als Startkonzentration der Summe aller PFAS-Verbindungen einschließlich der Precursor bezogen und wäre übertragbar, wenn die Zusammensetzung der Precursor an anderen Stellen vergleichbar mit dem im Säulenversuch verwendeten Boden ist.

Eine erste Abschätzung der Bildungsrate in einer Bodensäule unter gut durchlüfteten Verhältnissen ergab (Annahme einer Reaktion 0. Ordnung):

- für PFBA 2 bis 4 µg/kg Boden/Jahr (bezogen auf 1000 µg/kg EOF)
- für PFPA 11 bis 16 µg/kg Boden/Jahr (bezogen auf 1000 µg/kg EOF)
- für PFHxA 7 bis 13 µg/kg Boden/Jahr (bezogen auf 1000 µg/kg EOF)
- für PFHpA 5 bis 7 µg/kg Boden/Jahr (bezogen auf 1000 µg/kg EOF)
- für PFOA 6 bis 7 µg/kg Boden/Jahr (bezogen auf 1000 µg/kg EOF)

Die Bildungsrate bezieht sich auf die eingesetzte Probe. In der Vergangenheit kann die Rate höher gelegen haben, wenn zum Beispiel besser abbaubare Precursor vorlagen.

Auch im Waschwasser wurden bei allen Beprobungen PFC und bei zwei Beprobungen AOF bzw. Precursor identifiziert. Es ist unwahrscheinlich, dass die PFC über die Luftfeuchte transportiert wurden. Es kann von einem Austrag der PFC über den Luftpfad aus der Bodensäule in das Waschwasser hinein ausgegan-

gen werden. Dies kann theoretisch über komplexierte perflourierte Verbindungen oder über Fluortelomer-Alkohole geschehen sein. Mit hoher Wahrscheinlichkeit fand der Austrag über Fluortelomer-Alkohole statt, die als Zwischenprodukte beim mikrobiellen Abbau von Precursor in der Bodensäule entstanden sind. Die Fluortelomer-Alkohole haben sich im Waschwasser angereichert und wurden dort mikrobiell zu den gemessenen perfluorierten Verbindungen abgebaut.

Im Säulenversuch konnte der Precursor-Abbau nachgewiesen werden. Insgesamt eignet sich der Säulenversuch dazu, die mikrobielle Abbaugeschwindigkeit der Precursor näherungsweise abzuschätzen.

Als Ergebnis der Modellstudie wurden auch der weitere Forschungsbedarf abgeleitet und Versuchsansätze skizziert.

Im Unterschied zur i.d.R. programmorientierten Grundlagenforschung war es im Rahmen der Modellstudie nicht möglich, die Ergebnisse aus den Sorptionsversuchen und dem Säulenversuch über Versuchsreihen statistisch abzusichern. Dies muss die Aufgabe der zukünftigen wissenschaftlichen Forschung sein.

1 Einführung

Im Raum Rastatt und Baden-Baden (Mittelbaden) und etwas später in Mannheim (Nordbaden) wurden großräumig PFC-Belastungen im Boden festgestellt. Grundwasseruntersuchungen zeigten, dass an vielen Messstellen erhöhte Konzentrationen vorlagen. Wegen der PFC-Belastung wurden aus Vorsorgegründen einzelne Trinkwasserbrunnen in Mittelbaden außer Betrieb genommen. In Mannheim sind landwirtschaftliche Bewässerungsbrunnen betroffen. Die besondere Problematik liegt vor allem in der Vielzahl von einzelnen kontaminierten Flächen mit unterschiedlich hoher Belastung und der besonderen hydrogeologischen Situation, die durch einen Grundwasserleiter mit hoher Durchlässigkeit und nur gering schützender Deckschicht gekennzeichnet ist.

Die rechtlichen und fachtechnischen Aufarbeitungen durch die zuständigen Behörden haben gezeigt, dass aus dieser besonderen Situation eine Reihe von Fragestellungen zu dem Auslaugverhalten von PFC aus dem Oberboden und der Stoffverlagerung in der gesamten ungesättigten Bodenzone resultieren, für deren Beantwortung keine etablierten Methoden vorliegen. Auch zum Retardationsverhalten dieser Stoffe im Aquifer ist noch wenig bekannt.

Im konkreten Fall waren weder das Elutionsverhalten der unterschiedlichen PFC aus dem Oberboden noch das Transportverhalten der Schadstoffe in der gesamten ungesättigten Zone hinreichend bekannt. Im Rahmen einer Modellstudie zur Untersuchung des Elutions- und Ausbreitungsverhaltens von PFC im Raum Rastatt/ Baden-Baden, durchgeführt von der Arcadis Deutschland GmbH wurden die Grundlagen, insbesondere die Sorption, für die Eintragsberechnung der PFC aus den belasteten Flächen in das Grundwasser modellhaft untersucht und quantifiziert. Die ermittelten Daten zur Sorption (Retardationsfaktoren) wurden der parallel laufenden dreidimensionalen Modellierung des PFC-Grundwassertransports als Eingangsparameter bereitgestellt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in diesem Bericht dargestellt.

Die Untersuchungsergebnisse haben einen erheblichen Informationszugewinn über das Stoffverhalten der in Rastatt/Baden-Baden relevanten Einzelparameter geliefert. Ein wesentliches Ergebnis war außerdem, dass im Boden so genannte Vorläufersubstanzen (Precursor) vorhanden sind, aus denen am Untersuchungsstandort durch mikrobiellen Abbau neue Perfluorcarbonsäuren entstehen können. Im Grundwasser gibt es dagegen keine Hinweise auf nennenswerte Konzentrationen der Precursor.

Das Vorhandensein der Precursor warf die Frage nach dem Freisetzungsverhalten (Menge, Geschwindigkeit) der Perfluorcarbonsäuren aus den Precursor auf sowie auch nach dem Transportverhalten der kleineren PFC-Moleküle im Aquifer. Diese Themen wurden in einer weiteren Stufe der Modellstudie bearbeitet. Die einzelnen Teilberichte der Untersuchungsstufen aus den Jahren 2015 bis 2018 sind nicht veröffentlicht und sind in dem vorliegenden Bericht zusammenfassend dokumentiert. In den Überschriften ist das Jahr der Bearbeitung gekennzeichnet. Die Gliederung des Berichtes orientiert sich an den folgenden projektspezifischen Leitfragen:

1. Wie groß sind die Retardationen der PFC in der Quelle (in den Ackerböden), in der ungesättigten Zone und insbesondere der kleineren PFC-Moleküle im Sand-/Kiesaquifer?
2. Können die Analysewerte aus den Bodeneluaten für die Berechnung des Schadstoffaustrags verwendet werden? Es stellte sich die Frage, ob bei Kenntnis des f_{OC}-Gehaltes und der Gehalte der PFC im Boden die Elution prognostiziert werden kann.
3. Werden die Precursor im Boden mikrobiell abgebaut? Wenn ja, mit welcher Raten werden PFC im Schadensherd freigesetzt?

2 Wissenstand zu Mobilisierung und Transport der PFC (Bearbeitung im Jahr 2015)

2.1 Praxiserfahrungen zu Elution und Grundwassertransport aus anderen PFC-Belastungsfällen

Einen ersten Ansatz, den Transport der PFC PFOS und PFOA im Boden und Grundwasser zu beschreiben, lieferten experimentelle Untersuchungen in Nordrhein-Westfalen. Mit hochkontaminiertem Material des Standortes Scharfenberg wurden Elutionsversuche unter Simulierung eines jährlichen Niederschlags von 600 bzw. 800 mm/a durchgeführt [47]. Im Ergebnis war das Sorptionsverhalten der Stoffe vom f_{OC} abhängig. Die obere, mit organischen Verbindungen angereicherte Bodenschicht zeigt generell eine höhere Sorptivität als die untere Bodenschicht. PFOA wird im Elutionsversuch rascher als PFOS freigesetzt und in das Grundwasser verlagert [47]. Entsprechend wird sich über die Zeit die Zusammensetzung der PFC im Boden wie auch im Grundwasser ändern. Es ist davon auszugehen, dass kurz nach Eintritt des Schadens bevorzugt die schlechter sorbierenden, kleineren PFC-Moleküle im Grundwasser zu finden sind, mit einer entsprechenden Verarmung im Boden. Zu einem späteren Zeitpunkt sind diese ins Grundwasser verlagerten Verbindungen bereits weitgehend abgeströmt und im Boden sowie Grundwasser des Schadensherdes werden bevorzugt die besser sorbierenden, größeren PFC-Moleküle nachgewiesen.

Tabelle 1 zeigt, dass auch viele Jahre nach Schadenseintritt PFOS noch im Bodeneluat und damit im Boden selbst nachweisbar ist. Ein mit der Tiefe abnehmender PFOS-Anteil am Gesamtgehalt deutet auf eine vergleichsweise geringe, zeitlich verzögerte Verlagerung dieser Substanz hin.

Tabelle 1 Prognose eines Elutionsverlaufs PFC-hochbelasteter Böden (aus [47])[1]

Relative PFC-Konzentration im Bodeneluat [%]	PFOA [µg/L]	PFOS [µg/L]	Zeitdauer zum Erreichen der definierten Restelution [Jahre]			
			600 mm/a		800 mm/a	
			PFOA	PFOS	PFOA	PFOS
100	400	650	0,0	0,0	0,0	0,0
50	200	325	2,3	10,6	1,7	7,9
10	40	65	4,9	21,8	3,6	16,3
1	4,0	6,5	8,3	37,3	6,2	27,9

Weitere Elutionsversuche [48] zeigten, dass im dort gewählten Versuchsansatz verzweigte PFOS schneller eluierten als unverzweigte Isomere. Bei einem mit PFOS aufdotierten Boden und einem simulierten (diskontinuierlichen) Niederschlag von 850 mm/a war PFOS (ausschließlich verzweigte Isomere) erstmals 70 Wochen nach Versuchsbeginn im Eluat nachweisbar, das unverzweigte PFOS war auch nach 160 Wochen im Eluat nach dem simulierten Niederschlag von 850 mm nicht nachweisbar.

[1] Zum Zeitpunkt t = 0 beträgt die Konzentration von PFOS im Eluat 650 µg/L und von PFOA 400 µg/L. Dies entspricht 100 % (relative Konzentration). In den folgenden Zeilen ist angegeben, welche Zeitdauer es bedarf um die Konzentration im Eluat auf 50 %, 10 % und 1 % der ursprünglichen Konzentration zu vermindern.

PFOA war in diesem Versuch nach rund 60 Wochen vollständig eluiert. Kurzkettige Verbindungen (PFBA, PFBS) waren beim Eluieren genauso schnell wie ein zugegebener konservativer Tracer, wobei jedoch PFBA im Gegensatz zu PFBS zu ca. 43 % vollständig auf der Bodensäule zurückgehalten wurde. Diese Schadstoffmenge konnte durch besser sorbierende Verbindungen (PFC und andere nicht-fluorierte Verbindungen) von ihren Bindungsstellen im Boden verdrängt und damit remobilisiert werden.

Diese Befunde werden grundsätzlich auch durch Versuche in Hessen mit aufdotierten und bepflanzten Freilandlysimetern festgestellt, wenn es auch Unterschiede in der Geschwindigkeit gibt. Nach 5 Jahren anhaltender Elution von PFOA und PFOS (wobei die Konzentration von PFOS im Eluat während der Versuchszeit kontinuierlich anstieg) waren nur 3 % des PFOA- und 0,01 % des PFOS-Inventars durch Elution entfernt worden. Die kleineren PFC-Moleküle, die als Verunreinigung in der technischen PFOS/PFOA-Lösung auftraten, eluierten schneller. PFHxA, PFHxS, PFHpA waren nach 3 Jahren vollständig eluiert, andererseits war PFBS aber auch nach 5 Jahren noch im Eluat detektierbar [49]. Die Ursache für die langanhaltende PFBS-Elution ist unklar. Möglicherweise wurde PFBS in tiefere Schichten des Lysimeters verlagert, dort gebunden und mit der Zeit wieder aus seiner Bindung verdrängt (Chromatografieeffekt).

Auch Untersuchungen in Baden-Württemberg an einem real kontaminierten Standort 6 Jahre nach Schadenseintritt (einmaliger Einsatz von Löschschaum) scheinen weitgehend im Einklang mit den oben genannten Laborversuchen zu stehen. Bodengebunden konnte im Schadensherd vor allem PFOS und PFOA, untergeordnet PFHxS nachgewiesen werden. Die Konzentrationen der kleineren Moleküle der Perfluorcarbon- und -sulfonsäuren lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze (Abbildung 1).

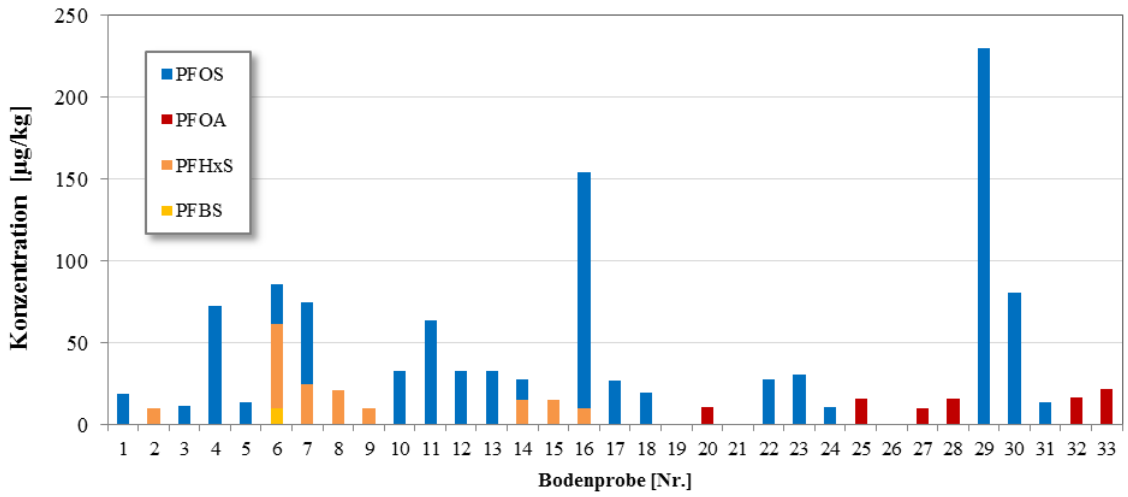


Abbildung 1 PFC-Belastung (Gesamtgehalte) ausgewählter Bodenproben eines Standortes mit Löschschaumkontamination sechs Jahre nach Schadenseintritt [62]

Mit zunehmender Tiefe nimmt in dem Löschschaum-Belastungsfall der relative Gehalt der PFOS wegen höherer Retardierung in den darüber liegenden Bodenschichten ab, während PFHxS offensichtlich im Oberboden bereits teilweise ausgewaschen ist und in tieferen Bodenschichten (vorübergehend) akkumuliert (Abbildung 2).

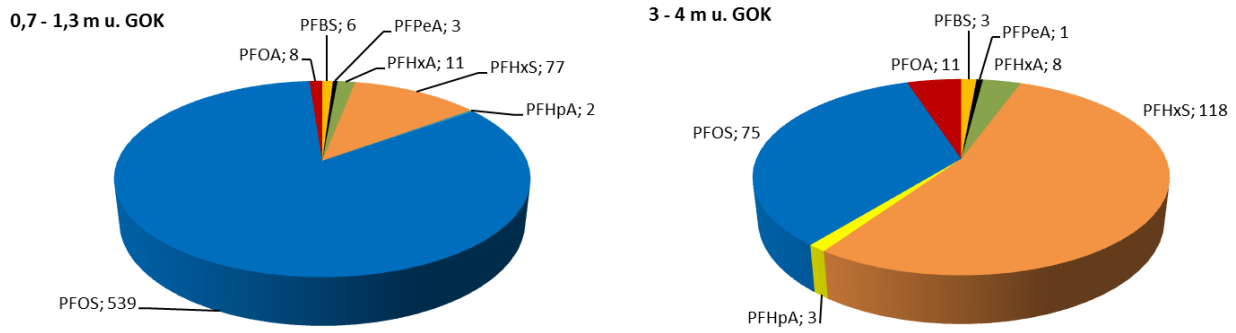


Abbildung 2 PFC-Verteilung im Boden eines Standortes mit Löschschaumkontamination in unterschiedlichen Tiefen (Gehalte in µg/kg) [62]

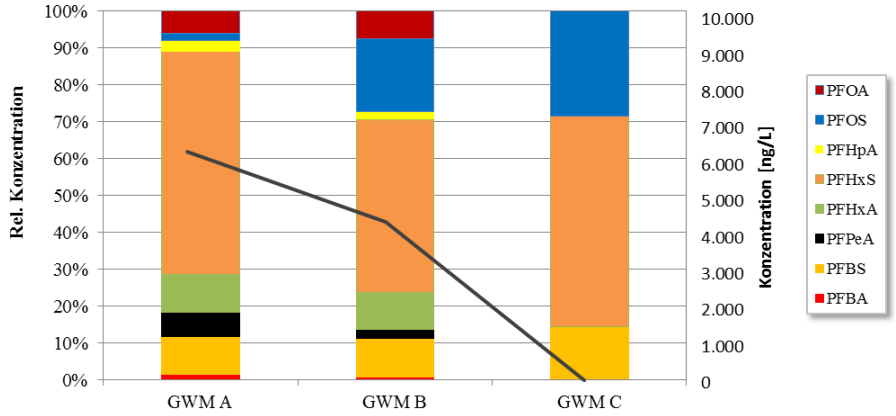


Abbildung 3 PFC-Fingerprints im Grundwasser in verschiedenen Entfernungen zum Schadensherd mit Löschschaumkontamination (Fließrichtung: GWM A (Schadensherd) → GWM C) [62]

Im Schadensherd (GWM A) dieses Standortes und abstromig davon sind drei Grundwassermessstellen vorhanden. Die Verteilung der einzelnen PFC-Verbindungen im Grundwasser weist gegenüber der Bodenbelastung einen signifikant verschiedenen Fingerprint auf (Abbildung 3). Dominierend ist im Grundwasser PFHxS mit deutlich geringeren Anteilen an PFOA und PFOS. Im Gegensatz zum Boden treten im Grundwasser auch PFBA, PFPeA, PFHxA und PFHpA auf [2].

[2] Hierfür kann nicht allein die Tatsache verantwortlich sein, dass die kleineren PFC-Moleküle rasch aus dem ungesättigten Boden ausgespült wurden. Man hätte dann auch erwarten müssen, dass sie aus der Grundwassermessstelle des Schadensherdes bereits ausgespült wurden. Denkbar ist auch, dass Reste der kleineren PFC-Moleküle im Boden wegen der dort höheren Bestimmungsgrenze nicht detektiert werden. Der Sachverhalt, dass

Wegen der im Vergleich zu den höhermolekularen PFC höheren Mobilität finden sich diese Verbindungen im Grundwasser in erhöhten Konzentrationen wieder, während PFOS und PFOA stärker retardiert werden. Inwieweit sich auch eine unterschiedliche Retardierung der Einzelverbindungen im Grundwasser entlang der Fließrichtung (GWM A → GWM C) zeigt, lässt sich anhand der vorliegenden Daten nicht prüfen.

Je größer der lipophile Anteil der PFC-Moleküle (fluorierte Kohlenstoffkette) ist, desto stärker neigen sie zur Sorption an der Festsubstanz. Kurzkettige PFC (nach OECD: weniger als acht Kohlenstoffatomen bei den Perfluorcarbonsäuren und weniger als sechs Kohlenstoffatomen bei den Perfluorsulfonsäuren) kommen vor allem hauptsächlich in wässrigen Matrizes vor. Dies wird durch die Untersuchungen an Sedimentkernen und deren Porenwasser bestätigt. PFCA < C7 konnten lediglich im Porenwasser nachgewiesen werden und PFCA > C11 nur im Sediment [58]. In einer weiteren Untersuchung [59] wurden im Grundwasser keine PFC mit einer Kettenlänge von > C10 gefunden. In Fluss-, See-, Trink- oder Abwasser konnten jedoch PFC mit bis zu 12 C-Atomen nachgewiesen werden. Dominierende Verbindungen waren PFOA, PFBS und PFHxS.

Da PFC beim Grundwassertransport überwiegend nur gering retardiert werden, können sich lange Fahnen ausbilden. In vielen Fällen liegen noch keine Untersuchungen zur Fahnenlänge vor. Die maximal erreichbare Länge der Fahne hängt im Wesentlichen von der Eintragsmenge ab und der Konzentrationsverminderung durch hydrodynamische Dispersion sowie Diffusion in hydraulisch gering durchlässigen Einschaltungen. Die Schadstoffe können solange verfolgt werden, bis sie auf Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze verdünnt sind. Da diese bei den PFC gegenüber vielen anderen organischen Schadstoffen um mindestens eine Größenordnung niedriger liegen, werden auch entsprechend längere Fahnen detektiert. Zumindest an einem hochkontaminierten Standort eines Produktionsbetriebes in den USA (Minnesota) wurde von einer Fahnenlänge von ca. 10 km berichtet.

Entlang der Fahne wurde eine Akkumulation der PFC in der Grundwasserwechselzone bzw. dem oberen Aquiferbereich festgestellt [48].

manche Schadstoffe zwar im Grundwasser, nicht aber im Boden nachweisbar sind, wurde auch in anderen Projekten beobachtet. So schreibt z.B. [50]: „Auffällig ist die hohe Mobilität der PFT im Boden. Selbst bei unauffälligen Feststoffproben können im zugehörigen Eluat hohe Konzentrationen an PFT auftreten“.

2.2 Sorptionstypen

2.2.1 Einfluss der hydrophoben Bindung

Generell ist zu beachten, dass alle nachfolgend beschriebenen Effekte nur im Bereich vergleichsweise geringer Schadstoffkonzentrationen, d.h. wenn die Konzentration sehr viel niedriger als die kritische Mizellenkonzentration ist, gültig sind. Nur in diesem Bereich bilden die PFC auf den Sorbenten Monolayer aus [53]. Bei höheren Konzentrationen (> 1 mg/L) treten weitere Effekte auf, die je nach physikochemischem System stark unterschiedlich ausfallen können.

Auch Begleitschadstoffe (NAPL, nicht-fluorierte AFFF-Tenside) beeinflussen die Sorption in einer nur schwer vorhersagbaren Weise. Die Auswirkungen der nicht-fluorierten AFFF-Tenside variieren mit der Art des Tensids und des Bodens, aber auch mit der Höhe der Konzentration der PFC. Unpolare Cokontaminanten erhöhen in der Regel dagegen die Sorption der PFC für alle Böden [56].

Sämtliche Untersuchungen zur Sorption der PFC weisen den Gehalt des organischen Kohlenstoffs im Boden sowie die Kettenlänge der PFC-Moleküle als die die Sorption dominant bestimmenden Parameter aus. Die Sorption erfolgt am Anfang sehr rasch und ist dann durch eine biexponentiale Gleichung zu beschreiben. Insgesamt dauert es bei den größeren PFC-Molekülen sehr lange (ca. 10 Tage) bis ein Sorptionsgleichgewicht ausgebildet ist.

Die Sorption an den Boden kann mit verschiedenen Modellen beschrieben werden. Bei PFC-Konzentrationen < 1 mg/L ist die Adsorptionsisotherme linear [44]:

$$K_D = \frac{C_B}{C_W}$$

mit C_B (C_S)= Konzentration im Boden [µg/kg] und C_W = Konzentration im Wasser [µg/L]. Der Verteilungskoeffizient (K_D) hat dann die Einheit [L/kg]. Erst bei höheren Konzentrationen ist der KD-Wert nicht mehr konstant, sondern fällt mit steigender Konzentration.

Normiert auf den relativen Gehalt an organischem Kohlenstoff (f_{OC}) gilt:

$$K_D = K_{OC} \cdot f_{OC}$$

mit K_{OC} = Verteilungskoeffizient Wasser zu organischem Kohlenstoff.

Für einzelne Substanzen (z.B. PFOS [44], 8:2-FTOH [55]) wird eine deutliche Korrelation der Sorption mit steigendem Gehalt des organischen Kohlenstoffs festgestellt. Innerhalb einer homologen Reihe (z.B. Perfluoralkylsäuren oder Perfluoralkylsulfonsäuren) nimmt der log K_{OC} um 0,87 Einheiten je CF_2-Gruppe zu [55]. Bezogen auf den log K_D nimmt die Sorption der Perfluorcarbon- und -sulfonsäuren um 0,5 – 0,6 Einheiten je CF_2-Gruppe zu [44]. Die Sulfonsäurefunktion erhöht den log K_D gegenüber der Carbonsäure um 0,23 Einheiten, vermutlich deswegen, weil die Sulfonsäure etwas größer ist, damit eine geringere Ladungsdichte und eine etwas höhere Hydrophobie aufweist. Andere Untersuchungen weisen eine etwas geringere Sorptionsstärke aus. Eine Aminogruppe erhöht die Sorption, z.B. sorbiert PFOSA stärker als PFOS.

Bei der Sorption ist die CF_2-Gruppe stark dominierend und gegebenenfalls vorhandene CH_2-Gruppen spielen eine deutlich untergeordnete Rolle. Dies wird beim Vergleich der beiden Verbindungen 6:2 FTS und PFOS deutlich. Beide haben die gleiche Sulfonsäuregruppe und die gleiche Anzahl der C-Atome in der Kette mit dem Unterschied, dass bei 6:2 FTS zwei C-Atome nicht fluoriert sind. Im Ergebnis sorbiert 6:2 FTS im Mittel um etwa 40 % schwächer und gleicht in der Sorptionsstärke eher PFHxS, welches die gleiche Anzahl an perfluorierten Kohlenstoffatomen aufweist [48].

Die Konkurrenz verschiedener PFC-Verbindungen um die Bindungsplätze am Boden wird unterschiedlich bewertet. So wurde in einer Studie mit PFC-Verbindungen ≥ C8 stets der gleiche K_D-Wert gemessen, unabhängig davon, ob die Substanz einzeln oder in einer Mischung zugegeben wurde [44]. In einer anderen Studie, bei der auch kleinere PFC-Moleküle mit untersucht wurden, wurde bei Verwendung der zu untersuchenden Substanz alleine ein höherer K_D-Wert gemessen als in der Mischung [48].

Zusätzlich erschwert werden die Vorhersagen der Sorption durch zwei weitere Effekte. Zum einen weist der organische Kohlenstoff keine konstanten Eigenschaften auf. So weist der organische Kohlenstoff von Böden eine höhere Polarität und damit geringere Lipophilie auf, als der organische Kohlenstoff von Sedimenten [57].

Zum anderen hängt die Adsorptionsstärke auch vom Grad der Verzweigung der perfluorierten Kette ab. Die verzweigten Isomere weisen eine geringere Sorption an den Boden auf, als die korrespondierenden linearen Moleküle. Somit sind für die Sorption nicht nur die Anzahl der CF_2-Gruppen, sondern auch sterische Verhältnisse entscheidend.

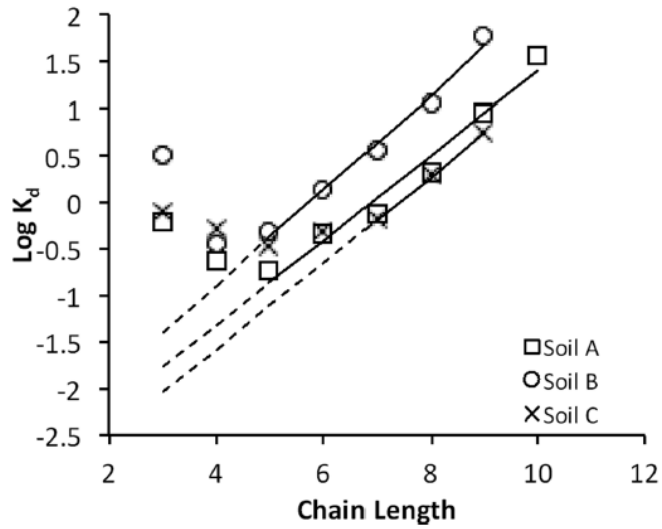


Abbildung 4 Sorption kurz- und längerkettiger Perfluorcarbonsäuren an drei verschiedene Böden (A, B, C) (entnommen aus [56])

In den meisten Studien wurden kurzkettige Verbindungen nicht untersucht. Erstmals 2013 wurden auch C_3- bis C_6-Verbindungen geprüft [56] (Abbildung 4).

Die kleineren PFC-Moleküle (u.a. PFBA und PFPeA) weisen eine stärkere Sorption auf, als es nach Extrapolation der Daten der Sorption der größeren PFC-Moleküle zu erwarten wäre. Es kann vermutet werden,

dass bei diesen Verbindungen andere Sorptionsmechanismen (elektrostatische Bindung; Kapitel 2.2.2) eine größere Rolle spielen als bei den größeren PFC-Molekülen, den mehr hydrophoben PFC. Tatsächlich sind die K_D-Werte von PFPeA und PFHxA bei positiv geladenen Mineraloberflächen (f_{OC} = 0,008) höher, als bei negativ geladenen Mineraloberflächen. Eine andere Erklärung wäre, dass es eine Untergruppe an Bindungsstellen gibt, die nur kleineren Molekülen zugänglich ist (sterische Effekte) [56].

Anhand von Desorptionsexperimenten wurde festgestellt, dass die Tendenz der PFC zur Sorption am Boden offensichtlich größer ist, als die Tendenz wieder in Lösung zu gehen [48].

Die Mobilität im Aquifer kann über die Ermittlung des Retardationsfaktors (R) [68] quantifiziert werden. Der Faktor ist dimensionslos und lässt sich wie folgt berechnen:

$$R = 1 + \frac{\rho_{Matrix} \cdot k_{OC} \cdot f_{OC}}{n_e}$$

Unter der Annahme plausibler Werte für einen Sandaquifer (Materialdichte der Aquifermatrix, ρ_{Matrix} = 2 kg/L, durchflusswirksame Porosität, n_e = 0,2 und f_{OC} = 0,1 % = 0,001) sind mit den in der Literatur berichteten K_{OC}-Werte für einige typische PFC die berechnete Retardationsfaktoren in Tabelle 2 dargestellt. Bei einem Retardierungsfaktor von 1 wird ein gelöster Stoff mit der gleichen Geschwindigkeit wie das Grundwasser transportiert, bei einem Retardierungsfaktor von 2 nur halb so schnell.

Tabelle 2 Adsorptionskoeffizienten und Retardationsfaktoren für einige PFC

Verbindung	**Adsorptionskoeffizient (K_{OC}) [L/kg]**	**Retardierungsfaktor (R) [-]**
PFBS	10	1,1
PFHxS	60	1,6
PFOA	300	4,0
PFOS	500	6,0

2.2.2 Einfluss der elektrostatischen Bindung

2.2.2.1 Ladung des Sorbenten

Die bei Umweltbedingungen fast vollständig negativ geladenen PFC-Moleküle können mit dem Boden auch elektrostatische Bindungen eingehen. Tonminerale und auch der organische Kohlenstoff weisen überwiegend eine negative Oberflächenladung auf und stoßen somit negativ geladene PFC ab. Die dennoch in geringem Umfang vorkommende elektrostatische Bindung erfolgt wahrscheinlich an Eisenhydroxid oder -oxide und Calcit, die eine positive Ladung aufweisen. Elektrostatische Bindungen spielen offensichtlich nur dann eine merkliche Rolle, wenn der f_{OC} sehr gering ist [54].

2.2.2.2 Einfluss des pH-Wertes auf den Verteilungskoeffizienten

Sorptionsversuche mit PFDS, PFUnA und N-EtFOSAA (N-Ethyl-perfluoroctansulfonamidacid) zeigten im Bereich von pH 5,7 – 7,5 mit zunehmendem pH-Wert eine Abnahme der Sorption. Der log-K_D-Wert nimmt mit der Zunahme des pH-Wertes um 1 Einheit um 0,37 Einheiten ab.

Da der pKa-Wert (pKs-Wert, Dissoziationskonstante) der PFC in diesem Bereich so niedrig liegt, dass die Verbindungen fast ausschließlich deprotoniert vorliegen, wird die Dissoziation als Ursache für diesen Effekt ausgeschlossen [44]. Vermutlich führt der sinkende pH-Wert (Erhöhung der H^+-Konzentration) zu einer Verminderung der negativen Ladung des organischen Kohlenstoffs und damit zu einer Verminderung der elektrostatischen Abstoßung zwischen dem organischen Kohlenstoff und den ebenfalls negativ geladenen PFC.

Zu beachten ist jedoch, dass mit der Änderung des pH-Wertes sich auch weitere Parameter als nur die Oberflächenladung des organischen Kohlenstoffs ändern. So nahm beispielsweise die Ca^{2+} -Konzentration (Kapitel 2.2.2.3) von 22 mM bei pH 5,9 auf 1,1 mM bei pH 7,5 ab, so dass nicht ausgeschlossen ist, dass der pH-Wert nur einen indirekten Einfluss auf die Sorptionsstärke hat, zumal einwertige Kationen (Na^+) keinen Effekt zeigen.

2.2.2.3 Einfluss der Ionenstärke auf den Verteilungskoeffizienten

Die Konzentration der gelösten Kationen beeinflussen die Verteilung der anionischen PFC zwischen Boden und Wasser. In den Sorptionsversuchen mit PFDS, PFUnA und N-EtFOSAA wurde eine Zunahme der Sorptionsstärke (K_D-Wert) mit zunehmender Ca^{2+}-Konzentration festgestellt [44]. Der log-K_D-Wert nimmt im Mittel um 0,36 ± 0,04 Einheiten, bei Steigerung der Ca^{2+} -Konzentration (log[Ca^{2+}] (M)) um 1 Einheit, zu.

Dies wird in [44] auf eine Verminderung der negativen Oberflächenladung des organischen Kohlenstoffs (ähnlich der Wirkung der Protonen; H^+) zurückgeführt. Allerdings hat Na^+ keinen Effekt auf die Sorption. Eine andere Erklärung liegt in der gleichen elektrostatischen Ladung der sorbierenden Moleküle. Da sich die PFC-Moleküle voneinander elektrostatisch abstoßen (PFC-PFC Elektrostatische Interaktion) belegen zwei benachbarte Moleküle auf dem Sorbent in vergleichsweise weiter Entfernung voneinander die Bindungsplätze. Zweiwertige Kationen wie beispielsweise Calcium können eine Molekularbrücke (PFC-Ca-PFC) bilden, so dass die Entfernung zweier sorbierender Moleküle zueinander deutlich abnimmt und mehr PFC sorbiert werden können. Zu beachten ist dabei, dass die Ladungen auf der Oberfläche der Fluoratome

im Vergleich zur positiven Ladung der Wasserstoffatome der KW-Analoge (Fettsäuren) negativ sind. Dies ergibt eine Gesamt-Negativ-Ladung der PFC-Oberflächen. Die elektrostatischen Wechselwirkungen sind folglich nicht allein auf die Säuregruppe begrenzt [54]. Insgesamt hat eine Lösung mit hoher Ionenstärke die Tendenz, die Adsorption der PFC durch Unterdrückung der elektrostatischen Abstoßungskraft zu fördern [53]. Dies würde auch erklären, warum Na^+ keinen Effekt hat. Letztlich ist auch nicht ausgeschlossen, dass die Ionenstärke auch einen Einfluss auf Minerale als Sorbenten hat, hierzu liegen mit Bezug auf die PFC jedoch noch keine Daten vor.

3 Untersuchungen zur Sorption

3.1 Sorptionsversuche Stufe 1 (Bearbeitung im Jahr 2015)

3.1.1 Konzept Sorptionsversuche

Da die Eluierbarkeit der PFC in erster Linie von deren Sorption an unterschiedlichen Böden abhängt, kann die Verfrachtung von PFC mit dem Sickerwasser dann am besten beschrieben werden, wenn die Parameter, die die Sorption beeinflussen, bekannt und quantifizierbar sind. Daher wurden Sorptionsexperimente an unterschiedlichen Böden durchgeführt. Diese umfassen die Bestimmung der Sorptionsisothermen und Ableitung des Sorptionskoeffizienten (K_D-Werte) in Batch-Versuchen (Bodensuspension).

3.1.2 Untersuchte PFC und chemische Analyseverfahren

Für die Sorptionsstudie wurden vorrangig die PFC-Verbindungen untersucht, die bevorzugt in Mittelbaden auftreten. Basierend auf dem ermittelten Verteilungsmuster (Abbildung 5) wurde eine Reihe von zu untersuchenden PFC-Verbindungen ausgewählt:

- Perfluorbutansäure (PFBA)
- Perfluorhexansäure (PFHxA)
- Perfluoroctansäure (PFOA)
- Perfluordecansäure (PFDA)
- Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)
- Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)
- Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)

Die Auswahl basierte auf der kommerziellen Verfügbarkeit der Verbindungen als Reinsubstanz und auf der Maßgabe, eine homologe Reihe[3] unterschiedlicher Kettenlängen abzubilden sowie auf einer ausreichenden Löslichkeit (Voraussetzung für die Durchführbarkeit der Versuche). Da nur solche Verbindungen erfasst werden, die im Routineanalysen nachgewiesen wurden, ist die Analysierbarkeit der Verbindungen über Standardverfahren (DIN-Normen) von vorneherein gegeben.

Aus Abbildung 5 wird ersichtlich, dass (wie auch an vielen anderen Standorten schon festgestellt) im Grundwasser bevorzugt kleineren PFC-Moleküle und bodengebunden bevorzugt größere PFC-Moleküle nachgewiesen werden können.

[3] Daher wurde auch PFHxS als Substanz verwendet, obwohl diese Verbindung am Untersuchungsstandort keine Rolle spielt.

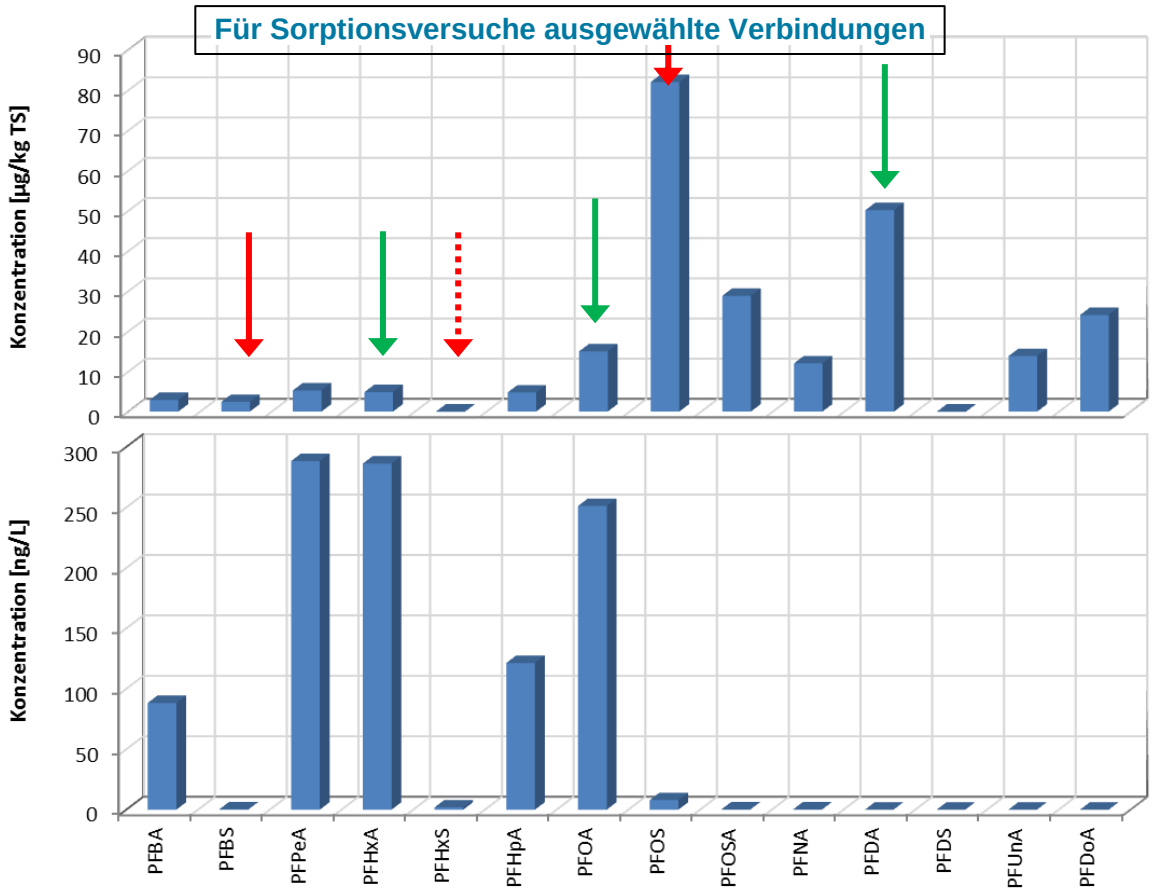


Abbildung 5 PFC-Verteilungsmuster am gesamten Untersuchungsbereich (Stand 2015)
(Mittelwerte; oben: Boden (n = 126), unten: Grundwasser (n = ca. 150)[4])

Die Pfeile in Abbildung 5 (rot: Perfluorsulfonsäure, grün: Perfluorcarbonsäuren) kennzeichnen die für die Sorptionsversuche ausgewählten Verbindungen. Die PFOS-Konzentrationen sind lokal vorhanden und entstammen einem lokalen Löschschaumschaden.

[4] Es sind hierbei nur Daten aus der Region Mittelbaden (Rastatt / Baden-Baden) berücksichtigt.

Tabelle 3 Verfügbarkeit der PFC für die Sorptionsstudien (Stand 2015)

Verbindung	Kurzform	CAS-Nr.	Lieferant	Löslichkeit [g/L]	Reinheit [%]
Perfluorbutansäure	PFBA	375-22-4	Sigma-Aldrich	563,0	Gas (98%)
Perfluorbutansulfonsäure	PFBS	375-73-5	Sigma-Aldrich	30,0	0,97
Perfluorpentansäure	PFPeA	2706-90-3	Sigma-Aldrich	112,6	0,97
Perfluorhexansäure	PFHxA	307-24-4	Sigma-Aldrich	21,7	0,98
Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS	355-46-4	Hangzhou DayanghemCo.	2,3	0,97
Perfluorheptansäure	PFHpA	375-85-9	Sigma-Aldrich	4,2	0,99
Perfluoroctansäure	PFOA	335-67-1	Sigma-Aldrich	3,4	0,96
Perfluoroctansulfonsäure	PFOS	1763-23-1	Sigma-Aldrich	0,57	40 % in H_2O
Perfluoroctansulfonamid	PFOSA	754-91-6	NEOCHEMA	-	50 µg/ml MeOH
Perfluornonansäure	PFNA	375-76-2	-	0,13	-
Perfluordekansäure	PFDA	335-76-2	Sigma-Aldrich	0,025	0,98
Perfluordecansulfonsäure	PFDS	333-77-3	-	0,002	-
Perfluorundecansäure	PFUnA	2058-94-8	Sigma-Aldrich	0,004	0,95
Perfluordodecansäure	PFDoA	307-55-1	Sigma-Aldrich	0,001	0,95

3.1.3 Verwendete Bodenproben und Versuchsdurchführung

Eine Literaturauswertung hatte ergeben, dass die Manipulation von Bodenproben im Hinblick auf eine künstliche Variation eines Bodenparameters unter Konstanthalten sämtlicher anderer Parameter nicht zielführend ist. Um Proben zu erhalten, die eine hinreichend unterschiedliche Charakteristik aufweisen, wurden stattdessen 10 Bodenproben (siehe Tabelle 6) entnommen und hinsichtlich folgender Parameter charakterisiert:

- PFC (zur Sicherstellung der PFC-Hintergrundgehalte)
- f_{OC}-Gehalt
- Kornverteilung (Sand, Schluff, Ton)
- pH-Wert (0,01 N $CaCl_2$)
- Antionenaustauschkapazität (AEC)
- Fe-, Al-Gehalt (Citrat-Bicarbonat-Dithionit(CBD)-extrahierbarer Anteil)

Für die genannten Parameter wurden nach wissenschaftlichen Versuchen Abhängigkeiten zur Adsorption einiger PFC (meist PFOS) festgestellt. Für die Sorptionsversuche waren vor allem PFC-unbelastete Proben aus der ungesättigten Bodenzone erforderlich. Aus den 10 Bodenproben wurden fünf Proben ausgewählt, die bei den genannten Parametern (mit Ausnahme der pH-Wertes) eine hinreichende Bandbreite aufwiesen. Die Bewertung des Einflusses der einzelnen Parameter auf die Sorption erfolgte dann im Rahmen einer Multiparameter-Analyse.

Die Böden wurden vor Einsatz in den Sorptionsversuchen schonend luftgetrocknet, auf ≤ 2 mm gesiebt und mit künstlichem Grundwasser (Tabelle 4) bei einem Flüssigkeit-zu-Feststoff-Verhältnis von 2,67 L/kg mit der PFC-Mischung (markiert in Tabelle 3) versetzt.

Die gewählten PFC-Anfangskonzentrationen jeder Verbindung wurden so gewählt, dass am Ende der Behandlung noch Reste der PFC im Überstand nachweisbar waren, eine ausreichende Anzahl von Messpunkten zur Berechnung des Sorptionskoeffizienten zur Verfügung stand und die PFC-Konzentrationen nicht so hoch waren, dass eine nichtlineare Sorption stattfindet. Nach einer Behandlung auf einem Schüttler über 2 Tage wurden die Ansätze zentrifugiert und der Überstand chemisch analysiert. Neben den PFC wurde im Überstand der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit gemessen sowie die Konzentration an Calcium analysiert.

Sämtliche Ansätze sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Zur Überprüfung der PFC-Freiheit aller eingesetzten Materialien wurde eine Leerprobe ohne Zusatz von PFC (Blindwerttest) mitgeführt. Zur Bestimmung der Sorption an das Inkubationsgefäß wurde eine Blindwertprobe (Ansatz ohne Boden) mit aufgearbeitet und auf PFC analysiert.

Tabelle 4 Zusammensetzung des für die Versuche verwendeten synthetischen Grundwassers

Verbindung	**Konzentration**	
	[mg/L]	**[mM]**
$MnSO_4 \cdot H_2O$	1	0,01
Na_2SO_4	180	1,27
NaCl	113	1,93
$NaHCO_3$	40	0,48
HCl	bis pH 6,5	--

Tabelle 5 Versuchsansätze

Boden	**PFC**	**Konzentration [µg/L]**					**Summe**
		0	**5**	**50**	**200**	**1.000**	
-	Mix	x	x	x	x	x	5
A	Mix		x	x	x	x	4
B	Mix		x	x	x	x	4
C	Mix		x	x	x	x	4
D	Mix		x	x	x	x	4
E	Mix		x	x	x	x	4
Summe							**25**

Um den finanziellen Rahmen der Studie nicht zu sprengen, wurde auf die Untersuchung, ob sich die Sorption einer einzelnen Verbindung von der Sorption im PFC-Mix unterscheidet, verzichtet. Ebenfalls wurde darauf verzichtet, den Einfluss des pH-Werts und der Calcium-Konzentration auf die Sorption in Versuchsreihen zu überprüfen. Informationen hierzu konnten auch aus einer Multiparameter-Analyse gewonnen werden. Sowohl pH-Wert als auch die Calcium-Konzentration wurden im Experiment messtechnisch erfasst.

3.1.4 Ergebnisse der Sorptionsversuche Stufe 1

Die Ergebnisse der Charakterisierung der 10 entnommenen Bodenproben sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6 Charakterisierung der für die Sorptionsstudie vorgesehenen Bodenproben[5]

Analytikparameter	**Einheit**	**BAD 4-H2 0-0,3 m**	**BAD 4-H2 0,3-0,6 m**	**Ku 4 0-0,3 m**	**Ku 4 0,3-0,6 m**	**BAD 3-H2 0 - 30 cm**	**BAD 3-H2 0,3-0,6 m**	**BAD 3-H3 0,6-1,0 m**	**BAD 3-H3 1,0-1,4 m**	**Sto 9 0-0,3 m**	**Sto 9 0,3-0,6 m**
Kornverteilung		S, ū, t	S, t, u	S, t, u g'	S, ū, t	mS, mg, fs', gs', fg', gg'	S,G	S,G	G, ms, gs'	S, mg, t', u', fg'	S, G, t', u'
pH-Wert	-	6,7	6,4	7,0	7,1	7,3	6,6	6,2	6,3	6,2	6,1
Temperatur bei pH-Messung	°C	22,8	22,8	22,8	22,8	22,7	22,8	22,7	22,8	22,7	22,7
Trockensubstanz	M-% OS	85,5	85,2	85,2	86,1	91,5	94,1	94,6	95,3	84,8	88,8
TOC	M-% TS	0,9	0,4	1,0	0,5	0,9	0,2	0,3	0,1	1,7	0,8
Anionenaustauschkapazität (AEC)											
AEC - 1. Ansatz	cmol/kg TS	0,09	0,08	0,10	0,08	0,06	0,06	0,06	0,06	0,10	0,08
AEC - 2. Ansatz	cmol/kg TS	0,09	0,07	0,09	0,08	0,07	0,05	0,06	0,06	0,10	0,07
AEC - Mittelwert	**cmol/kg TS**	**0,09**	**0,08**	**0,10**	**0,08**	**0,07**	**0,06**	**0,06**	**0,06**	**0,10**	**0,08**
Gesamtgehalt											
Fe	mg/kg TS	12.100	19.290	10.420	11.700	7.933	5.998	9.516	7.538	8.383	9.032
Al	mg/kg TS	13.310	23.210	13.570	17.660	10.480	7.508	13.270	8.196	14.230	15.720
CBD - extrahierbarer Anteil											
Fe - 1. Ansatz	mg/kg TS	4813	7688	4196	4965	2661	1807	2495	1773	1893	1700
Fe - 2. Ansatz	mg/kg TS	4480	6984	4173	4785	2951	1658	2495	1705	1922	1689
Fe - 3. Ansatz	mg/kg TS	4029	7453	4079	4204	2743	1711	2516	1815	1922	2162
Fe - Mittelwert (ber.)	mg/kg TS	4441	7375	4149	4652	2785	1725	2502	1765	1912	1851
Fe - CBD-extrah. Anteil	**% Fe-ges**	**36,7**	**38,2**	**39,8**	**39,8**	**35,1**	**28,8**	**26,3**	**23,4**	**22,8**	**20,5**
Al - 1. Ansatz	mg/kg TS	930	1426	622	772	1574	1079	1591	624	955	1087
Al - 2. Ansatz	mg/kg TS	906	1684	651	825	1760	1169	1728	745	1097	1447
Al - 3. Ansatz	mg/kg TS	854	1549	663	708	1820	1174	1786	792	1067	1503
Al - Mittelwert (ber.)	mg/kg TS	897	1553	646	768	1718	1141	1702	721	1040	1346
Al - CBD-extrah. Anteil	**% Al-ges**	**6,7**	**6,7**	**4,8**	**4,4**	**16,4**	**15,2**	**12,8**	**8,8**	**7,3**	**8,6**
Perfluorbutansäure	µg/kg	< 0,02	0,02	0,20	0,24	0,02	0,04	0,28	0,02	0,06	0,06
Perfluorbutansulfonsäure	µg/kg	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Perfluorpentansäure	µg/kg	< 0,02	< 0,02	0,38	0,62	0,02	0,06	0,92	0,14	0,04	0,04
Perfluorhexansäure	µg/kg	< 0,02	0,02	0,28	0,46	0,04	0,08	1,18	0,22	0,06	0,08
Perfluorhexansulfonsäure	µg/kg	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,04	< 0,02	< 0,02	0,04
Perfluorheptansäure	µg/kg	< 0,02	< 0,02	0,32	0,26	0,04	0,04	0,10	< 0,02	0,02	0,04
Perfluoroctansäure	µg/kg	< 0,02	0,16	0,94	1,10	0,10	0,20	0,10	< 0,02	0,06	0,10
Perfluoroctansulfonsäure	µg/kg	0,02	0,04	0,18	0,22	0,10	0,14	< 0,02	< 0,02	0,02	0,06
Perfluoroctansulfonsäureamid	µg/kg	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Perfluornonansäure	µg/kg	< 0,02	< 0,02	0,16	0,04	0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Perfluordecansäure	µg/kg	< 0,02	< 0,02	0,10	0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Perfluordecansulfonsäure	µg/kg	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Perfluordodecansäure	µg/kg	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Perfluorundecansäure	µg/kg	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Summe nachgewiesener PFT	µg/kg	0,02	0,24	2,56	2,96	0,34	0,56	2,62	0,38	0,26	0,42
Sorptionsversuche ?		**Ja**	**Ja**	**Nein**	**Nein**	**Ja**	**Nein**	**Nein**	**Ja**	**Ja**	**Nein**

PFC_RA_BAD_Sorption.XLSX

Hinsichtlich der relevanten Parameter (s.o.) zeigten sich keine extremen Bandbreiten, die Werte lagen vergleichsweise eng beieinander. Darüber hinaus erwiesen sich die Bodenproben nicht als vollständig

5 Die PFC-Konzentration wurde in einem 1:2-Bodeneluat gemessen und auf den Bodengehalt hochgerechnet.
AEC = Anion Exchange Capacity (Anionenaustauschkapazität),
CBD = Citrate Buffer with Dithionite

PFC-frei. Es war eine niedrige Belastung mit PFC vorhanden (0,02 bis 2,96 µg/kg TS[6]). Die Verunreinigung besteht vor allem aus Perfluoroctansäure, Perfluorheptansäure, Perfluorhexansäure, Perfluorpentansäure, Perfluorbutansäure und Perfluoroctansulfonsäure. Eine Korrelation der eluierbaren PFC mit dem TOC-Gehalt der Bodenproben bestand nicht. Die PFC-Gehalte der fünf ausgewählten und in Tabelle 7 kenntlich gemachten Bodenproben waren vergleichsweise gering, so dass die Bodenproben für die Sorptionsversuche verwendet werden konnten.

Da das verwendete synthetische Grundwasser Calcium-frei war, wurde Calcium in den Sorptionsversuchen von der Bodenmatrix desorbiert, am stärksten bei der Bodenprobe „Stollhofen - Sto 9; 0–30 cm“ (30,8 mg/L bzw. bezogen auf den Boden 82 mg/kg TS) und am geringsten bei der Bodenprobe „Sandweier – BAD 3-H3; 1,0–1,4 m“ (6,2 mg/L bzw. 16,5 mg/kg TS) (Tabelle 7). Die Ergebnisse der Sorptionsversuche lassen keinen systematischen Einfluss der Calcium-Konzentration erkennen. Lediglich die Probe mit dem geringsten Ca-Gehalt zeigt eine etwas geringere Sorption als nach der Extrapolation zu erwarten wäre. Es kann jedoch nicht sicher ausgeschlossen werden, dass sich in diesem (oberen) Bereich der Sorption auch andere Effekte bemerkbar machen.

Tabelle 7 Charakterisierung des Überstandes am Ende der Sorptionsversuche (Median)

Parameter	Einheit	BAD 4-H2 0-0,3 m	BAD 4-H2 0,3-0,6 m	BAD 3-H2 0 - 30 cm	BAD 3-H3 1,0-1,4 m	Sto 9 0-0,3 m
pH-Wert (Boden, Start)	-	6,7	6,4	7,3	6,3	6,2
pH-Wert	-	6,7	6,4	7,0	6,4	6,2
Elektrische Leitfähigkeit	µS/cm	795	610	560	570	655
Calcium	mg/L	29,5	20,7	21,3	6,2	30,8

Zusammenfassend konnte für die Verbindungen PFBA, PFBS und PFHxA im Rahmen der Messgenauigkeit keine Sorption nachgewiesen werden. Die bestimmten KD-Werte für die restlichen Verbindungen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. Für einige Versuchsansätze waren keine KD-Werte bestimmbar; das Ergebnis lag im Bereich der Messungenauigkeit. Vor allem konnte für die sehr kleinen PFC-Moleküle (PFBA, PFBS) keine höhere Sorption als für die etwas größeren PFC-Moleküle, wie es in Abbildung 4 in Kapitel 2.2.1 dargestellt ist, nachgewiesen werden. Diese beiden Verbindungen sorbierten in den durchgeführten Versuchen überhaupt nicht.

In der Tendenz nimmt die Sorptionsstärke innerhalb einer homologen Reihe mit der Anzahl der C-Atome zu und die Perfluorsulfonsäuren zeigen eine höhere Sorptionsstärke als die Perfluorcarbonsäuren. Dies bestätigt die bisher in der Literatur veröffentlichen Befunde (Kapitel 2).

6 Die im 1:2-Eluat gemessene PFC-Konzentration wurde auf den Bodengehalt zurückgerechnet. Möglicherweise zeigt sich bei den niedrigen Werten eine regionale Hintergrundbelastung.

Tabelle 8 Ermittelte K_D- und K_{OC}-Werte

K_D-Wert						
Parameter	**BAD 4-H2 0-0,3 m**	**BAD 4-H2 0,3-0,6 m**	**BAD 3-H2 0 - 30 cm**	**BAD 3-H3 1,0-1,4 m**	**Sto 9 0-0,3 m**	**Mittelwert**
PFHxS	*	*	0,26	*	0,32	0,29
PFOA	*	*	0,34	*	0,56	0,45
PFOS	1,82	0,45	1,88	0,12	6,37	2,13
PFDA	3,88	0,75	3,26	0,41	10,47	3,75
f_{OC}	0,009	0,004	0,009	0,001	0,017	
K_{OC}-Wert						
PFHxS	*	*	29	*	19	24
PFOA	*	*	38	*	33	35
PFOS	202	113	209	120	375	235
PFDA	431	188	362	410	616	463

*= nicht bestimmbar

Die Sorptionsstärke der Böden unterscheidet sich zudem von Standort zu Standort (auch bei gleichem Tiefenhorizont) erheblich. Die Sorption hängt im Wesentlichen vom TOC des Bodens ab (Abbildung 6).

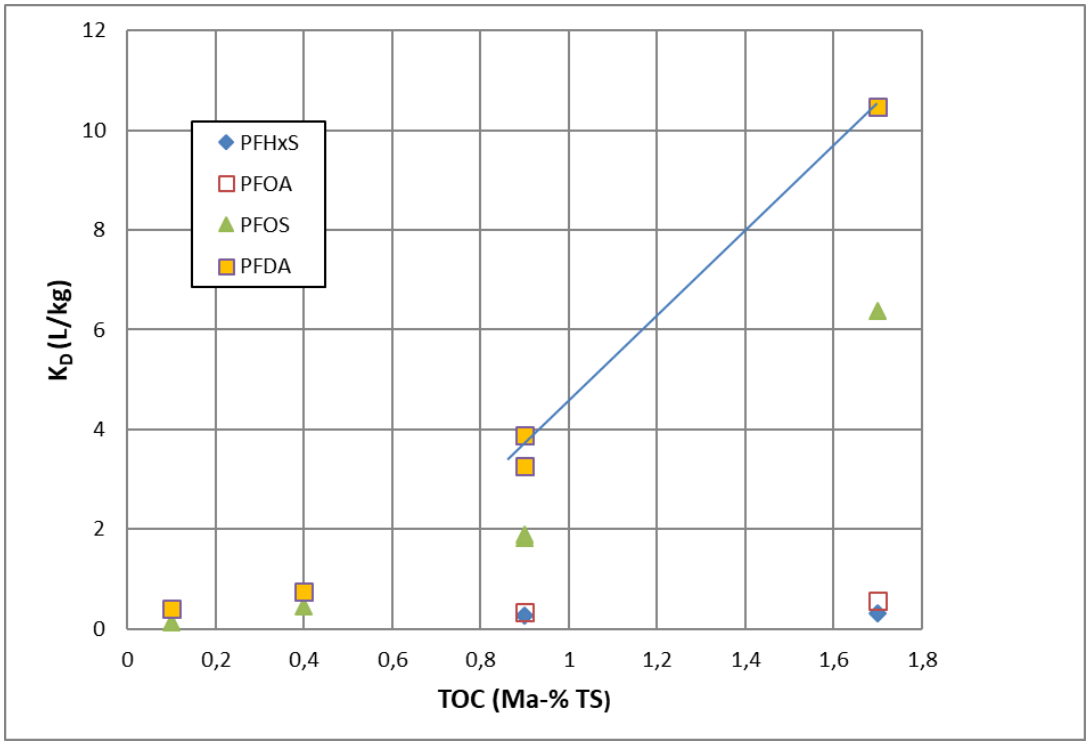


Abbildung 6 Korrelation K_D und TOC

Mit steigendem TOC nimmt der K_D zu. Bei höheren TOC-Gehalten sind höhere Sorptionen vorhanden. Möglicherweise machen sich in diesem Bereich andere Prozesse bemerkbar[7]. Die Korrelation des K_D mit den anderen Parametern (AEC, pH, CBD-extrahierbarer Anteil an Fe und Al) (Abbildung 7) zeigt keine Korrelation. Die scheinbare Korrelation mit der AEC ist durch den TOC geprägt, da in einem weiten Bereich TOC und AEC korrelieren.

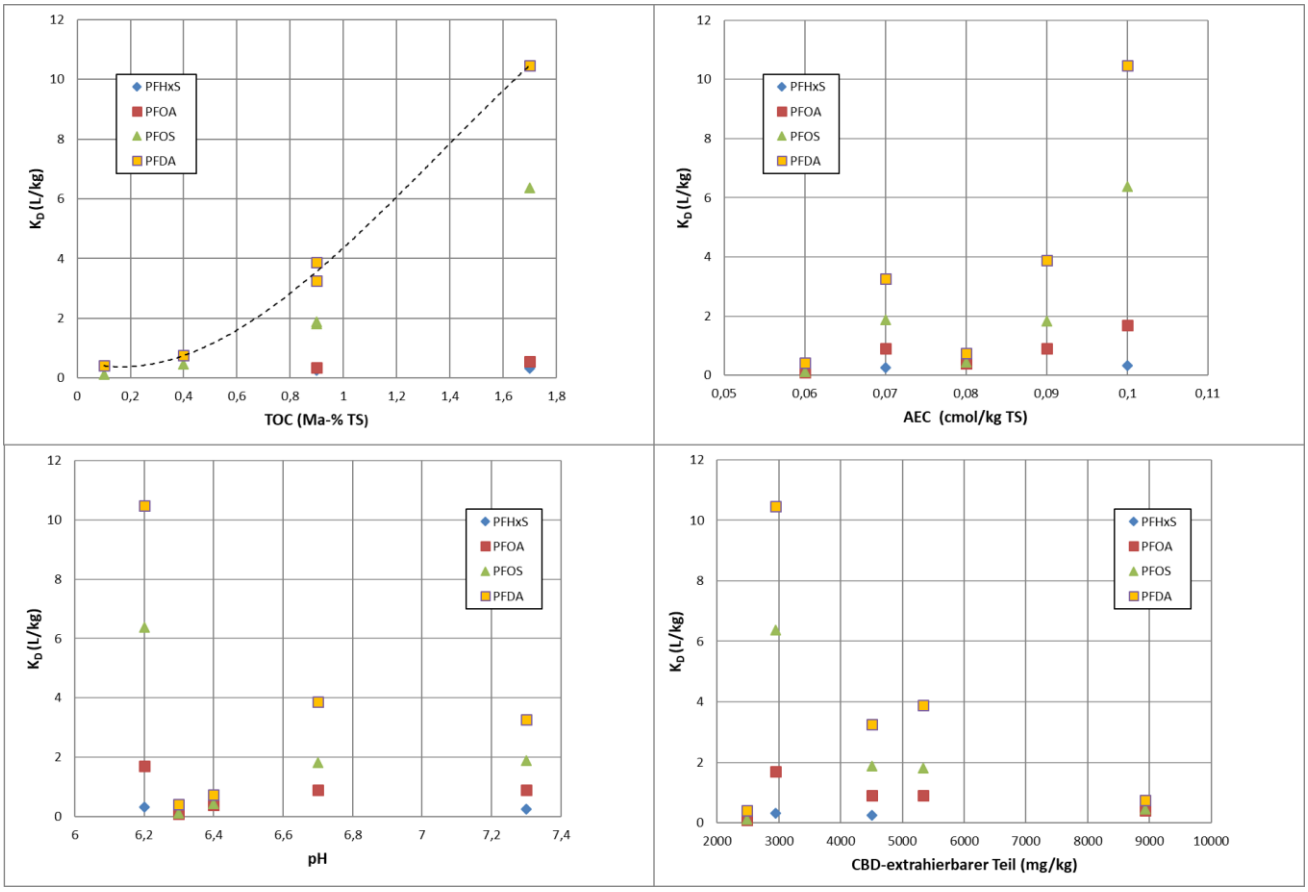


Abbildung 7 Korrelation K_D mit verschiedenen Parametern

Im Rahmen der durchgeführten Studie wurden orientierende Untersuchungen an einer vergleichsweise geringen Probenanzahl durchgeführt. Die physikalische Versuchsdurchführung erfolgte durch ein akkreditiertes Labor. Ebenso wurde die chemische Analytik durch ein akkreditiertes Labor durchgeführt. Es kön-

7 Der erhöhte TOC könnte zum Beispiel durch nichtbodentypische Inhaltsstoffe aus der Düngung geprägt sein, die eine geringere Sorption aufweisen. Auch kann es sein, dass die Sorption an den TOC erst ab rund 0,4 Ma.-% wirksam ist und darunter überwiegend Sorptionen an den anorganischen Bodenanteil stattfinden.

nen zunächst keine Aussagen zur Messgenauigkeit[8], Fehlerbetrachtung, Statistik und Aussageschärfe getroffen werden. Die ermittelten Ergebnisse sind als orientierend anzusehen und sollten ggf. zu einem späteren Zeitpunkt z. B. im Rahmen von Forschungsarbeiten durch Reihenversuche validiert werden.

3.2 Sorptionsversuche Stufe 2 (Bearbeitung in Jahren 2017 und 2018)

3.2.1 Konzept Sorptionsversuche

In den vorangegangenen Sorptionsversuchen der Stufe 1 wurde keine Sorption für die Verbindungen PFBA, PFBS (C_4) und PFHxA (C_6) festgestellt. PFPeA (C_5) und PFHpA (C_7) wurden nicht untersucht. In Stufe 1 war ursprünglich vorgesehen gewesen, die Ergebnisse auf diese Parameter zu interpolieren.

Nach den zwischenzeitlich vorliegenden Grundwasseranalysen gab es Hinweise auf eine „Entmischung" der kleineren PFC-Moleküle innerhalb der Schadstofffahne. Ein Grund dafür kann ein unterschiedliches Sorptionsverhalten sein, das sich in den Versuchen zunächst so nicht zeigte. Es stellte sich daher die Frage, ob in den Sorptionsversuchen wegen der schwachen Bindungskräfte der kleineren PFC-Moleküle, diese verdrängt wurden und wie sich PFBA, PFPeA, PFHxA und PFHpA in Sorptionsversuchen ohne Konkurrenz durch andere PFC um die Bindungsplätze verhalten.

Es wurden daher Sorptionsversuche in Batchansätzen mit stärker verdünnten PFC-Lösungen der oben genannten PFCA-Verbindungen durchgeführt, wobei jedoch diese in jedem Versuch nicht als alleinige Substanz eingesetzt wurden. Es wurden stattdessen zwei PFC-Mixe verwendet:

- PFC C_4-C_6 Mix: PFBA, PFPeA, PFHxA[9],
- PFC C_6-C_8 Mix: PFHxA und PFHpA und PFOA.

Da die Versuche im Vergleich zu den ersten Sorptionsexperimenten mit geringeren Startkonzentrationen in der wässrigen Lösung durchgeführt wurden, war eine Wiederholung der Überprüfung der Sorption an die Versuchsgefäße (Blank = ohne Boden) erforderlich. Um möglichst wenig mechanische Energie, die die Sorption beeinflussen könnte, in das System einzutragen, wurden die Ansätze per Hand einmal pro Tag aufgeschüttelt.

Die weiteren Versuchsbedingungen sollten mit den bereits durchgeführten Sorptionsversuchen weitgehend identisch sein. Zur Charakterisierung des Bodens wurden der TOC (KOC), aber auch weitere grundlegende Parameter wie Bodenart, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und Anionenaustauschkapazität (AEC) bestimmt.

---

8 Um wissenschaftlich hinreichend gesicherte Aussagen treffen zu können, sind mehrere Wiederholungen der Versuche erforderlich. Mit den daraus erhaltenen Daten können dann statische Berechnungen der genannten Parameter angestellt werden.

9 Zur Qualitätssicherung wird PFHxA zusätzlich im Lösungsmix des C4-C6 PFC Mix verwendet. Die Abgrenzung in kurz- und mittelkettig ist hier willkürlich gewählt.

3.2.2 Bestimmung des K_{oc} und Auswahl Bodenproben

3.2.2.1 Methodenvergleich zur Bestimmung des K_{oc}

Im Rahmen einer Masterarbeit [42] wurde ein Methodenvergleich zur Analyse des organischen Kohlenstoffanteils mit niedrigen Bestimmungsgrenzen durchgeführt. Neben der Analyse (nach DIN EN 15936-2012) der Vollfraktion sowie der Feinkiesfraktion ausgewählter Proben der Bohrung B7T Ottersdorf im kommerziellen Labor Agrolab Bruckberg erfolgten weitere Analysen der Feinsedimente dieser Proben im Institut für Geographie und Geoökologie (IfGG) am KIT. Bei den Analysen im IfGG sollten Herangehensweisen erarbeitet werden, um die durch die DIN EN 13137 vorgegebenen Bestimmungsgrenzen von 0,1 % für den TOC-Gehalt zu unterschreiten. Die Analyse fand dabei ausschließlich an Proben der Bohrung B7T (Abbildung 8) statt, um ein durchgängiges Profil einer Bohrung zu erhalten. Ausgehend von den Erkenntnissen dieser Analysen konnten generelle Herangehensweisen für die Analyse der Sedimente aus weiteren Bohrungen aufgezeigt werden.

Die Gesamtfraktion wurde gesiebt und die Kornfraktion < 2 mm weiter untersucht. Vergleichsanalysen zeigten, dass in der Fraktion > 2 mm keine TOC-Gehalte bestimmbar waren (kleiner Bestimmungsgrenze). Nach der Analyse der TOC-Gehalte in der Kornfraktion < 2 mm wurden die Werte auf die Gesamtfraktion hochgerechnet.

Die vorgefundenen hohen Carbonatgehalte im unteren Bereich der Bohrung sorgten für massive Störungen in der DIN-Analytik der TOC-Gehalte (Beitrag des anorganischen Kohlenstoffs im Elementanalysator). Die unterste Bestimmungsgrenze nach DIN beträgt 0,1 Gew%.

Zur Verringerung der Bestimmungsgrenze und zur Vermeidung von Störeffekten durch hohe Kalkgehalte erwiesen sich für Proben mit Carbonatgehalten von < 10 % das Messen des TC (Gesamtkohlenstoff) in der Originalsubstanz im Elementanalysator sowie des TIC (anorganischer Kohlenstoff) der geglühten Probe im Elementanalysator am geeignetsten. Für Proben mit Carbonatgehalten von > 10 % war die Bestimmung des TC in der Originalsubstanz im Elementanalysator und die TIC Bestimmung nach Carbonatbestimmung (nach Scheibler) sinnvoll.

Die ermittelten TOC-Gehalte, bezogen auf die Sandfraktion, sind in

Abbildung 9 abgebildet. Durch die vorgefundenen TOC-Gehalte kann die Bohrung in mehrere Bereiche unterteilt werden. Zum einen in einen obersten Bereich, der auf Grund der natürlichen Bodenbildung deutlich organikreich ist. Darunter folgen Sande und Kiese mit nur geringen TOC-Gehalten, in denen Tone, Schluffe oder organikreiche Lagen, wie beispielsweise Mudden eingelagert sind. Im mittleren Bereich der Bohrung weisen die Sande und Kiese leicht erhöhte Kohlenstoffgehalte auf, bevor sich diese im unteren Bereich, unterhalb der auftretenden Schluffschicht, nochmals erhöhen.

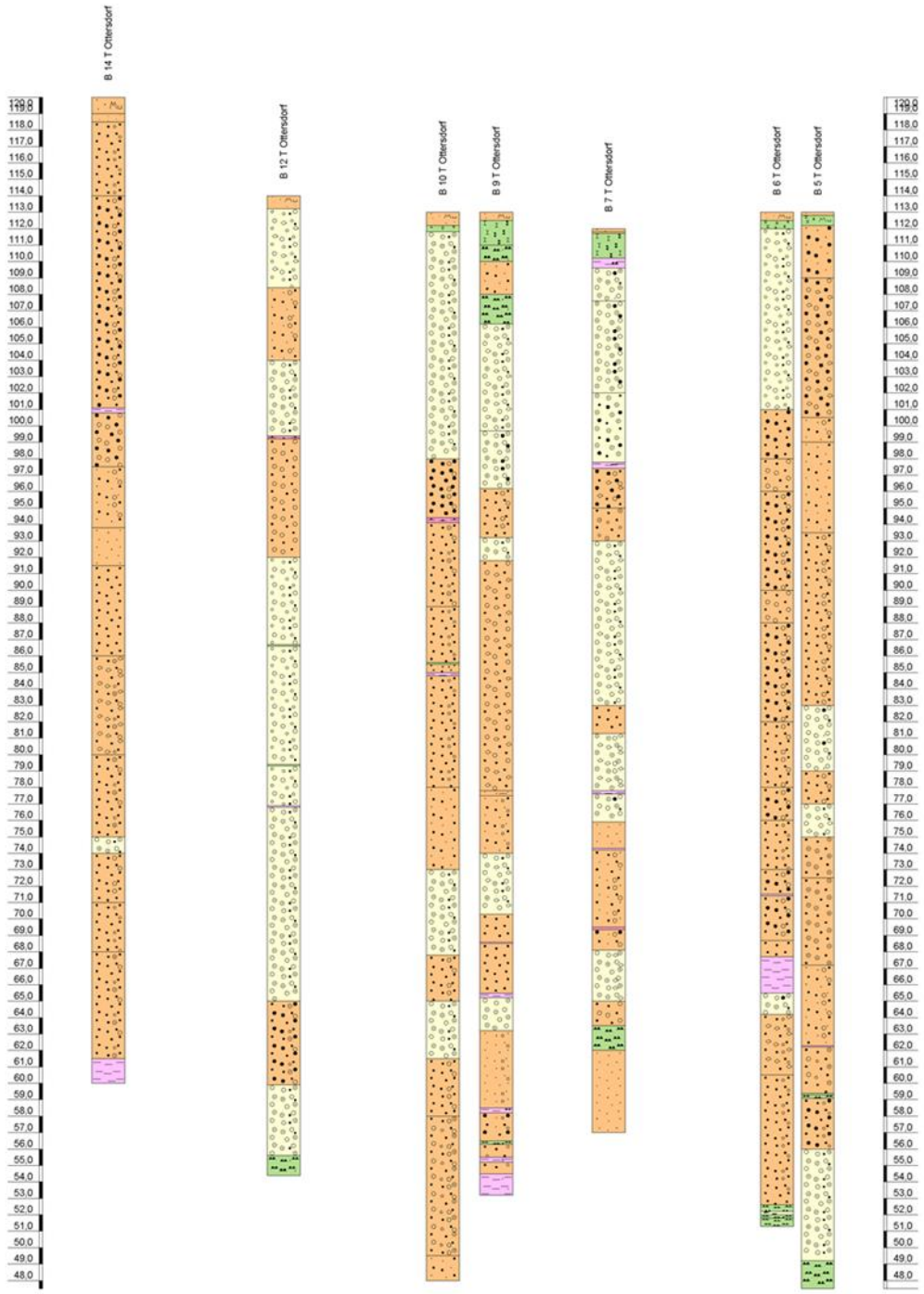


Abbildung 8 Profilschnitt Bereich Ottersdorf

Tiefe	TOC [%] < 2mm	Schichtart	Anteil [%] <2 mm	
B7T 0,8	0,19	Schluffschicht	100	
B7T 1,8	0,57	Tonschicht	100	
B7T 2,5-4,2	0,024	Kieseschicht	20	1
B7T 5,5-6,5	0,022		30	
B7T 8-8,5	0,1		12	
B7T 9,5-10	0,04		16	
B7T 10,5-11,5	0,024		19	1
B7T 12,5-13,5	0,038		20	
B7T 14,2-14,6	8,7	Tonschicht	100	
B7T 15,5-16,5	0,046	Sandschicht	56	
B7T 17,5-18,5	0,044	Sandschicht	86	
B7T 20-21	0,091	Kiesschicht	38	
B7T 23-24	0,037		28	
B7T 27,5-28,5	0,035		25	
B7T 29,5-30,5	0,037	Sandschicht	98	2
B7T 31,5-32,5	0,023	Kiesschicht	21	
B7T 34,2-34,4	0,24	Tonschicht	100	
B7T 35-36	0,072	Kiesschicht	18	
B7T 37,6-37,9	0,31	Tonschicht	100	
B7T 38,5-39,5	0,079	Sandschicht	62	
B7T 41,5-42,5	0,065		82	
B7T 42,5-42,65	6,191	Mudde	88	
B7T 44-5-45,5	0,204	Kiesschicht	19	
B7T 46-46,5	0,135		17	
B7T 48-48,3	0,122		46	
B7T 48,5-49,5	3,061	Schluffschicht	100	
B7T 49,5-50	1,587	Schluffschicht	100	4
B7T 50-51,5	0,833	Sandschicht	100	3
B7T 52-53	0,812		100	
B7T 53-53,5	2,763		100	
B7T 53,5-54,5	0,99		100	

Abbildung 9 Profil Bohrung B7T Ottersdorf mit TOC-Gehalten der Kornfraktion (<2 mm) und den weiter untersuchten Bodenproben

3.2.2.2 Auswahl der Bodenproben für die Sorptionsversuche

Bei der Masterarbeit [42] wurden bis zu 65 m tiefe Bohrprofile der Ortenau-Formation im Bereich Ottersdorf ausgewertet. Bei der Darstellung der Bohrprofile wurde deutlich, dass trotz eines relativ lokalen Untersuchungsgebiets die Bohrungen in großen Teilen voneinander abweichen. Unterschiede im Aufbau zeigen sich vor allem in dem Wechsel der Sand-Kies-Gemische zu den Sandschichten. Es konnten keine lokal angetroffene Ton- oder Schluffschichten miteinander korreliert werden. Es wurden vier für den Aquifer charakteristische Bodenproben aus der Bohrung B7T Ottersdorf ausgewählt. Diese sind in

Abbildung 9 mit den Nummern 1 bis 4 gekennzeichnet. Die Probeauswahl für die Sorptionsversuche erfolgte so, dass sowohl der Tiefenbereich gleichmäßig abgedeckt ist als auch Proben mit unterschiedlichen TOC-Gehalten untersucht wurden. Außerdem musste eine ausreichende Probenmenge der Kornfraktion < 2 mm vorliegen.

Die Versuchsansätze für die Sorptionsversuche sind in Tabelle 9 aufgelistet.

Tabelle 9 Versuchsansätze (Bodenproben aus Bohrung B7T Ottersdorf)

Boden	PFC	Konzentration Summe PFC [µg/L]					Summe Ansätze
		0	0,5	1	10	50	
Blank	PFC C_4-C_6 Mix	x	x	x	x	x	5
	PFC C_6-C_8 Mix	x	x	x	x	x	5
Sand (TOC 0,024 %) 5,5 bis 6,5 + 10,5 bis 11,5 m	PFC C_4-C_6 Mix		x	x	x	x	4
	PFC C_6-C_8 Mix		x	x	x	x	4
Sand (TOC 0,037 %) 29,5 bis30,5 m	PFC C_4-C_6 Mix		x	x	x	x	4
	PFC C_6-C_8 Mix		x	x	x	x	4
Sand (TOC 0,833 %) 50 bis 51,5 m	PFC C_4-C_6 Mix		x	x	x	x	4
	PFC C_6-C_8 Mix		x	x	x	x	4
Schluff (TOC 1,587 %) 49,5 bis 50m	PFC C_4-C_6 Mix		x	x	x	x	4
	PFC C_6-C_8 Mix		x	x	x	x	4
Summe		2	10	10	10	10	42

3.2.3 Durchführung Sorptionsversuche

Für die Sorptionsversuche wurde die Kornfraktion < 2 mm verwendet. Die Kornfraktion > 2 mm enthält keine nennenswerten organischen Anteile. Die Sorptionsversuche wurden, wie nachfolgend beschrieben, durchgeführt:

- Herstellung synthetisches Grundwasser, siehe Tabelle 4,
- Herstellung der Konzentrationslösungen PFC entsprechend Tabelle 9 (0; 0,5; 1,0; 10 und 50 µg/L),
- Für die vier Böden erfolgte die Bestimmung der Parameter pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit sowie der Anionenaustauschkapazität (AEC),
- Durchführung der Batchansätze im Wasser-Feststoff-Verhältnis von 1:1 (300 g Boden und 300 ml Wasser),
- Verwendung von 500 ml Weithalsflaschen ohne PFC-Dichtung,
- Zuführung der jeweiligen PFC-Konzentration zum synthetischen Grundwasser,
- Lagerung der Batchansätze in der Kühlzelle bei temperaturnahmen Bedingungen von ca. 10 °C,
- Standzeit der Batchansätze 48 h, Schütteln der Versuchsansätze täglich,
- Zentrifugation der Batchansätze nach Ablauf der 48 h,
- Abfüllung des Überstands in bereitgestellte 500 ml-Flaschen,
- Messung pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit.

Neben den 4 Böden wurde ein Blankansatz ohne Boden mitgeführt, um die erzielten Dotierungen der PFC an die Gefäßwand zu quantifizieren.

3.2.4 Ergebnisse der Sorptionsversuche Stufe 2

3.2.4.1 Ermittelte K_D- und K_{OC}-Werte

In Abbildung 10 und Tabelle 10 sind die Auswertungen und die Ergebnisse der Sorptionsversuche dargestellt. Dargestellt sind die Gleichgewichte der Konzentrationen der Einzelsubstanzen im PFC-Mix und die Sorption am Boden.

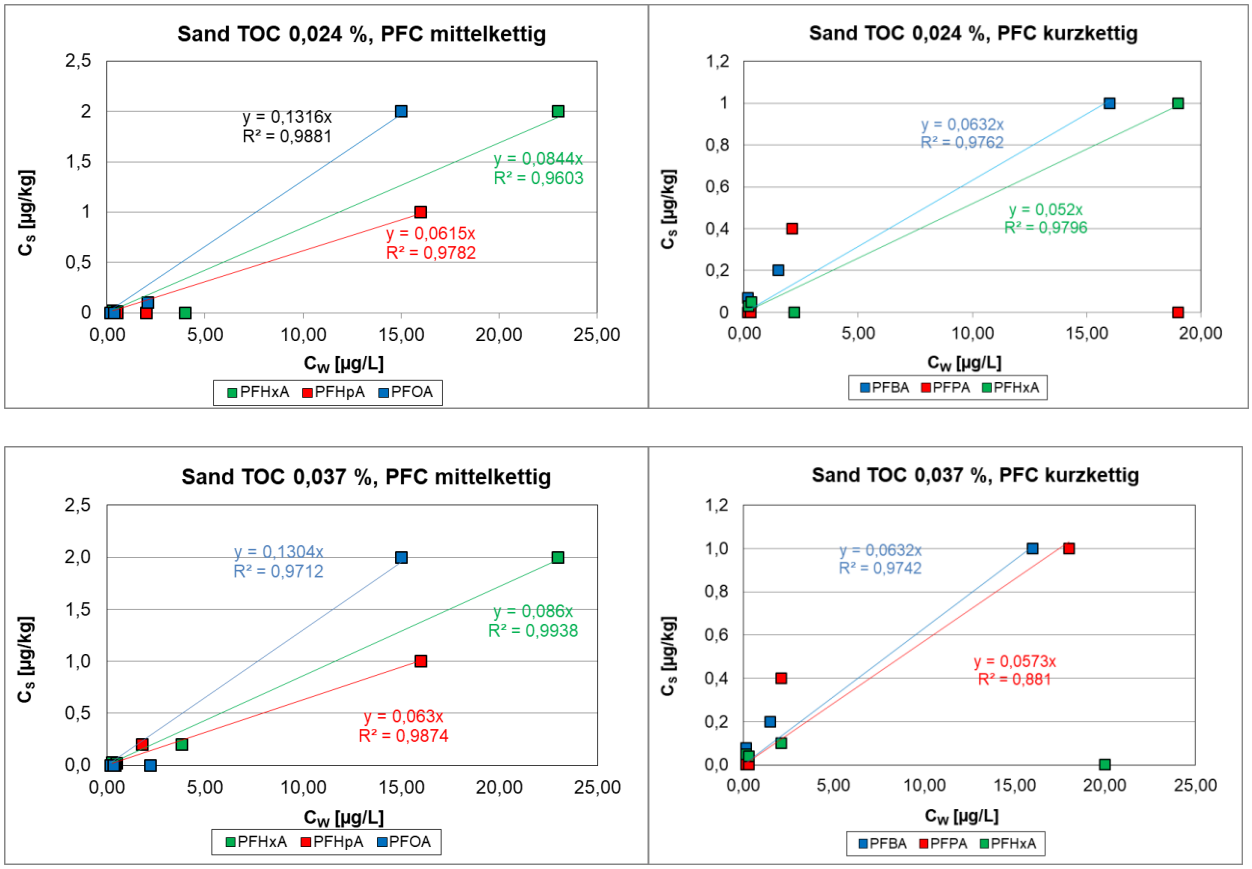


Abbildung 10 Auswertung Sorptionsversuche für Sand mit TOC 0,024 % und 0,037 %

Für die Berechnung der Retardationsfaktoren wurde eine Dichte von 1,655 t/m³ und als nutzbares Porenvolumen (n) 0,2 angesetzt. Zur Abschätzung der Dichte wurden 5 Eimerproben aus den Bohrungen

- B5T 33,0 - 34,0 m
- B5T 57,5 - 60,0 m
- B6T 33,0 - 35,0 m
- B6T 21,5 – 23,0 m
- B14T 16,5 – 18,0 m

verwendet. Diese wurden per Hand gerüttelt um eine möglichst dichte Lagerung zu erzeugen und danach wurde die Dichte bestimmt.

Tabelle 10 Ergebnisse Sorptionsversuche (K_D-, Koc-Werte und Retardationsfaktor) für Sand < 2 mm

Probe Sand, TOC 0,024 %

TOC 0,024%	**PFBA**	**PFPA**	**PFHxA**	**PFHxA**	**PFHpA**	**PFOA**
K_D (L/kg)	0,063	-	0,052	0,084	0,062	0,13
K_{OC} (L/kg) (< 2 mm)	263	-	217	350	258	542
R (< 2 mm)	1,5	-	1,4	1,7	1,5	2,0

Probe Sand TOC 0,037 %

TOC 0,037%	**PFBA**	**PFPA**	**PFHxA**	**PFHxA**	**PFHpA**	**PFOA**
K_D (L/kg)	0,063	0,057	-	0,086	0,063	0,13
K_{OC} (L/kg) (< 2 mm)	170	154	-	232	170	351
R (< 2 mm)	1,5	1,5	-	1,7	1,5	2,0

- nicht mit einer ausreichenden Genauigkeit bestimmbar

Die tatsächlichen Retardationsfaktoren R sind abhängig von dem Massenanteil des Sandes im Aquifer. In der ausgewerteten Bohrung B7T Ottersdorf schwankt dieser in den Kiesschichten, die mit der höchsten Durchlässigkeit eingeschätzt werden, und liegt im Mittel bei ca. 20 %. Die Retardation verringert sich entsprechend und würde für diesen Fall bei 1,1 bzw. 1,2 (für PFOA) liegen. Möglich ist auch, dass ein Teil oder sogar der gesamte K_D-Wert durch eine Sorption auf mineralischen Oberflächen von zum Beispiel Eisenhydroxidbelägen, Calcit, evtl. Glimmern und Feldspäten (in Kiesen granitischen Ursprungs) resultiert. Ein Argument für diese These sind die sehr ähnlichen K_D-Werte bei den zwei Versuchsansätzen. Im Falle, dass die Sorption mineralisch bedingt sein sollte, sind Sorptionen auch bei Korngrößen >2 mm anzunehmen. Der in der Tabelle 10 genannte Retardationsfaktor („R <2 mm“) wäre dann anzuwenden und die K_{OC}-Werte wären für Auswertungen unter diesen Bedingungen obsolet.

Die ermittelten Sorptionen für PFOA sind höher als bei den ersten Versuchen der Stufe 1 im Jahr 2015. Im Jahr 2015 wurden in zwei Ansätzen mit Ackerböden K_{oc}-Werte in Höhe von 33 bzw. 38 L/kg bestimmt. Diese im Vergleich zu den aktuellen Untersuchungen niedrigeren Werte sind vermutlich auf Konkurrenzreaktionen mit den stärker sorbierenden Stoffen PFOS und PFDA zurückzuführen.

3.2.4.2 Nicht auswertbare Ergebnisse und Versuchsdesign-Einfluss-Analyse

Die Ergebnisse der Sorptionsversuche sind in der Tabelle 11 dargestellt und werden im Folgenden beschrieben.

Tabelle 11 Analyseergebnisse Sorptionsversuche Stufe 2
(kurzkettige PFC= PFC C_4-C_6 Mix; langkettige= PFC C_6-C_8 Mix)

					Summe der PFC	PFBA	PFPA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	HPFHpA
			Labor-Nr.			µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
Blankansätze ohne Boden	Blank kurzkettige PFC	0 µg/L	1722	/17	0,178	0,052	0,016	0,11	0,14	0,011	<0,001	<0,001
	Blank kurzkettige PFC	0,5 µg/L	1723	/17	0,64	0,24	0,17	0,23	0,058	0,004	<0,001	<0,001
	Blank kurzkettige PFC	1 µg/L	1724	/17	0,98	0,31	0,3	0,37	0,055	0,004	<0,001	<0,001
	Blank kurzkettige PFC	10 µg/L	1725	/17	6,4	1,7	2,5	2,2	0,051	0,004	<0,001	<0,001
	Blank kurzkettige PFC	50 µg/L	1726	/17	56	17	19	20	0,013	0,003	<0,001	<0,001
	Blank mittelkettige PFC	0 µg/L	1727	/17	0,258	0,048	0,023	0,13	0,12	0,008	<0,001	<0,001
	Blank mittelkettige PFC	0,5 µg/L	1728	/17	0,73	0,028	0,016	0,31	0,24	0,18	<0,001	<0,001
	Blank mittelkettige PFC	1 µg/L	1729	/17	1,26	0,019	0,009	0,52	0,39	0,35	0,001	<0,001
	Blank mittelkettige PFC	10 µg/L	1730	/17	8,2	0,022	0,011	4,0	2,0	2,2	0,14	<0,001
	Blank mittelkettige PFC	50 µg/L	1731	/17	59	0,029	0,018	25	17	17	0,071	<0,001
Sand, TOC 0,024 %	1244/17 kurzkettige PFC	0,5 µg/L	1732	/17	0,54	0,17	0,17	0,20	0,12	0,007	<0,001	<0,001
	1244/17 kurzkettige PFC	1 µg/L	1733	/17	0,9	0,28	0,30	0,32	0,11	0,005	<0,001	<0,001
	1244/17 kurzkettige PFC	10 µg/L	1734	/17	5,8	1,5	2,1	2,2	0,17	0,005	<0,001	<0,001
	1244/17 kurzkettige PFC	50 µg/L	1735	/17	54	16	19	19	0,078	0,006	<0,001	<0,001
	1244/17 mittelkettige PFC	0,5 µg/L	1736	/17	0,77	0,013	0,007	0,29	**0,29**	**0,19**	0,001	<0,001
	1244/17 mittelkettige PFC	1 µg/L	1737	/17	1,39	0,016	0,009	0,51	**0,51**	**0,37**	0,002	<0,001
	1244/17 mittelkettige PFC	10 µg/L	1738	/17	8,1	0,014	0,008	4,0	2,0	2,1	0,011	0,006
	1244/17 mittelkettige PFC	50 µg/L	1739	/17	54	0,016	0,013	23	16	15	0,058	0,034
Sand, TOC 0,037 %	1245/17 kurzkettige PFC	0,5 µg/L	1740	/17	0,51	0,16	0,17	0,18	0,081	0,002	<0,001	<0,001
	1245/17 kurzkettige PFC	1 µg/L	1741	/17	0,93	0,29	**0,31**	0,33	0,12	0,001	<0,001	<0,001
	1245/17 kurzkettige PFC	10 µg/L	1742	/17	5,7	1,5	2,1	2,1	0,12	0,002	<0,001	<0,001
	1245/17 kurzkettige PFC	50 µg/L	1743	/17	54	16	18	20	0,079	0,004	<0,001	<0,001
	1245/17 mittelkettige PFC	0,5 µg/L	1744	/17	0,75	0,009	0,005	0,28	**0,28**	**0,19**	0,001	<0,001
	1245/17 mittelkettige PFC	1 µg/L	1745	/17	1,28	0,009	0,005	0,50	**0,43**	0,35	0,002	<0,001
	1245/17 mittelkettige PFC	10 µg/L	1746	/17	7,8	0,011	0,006	3,8	1,8	2,2	0,012	0,005
	1245/17 mittelkettige PFC	50 µg/L	1747	/17	54	0,012	0,011	23	16	15	0,06	0,039
Sand, TOC 0,833 %	1243/17 kurzkettige PFC	0,5 µg/L	1748	/17	0,55	0,17	**0,18**	0,2	0,036	0,003	<0,001	<0,001
	1243/17 kurzkettige PFC	1 µg/L	1749	/17	0,9	0,28	0,3	0,32	0,021	0,003	<0,001	<0,001
	1243/17 kurzkettige PFC	10 µg/L	1750	/17	8,9	**2,8**	**2,9**	**3,2**	0,024	0,003	<0,001	<0,001
	1243/17 kurzkettige PFC	50 µg/L	1751	/17	59	**18**	**20**	**21**	0,024	0,005	<0,001	<0,001
	1243/17 mittelkettige PFC	0,5 µg/L	1752	/17	0,66	0,023	0,017	0,28	0,2	0,18	0,001	<0,001
	1243/17 mittelkettige PFC	1 µg/L	1753	/17	1,21	0,008	0,003	0,49	0,37	0,35	0,002	<0,001
	1243/17 mittelkettige PFC	10 µg/L	1754	/17	11,7	0,012	0,004	***4,7***	***3,4***	***3,6***	0,013	0,004
	1243/17 mittelkettige PFC	50 µg/L	1755	/17	82	0,01	0,007	***32***	***25***	***25***	0,06	0,033
Schluff, TOC 1,587 %	1246/17 kurzkettige PFC	0,5 µg/L	1756	/17	0,5	0,15	0,17	0,18	0,019	0,003	<0,001	<0,001
	1246/17 kurzkettige PFC	1 µg/L	1757	/17	0,92	0,27	**0,32**	0,33	0,015	0,002	<0,001	<0,001
	1246/17 kurzkettige PFC	10 µg/L	1758	/17	9,2	**2,9**	**3,1**	**3,2**	0,012	0,003	<0,001	<0,001
	1246/17 kurzkettige PFC	50 µg/L	1759	/17	55	**17**	**19**	19	0,23	0,004	<0,001	<0,001
	1246/17 mittelkettige PFC	0,5 µg/L	1760	/17	0,91	0,006	0,002	***0,39***	***0,27***	***0,25***	<0,001	<0,001
	1246/17 mittelkettige PFC	1 µg/L	1761	/17	1,07	0,005	0,003	0,46	0,33	0,28	<0,001	<0,001
	1246/17 mittelkettige PFC	10 µg/L	1762	/17	10,7	0,005	0,002	***5,3***	***3,6***	1,8	0,008	0,003
	1246/17 mittelkettige PFC	50 µg/L	1763	/17	68	0,009	0,008	***30***	***21***	17	0,041	0,038

In hell- und dunkelbrauner Farbe sind die Konzentrationen der zugesetzten Parameter hinterlegt. Die PFC-Lösung wurde aus Einzelstoff-Standardlösungen hergestellt. Interessant sind die Konzentrationen der Parameter, die eigentlich nicht vorkommen dürften (in roter Farbe gekennzeichnet). Möglicherweise handelt es sich um Verunreinigungen in den angelieferten Standards. Diese lagen jedoch nicht in einer Größenordnung, die eine Auswertung der Versuche nicht zulassen würde. Die gemessen Werte der Blanks mit 0 µg/l weisen eher auf eine unspezifische Verunreinigung hin.

In Fettdruck sind in der Tabelle Analyseergebnisse markiert, bei denen die Konzentrationen nach dem Sorptionsversuch größer waren als die Konzentrationen in der Ursprungslösung. Dies kann insbesondere bei niedrigen Konzentrationen, durch versuchstechnische Einflüsse verursacht, gelegentlich auftreten. Bei höheren Konzentrationen ist der gesamte Versuch in Frage zu stellen.

Die Versuche und Analysen erfolgten in zwei Versuchsreihen in einem Abstand von einer Woche. Es fällt auf, dass die erste Versuchsreihe (Proben Sand TOC 0,024 und 0,037) auswertbar ist und die zweite Versuchsreihe (Proben Sand TOC 0,833 und Schluff TOC 1,587) die oben beschriebenen Effekte aufweist.

Deshalb wurde eine systematische Versuchsdesign-Einfluss-Analyse durchgeführt, um Störeinflüsse zukünftig möglichst ausschließen zu können (siehe Anhang 2).

Die Konzentrationen der Batchansätze von zwei Bodenproben (Sand mit 0,833 % TOC und Schluff mit 1,587 % TOC) zeigten teilweise höhere Konzentrationen als die Ausgangslösungen und waren somit nicht auswertbar. Auch fiel auf, dass die Blank-Proben, bei denen unbelastetes Wasser verwendet wurde, geringe PFC-Konzentrationen aufwiesen.

Für die Analyse wurden zunächst mögliche Einflussfaktoren eruiert, die zur Folge haben könnten, dass die Ergebnisse der Batchansätze verfälscht werden. Die einzelnen Faktoren wurden von den Projektbeteiligten TZW, BGD Ecosax und Arcadis für die durchgeführten Versuche auf Relevanz geprüft und am 08.02.2018 gemeinsam diskutiert. Zunächst wurde hinterfragt, ob es Änderungen beim Personal oder in den Abläufen gab. Sowohl bei BGD Ecosax als auch beim TZW hat das gleiche Personal die Versuche bzw. Analysen durchgeführt. Es gab auch keine Änderungen in den Abläufen. Die Ergebnisse der weiteren Prüfungen und Diskussionen sind in Anhang 2 detailliert beschrieben.

Zusammenfassend gibt es keine hinreichenden Hinweise auf die Ursache der teilweise höheren Werte bei der zweiten Versuchskampagne. Wenn man davon ausgeht, dass bei der chemischen Analyse mit Blindproben sicher eine Querkontamination ausgeschlossen werden kann, ergibt sich wegen der PFC-Nachweise in der Blank-Probe mit unbelastetem Wasser ein Hinweis auf Querkontaminationen über Gefäßwandungen. Eine solche Querkontamination kann allerdings nicht die erhöhten Werte in der zweiten Versuchskampagne erklären. Denkbar, wenn auch nicht wahrscheinlich, bleibt als Vermutung für die Erhöhung der Werte in der zweiten Versuchskampagne eine Abweichung beim Pipettieren.

Bei einer Wiederholung des Versuchs sollte eine „worst case“ - Prüfung als Sensitivitätstest, ob Querkontaminationen an Gefäßwänden relevant sein können durchgeführt werden. Außerdem ist das Ansetzen der Ausgangslösungen aus der Stammlösung in größeren Gefäßen dem Pipettieren vorzuziehen. Aus diesen Gefäßen werden die einzelnen Versuchsansätze und der Blank-Ansatz mittels Einwaage beschickt.

4 PFC-Konzentrationen im Eluat (aktualisierte Auswertung 2018)

Zur Überprüfung inwieweit die PFC-Konzentrationen im Boden (Feststoffgehalte) zusammen mit dem Anteil organischen Kohlenstoffs (f_{OC}) für die Berechnung des Schadstoffaustrags verwendet werden können, wurden zu diesem Zeitpunkt vorliegenden Daten ausgewertet. Es wurden aus der Gesamtmenge der Datensätze solche extrahiert, bei denen neben der PFC-Bodenanalytik auch Daten zum f_{OC}-Gehalt und zu den PFC-Konzentrationen im Eluat vorlagen. Mit diesen Werten wurde das f_{OC}-Konzept überprüft.

Da im Rahmen der Sorptionsstudie Teil 1 nur K_D-Werte für PFHxS, PFOA, PFDA, PFOS bestimmt werden konnten und PFHxS am Untersuchungsstandort keine Rolle spielt (alle Bodenproben zeigten eine Konzentration von < 5 µg/kg) beschränkte sich die Auswertung auf die Substanzen PFOA, PFDA, PFOS. In einem ersten Schritt wurden die gemessenen K_D-Werte mit den entsprechenden f_{OC}-Gehalten in K_{OC}-Werte umgerechnet ($K_D = f_{OC} \cdot K_{OC}$) und je Substanz gemittelt. Im Ergebnis wäre zu erwarten gewesen, dass die K_{OC}-Werte je Substanz für jeden Boden gleich sind. Stattdessen wurde eine vergleichsweise große Wertespanne gefunden (Tabelle 12).

Tabelle 12 K_D- und K_{OC}-Werte

K_D-Wert						
Parameter	**BAD 4-H2 0-0,3 m**	**BAD 4-H2 0,3-0,6 m**	**BAD 3-H2 0 - 30 cm**	**BAD 3-H3 1,0-1,4 m**	**Sto 9 0-0,3 m**	**Mittelwert**
PFHxS	*	*	0,26	*	0,32	0,29
PFOA	*	*	0,34	*	0,56	0,45
PFOS	1,82	0,45	1,88	0,12	6,37	2,13
PFDA	3,88	0,75	3,26	0,41	10,47	3,75
f_{OC}	0,009	0,004	0,009	0,001	0,017	
K_{OC}-Wert						
PFHxS	*	*	29	*	19	24
PFOA	*	*	38	*	33	35
PFOS	202	113	209	120	375	235
PFDA	431	188	362	410	616	463

*= nicht bestimmbar

Anschließend wurde in einem zweiten Schritt je Substanz aus der Konzentration im Eluat mit Hilfe des K_{OC}-Wertes (Mittelwert) und des f_{OC} der jeweiligen Probe der PFC-Gehalt des Bodens berechnet ($C_B = C_W \cdot K_{OC} \cdot f_{OC}$). Im optimalen Fall müsste der berechnete Gehalt genauso groß sein, wie der gemessene. Dabei wurde berücksichtigt, dass sich bei der Gleichgewichteinstellung im Schütteleluat 2:1 der gemessene Gehalt reduziert. Dies ist in Abbildung 11 exemplarisch für PFOA gezeigt. Die Bestimmungrenze für Böden lag bei 5 µg/kg. War die Bestimmungsgrenze unterschritten, wurden keine vergleichenden Berechnungen durchgeführt.

Die gestrichelte Diagonale zeigt eine vollständige Korrelation der gemessenen und der anhand der Eluate berechneten Konzentrationen. Die tatsächlichen Werte liegen auf bzw. unter der Diagonale. Dies ist ebenso für die beiden anderen auswertbaren Substanzen (PFOS und PFDA) der Fall.

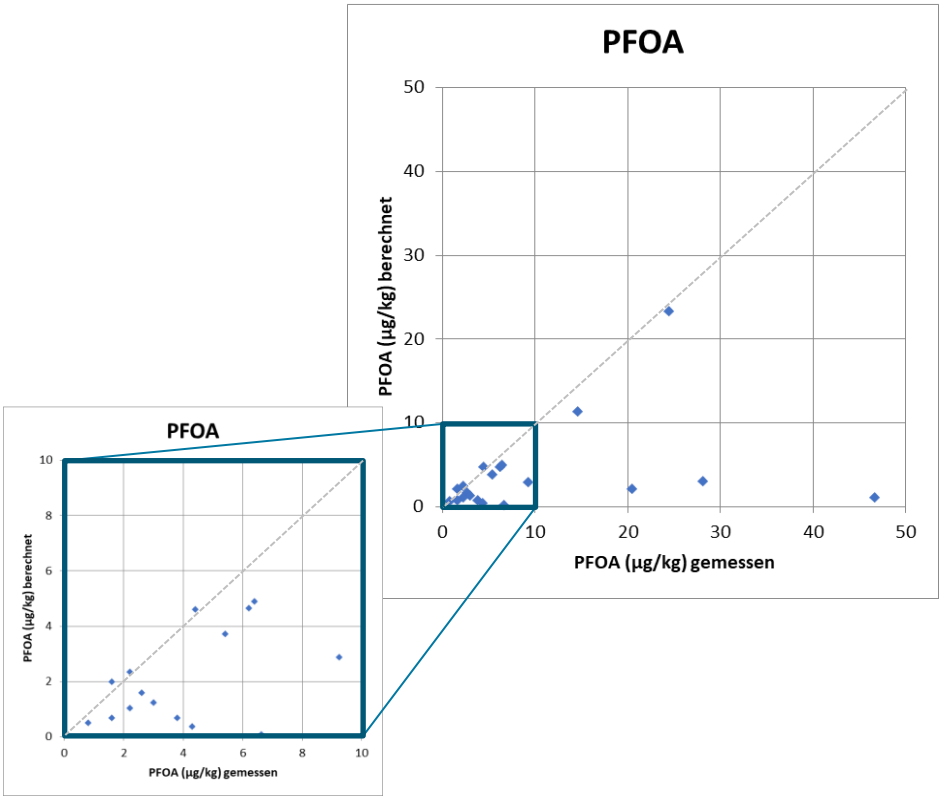


Abbildung 11 Korrelation des aus der Eluatkonzentration, TOC, K_{OC} (35 L/kg) berechneten PFOA-Gehalts mit dem tatsächlich gemessenen PFOA-Gehalt im Boden[10]

Die Grafik in Abbildung 11 zeigt, dass bei einem K_{OC} von 35 L/Kg eine größere Anzahl von Werten unterhalb der Diagonalen liegt, also die Sorption höher bzw. die Wiederfreisetzungsrate geringer sein müsste. Die Ursache dafür, dass die Werte nicht wie erwartet auf der gestrichelten Diagonale lagen, könnten zwar prinzipiell darin liegen, dass die PFC-Analytik und TOC-Bestimmung aus unterschiedlichen Probennahme-Kampagnen stammten und somit laborbedingt methodisch unterschiedliche Ergebnisse erzielt wurden. Da es sich um genormte Methoden und qualitätsgesicherte Analysen handelt, ist dies jedoch unwahrscheinlich.

Hätte der mikrobielle Precursor-Abbau eine Rolle gespielt, hätten im Eluat höhere Konzentrationen und damit auch höhere berechnete Gehalte auftreten müssen, was nicht der Fall ist. Eine Erklärungsmöglichkeit könnte das Vorliegen einer Hysterese (die Wiederfreisetzung ist kleiner als die Sorption) sein. Die Vermutung, dass bei der Sorption der PFC eine Hysterese (die Wiederfreisetzung ist kleiner als die Sorption) auftritt, wurde von Chen et.al. 2016 [43] zwischenzeitlich bestätigt. Die Autoren schließen aus den Daten sogar, dass ein Teil der sorbierten größeren PFC-Moleküle (> C_8-Verbindungen) vollständig irreversibel gebunden werden. Da die kleineren PFC-Moleküle schwächer binden, verbleiben auf dem Boden im Versuch geringe Mengen dieser PFC, so dass Desorptionsversuche oft an der Empfindlichkeit scheitern.

[10] Zur Auswertung wird der TOC benötigt. Dieser ist limitierend für die Datenbasis, da nicht bei jeder Probe der TOC bestimmt wird. Es wurde der ermittelte K_{OC} von 35 L/kg (Mittelwert) verwendet. Der gemessene Ausgangsgehalt wurde um den Anteil korrigiert, der bei der Gleichgewichtseinstellung in Lösung ging.

Eine zweite Möglichkeit wäre, dass es eventuell durch unterschiedliche landwirtschaftliche Bodenbehandlungen unterschiedlich stark sorbierende organische Substanzen gibt. Der K_{OC} von 35 L/kg läge somit an der unteren Grenze der möglichen Sorptionsstärken. Eine Ursache für unterschiedliche Sorptionsstärken kann auch die Belegung der Sorptionsplätze durch stärker sorbierende PFC-Einzelstoffe, z.B. Precursor (PAP, etc.) sein.

Die Frage, ob unter Kenntnis des f_{OC}-Gehaltes und der Konzentration der PFC im Boden die Elution auch tatsächlich prognostiziert werden kann, kann wegen der oben skizzierten Unklarheiten noch nicht abschließend beantwortet werden.

Es war ursprünglich geplant gewesen, zu prüfen, ob noch hinreichend konservierte und hinsichtlich der PFC-Gehalte im Boden und Eluat charakterisierte Bodenproben aus der ungesättigten Bodenzone vorliegen, an denen eine Nachbestimmung der fehlenden f_{OC}-Gehalte möglich sei. Da noch offenen Fragen zur Sorption (Irreversibilität der Sorption, Einfluss des Elutionsverfahrens) vorliegen, wurde davon Abstand genommen. Zukünftig sollte bei Standortuntersuchungen der TOC im Boden an exemplarischen Proben mit untersucht werden und die gesammelten Daten nach einer gewissen Zeit ausgewertet werden.

Vergleichende Untersuchungen des Technologiezentrums Wasser Karlsruhe (Veröffentlichung vorbereitet) zu Säulen- und 2:1-Schütteleluaten zeigten eine gute Vergleichbarkeit. Eine Überschätzung des mobilen Anteils bei den 2:1-Schütteleluaten ist nicht auszuschließen, aber unwahrscheinlich. Es wurde in der Vergangenheit diskutiert, ob PFDA im 2:1 Schütteleluat nur versuchsbedingt auftreten kann. Es wurde daher eine Korrelation mit dem niedrigsten gemessenen K_OC durchgeführt (siehe Abbildung 12). Die berechneten Werte liegen unterhalb der Diagonale. Das bedeutet, dass es zumindest bei den ausgewerteten Daten keine Hinweise auf eine versuchstechnisch bedingte Freisetzung der PFDA. Die in Abbildung 12 dargestellten Werte sind plausibel.

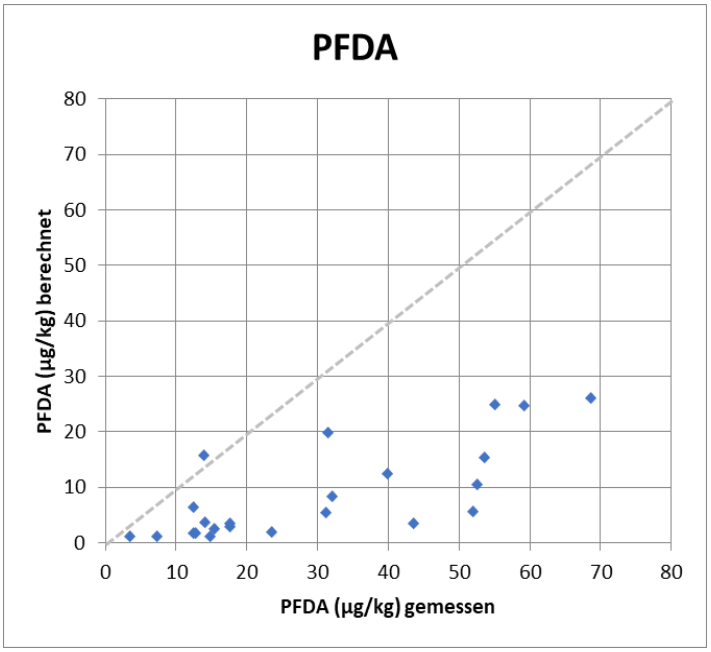


Abbildung 12 Korrelation des aus der Eluatkonzentration, TOC, K_{OC} (188 L/kg) berechneten PFDA Gehalts mit dem tatsächlich gemessenen PFDA-Gehalt im Boden

5 Wissensstand Precursor-Abbau (Stand 2016)

Die für die Zusammenstellung des Wissensstandes verwendetet Fachliteratur ist in Anhang 1 zusammengestellt und wurde 2016 in [43] veröffentlicht.

PFC wurden ausschließlich anthropogen produziert, dies ist auch heute noch der Fall. Heute nimmt man an, dass es mehr als 3.000 verschiedene PFC gibt, die Schätzungen steigen hierzu ständig an. Die PFC umfassen zahlreiche strukturell unterschiedliche Verbindungen, von kleinen Molekülen (C_2) bis hin zu sehr großen komplexen Polymeren. Entsprechend sind die physikochemischen und toxikologischen Eigenschaften sehr vielfältig. Allerdings ist recht wenig bekannt, welche PFC insgesamt in der Industrie eingesetzt werden.

In den 2000er Jahren begann die Regulierung dieser Stoffe (PFOS s. Richtlinie 2006/122/EG). Seit 2014 gibt es von der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA) einen Vorschlag zur Restriktion von PFOA, PFOA-Salzen und PFOA-verwandten Substanzen. In dem Hintergrunddokument dazu wurde deutlich zum Ausdruck gebracht, dass Verbindungen, die durch Transformation oder Abbau zu Produkten mit PBT-Eigenschaften (**p**ersistent, **b**ioakkumulativ, **t**oxisch) umgesetzt werden (sogenannte Precursor), selbst als PBT-Verbindungen betrachtet werden müssen und somit der Regulierung unterliegen.

Precursor können zu Perfluoralkancarbon- und –sulfonsäuren abgebaut werden. Letztere unterliegen keinem nachweisbaren mikrobiellen Abbau. Die Stabilität der Verbindungen hat ferner dazu geführt, dass heute PFC ubiquitär nachweisbar sind. Dies war Anlass, nicht nur nach den Perfluoralkansäuren, sondern mittels spezieller Analytik auch nach den komplexeren Molekülen zu suchen, welche letztlich eine Teilabbaubarkeit unter Freisetzung der nachweisbaren Perfluoralkansäuren als stabile Endprodukte aufweisen. Beschränken sich die analytischen Untersuchungen auf Perfluoralkancarbon- und –sulfonsäuren wird, sofern Precursor vorliegen, das Schadstoffpotential unterschätzt. Deshalb ist es erforderlich, den Precursor und deren Eigenschaften besondere Aufmerksamkeit zu widmen.

Vor dem Hintergrund, dass die Gesamtzahl der industriell verwendeten PFC nicht bekannt ist und für viele Verbindungen keine chemischen Strukturen veröffentlicht sind und kaum Daten zu den Produktionsmengen vorliegen, ist es schwer, zu beurteilen, welcher Anteil der PFAS Precursor für die nach der DIN-Norm nachweisbaren Perfluoralkancarbon- und –sulfonsäuren darstellen. Abbildung 13 verdeutlicht, dass wir heute nur einen kleinen Teil der PFAS analytisch erfassen können. Der überwiegende Teil der PFC stellt tatsächlich Precursor dar und vermutlich ein kleinerer Teil (einschließlich der Polymere) sind keine Precursor.

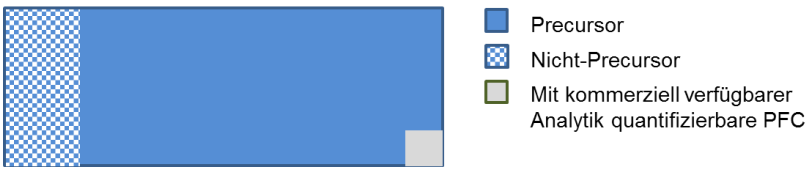


Abbildung 13 Precursor und messbare PFC als Teilmenge der PFC

Zu den Precursor, die somit neben der perfluorierten Kette unterschiedlicher Länge sehr unterschiedliche nichtfluorierte Molekülreste aufweisen, liegen nahezu keine Daten, weder zur toxikologischen Relevanz noch zu deren physikalisch-chemischen Eigenschaften vor. Es ist jedoch von hoher Bedeutung, dass die Precursor über die Zeit mikrobiell zu den bewertungsrelevanten Perfluoralkancarbon- und –sulfonsäuren

abgebaut werden können. Daher ist es erforderlich, den Precursor und deren Abbau eine besondere Aufmerksamkeit zu widmen.

Precursor definieren sich als Verbindungen, die das Potenzial haben, zu nachweisbaren Perfluoralkancarbon- und –sulfonsäuren als stabile Abbauendprodukte abgebaut zu werden. Insofern zeigen sie alle die gleiche Grundstruktur: $F(CF_2)_n$-R, wobei R einen kurzen Rest darstellen kann wie beispielweise $-(CH_2)_2$-OH bei den Fluortelomeralkoholen. Der Rest R kann durchaus auch sehr komplex sein.

Im Hinblick auf die Untersuchungen zur mikrobielle Freisetzungsrate von Perfluorcarbonsäuren aus Precursor wurde zunächst die hierzu aktuellste wissenschaftliche Literatur recherchiert und ausgewertet (zum Stand des Bearbeitungspakets 2016). Eine wesentliche Frage war die Dauer der Freisetzung der Perfluoralkancarbon- und –sufonsäuren aus den Precursor. Es lagen relativ wenige Abbaustudien vor. Bis auf zwei Studien, die den Abbau von FTOH unter methanogenen Bedingungen untersuchten, erfolgten alle Abbaustudien unter aeroben Bedingungen. Unter reduzierenden methanogenen Bedingungen scheint die Abbaugeschwindigkeit außerordentlich gering zu sein.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass monomere Verbindungen in der Regel aerob sehr schnell abbaubar sind, wobei die Abbaugeschwindigkeit generell mit zunehmender Kettenlänge abnimmt (siehe Tabelle 13). Lediglich 6:2-FTS wird vergleichsweise langsam abgebaut. Dimere, wie beispielsweise 6:2-di-PAP, werden deutlich langsamer transformiert als die korrespondierenden Monomere (hier 6:2-PAP). Der Vergleich von 8:2-FTS_{ME} mit 8:2-FTC_{TE} zeigt, dass das Trimer (Triester) gegenüber dem Monoester sehr viel langsamer abgebaut wird.

Es stellte sich in diesem Zusammenhang die Frage, warum viele Jahre nach Schadenseintritt noch Precursor im ungesättigten (aeroben) Boden nachweisbar sind. Eine der Ursachen für den Nachweis von Precursor lange nach Schadenseintritt kann in der Bildung langlebiger Metaboliten liegen; es wird vermutet, dass ein großer Teil der Metaboliten mit den verfügbaren analytischen Methoden nicht erfasst wird. Nur die Ausgangsverbindung wird offensichtlich mit kurzen Halbwertzeiten transformiert. Daraus kann jedoch nicht auf die Dauer bis zu einem vollständigen Abbau zu den Perfluoralkansäuren geschlossen werden.

So ergab beispielsweise der Abbau von 8:2 Fluorotelomerstearat ($t_{1/2}$ = 28,4 d) am Ende der Versuchszeit (94. Tag) nur eine Bildung von 4 Mol-% PFOA, wobei der der Bildungsverlauf noch kein Plateau erreicht hatte. Beim Abbau von 8:2 FTOH wurden nach 7 Monaten aerobem Abbau weniger als 50 Mol-% als Perfluoralkancarbonsäuren wiedergefunden. Anscheinend ist der ein oder andere Abbauschritt in der Abbaukaskade, die zu den stabilen Endprodukten führt, recht langsam, was vor allem auf die intermediär gebildeten 5:3-Säuren zutrifft.

Die Transformationsprodukte zeigen teilweise eine sehr starke Sorption an die Bodenmatrix, was deren Bioverfügbarkeit und wahrscheinlich die Biotransformierbarkeit deutlich herabsetzt. Bedeutend ist, dass ein Teil der Metabolite stabil (d.h. vermutlich kovalent) in die Bodenmatrix als sogenannte *Bound Residues* eingebaut werden kann. Die Bildung der *Bound Residues* ist an eine mikrobielle enzymatische Katalyse gebunden. So konnte beim Abbau von ^{14}C-markiertem 6:2 FTOH nach 84 Tagen aerobem Abbau noch extrahierbare 5:3-Säure (12 %), vor allem aber hohe Gehalte an *Bound Residues* [10 – 35 %] nachgewiesen werden. Anscheinend werden vor allem ungesättigte Metaboliten in die organischen Makromoleküle irreversibel eingebaut. Diese haben dadurch ihr toxisches Potenzial und ihre chemische Identität verloren.

DiSAmPAP (Sulfonamid-basierte Polyfluoralkylphosphat-Diester) wurden vom Technologiezentrum Wasser (TZW) in belasteten Böden in Mittelbaden nachgewiesen und werden als Precursor für die ebenfalls in diesen Bereichen vorliegende PFOS angesehen.

N-EtFOSE zeigte bei Anwesenheit von Boden eine verringerte Abbaugeschwindigkeit. Vermutlich führt die hohe Hydrophobizität dieser Verbindungen zu einer starken Sorption an den Boden und damit zu einer den Abbau verminderten Bioverfügbarkeit. Dieser Effekt wird für die Langlebigkeit vieler Precursor in Sedimenten und Böden verantwortlich gemacht.

Gelangen die PFAS-Precursor nach Desorption und Verfrachtung in das Grundwasser, so ist dort ein weiterer Abbau nur dann möglich, wenn das Grundwasser aerob ist und nicht durch den begleitenden Eintrag anderer organischer Schadstoffe anaerobisiert wurde.

Diese Ergebnisse lassen sich vor allem dadurch belegen, dass an Feuerlösch-Übungsflächen auch nach mehr als 20 Jahren nach Ende der Übungen noch erhebliche Gehalte an Precursor nachgewiesen wurden. Dies zeigt, dass isolierte Untersuchungen an Einzelsubstanzen unter Analyse deren Verschwindens nur wenig hilfreich sind.

Die wesentlichen Eckpunkte lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Precursor sind in der Regel mikrobiell transformierbar. Als Endprodukte entstehen Perfluoralkancarbonsäuren und Perfluoralkansulfonsäuren.
- Die Vermutung, dass die Telomeralkohole (nach Biotransformation) vollständig zu entsprechenden Perfluoralkancarbonsäuren transformiert werden, ist nicht richtig, da ein Teil der Moleküle zu gesättigten und ungesättigten Fluortelomersäuren transformiert wird. Inwieweit dies stabile Zwischenprodukte sind oder ob sie weiter und vollständig zu den Perfluoralkansäuren abgebaut werden, ist bislang noch nicht bekannt.
- Der Abbau erfolgt unter aeroben Bedingungen, unter methanogenen Bedingungen ist der Abbau langsam und unvollständig.
- Precursor sorbieren besser an den Boden als die Perfluoralkansäuren.

Dies bedeutet, dass Precursor nach einem Eintrag in die Umwelt vor allem im ungesättigten, insbesondere in organikreichen aeroben Boden retardiert werden und dort einem aeroben Abbau unterliegen. Eine Beschränkung des Nachweises der PFAS im Boden auf die genormten LC-MS-MS-Analysen unterschätzt damit das Schadstoffpotential des kontaminierten Areals erheblich.

Im schlimmsten Fall kann der Boden unbelastet erscheinen, aber erhebliche Gehalte mit Precursor aufweisen, die zeitverzögert zur Freisetzung hoher Konzentrationen an Perfluoralkancarbonsäuren und Perfluoralkansulfonsäuren führen.

Tabelle 13 Precursor-Abbaugeschwindigkeiten

PFAA-Precursor		Inoculum	Versuchs-ansatz	Versuchs-dauer [d]	Abbauge-schwindigkeit	Gebildete Perfluor-alkancarbon-säuren	Gebildete Perfluor-alkansulfon-säuren
EtFOSE	N-Ethyl-perfluoroctan-sulfonamidoethanol	Marine Sedimente	Batch-Slurry	120	$t_{1/2}$ = 44 d (25 °C) bzw. 160 d (4 °C)	--	PFOS
EtFOSE	N-Ethyl-perfluoroctan-sulfonamidoethanol	Aerober Klärschlamm	Closed Bottle Test, 30 °C	10	$t_{1/2}$ = 0,71 d	--	PFOS
SAmPAP Diester	Sulfonamid-basierte Polyfluoroalkyl-phosphat-diester	Marine Sedimente	Batch-Slurry	120	$t_{1/2}$ > 3.400 d (4 °C) bzw > 379 d (25 °C)	--	PFOS
6:2 FTOH	6:2-Fluor-telomeralkohol	Kontaminierter Boden	Ungesättigte aerobe Bodensäule	84	$t_{1/2}$ = 1,3 d, 6 % Mineralisierung in 84 d	PFBA PFPeA PFHxA	--
6:2 FTOH	6:2-Fluor-telomeralkohol	Anaerobe Faulschlamm	Closed Bottle	200	gering	PFHxA	--
8:2 FTOH	$CF_3(CF_2)_6{}^{14}CF_2CH_2CH_2OH$	Aerober Klärschlamm	Closed Bottle, Mineralsalz-medium	135	k.A.	PFOA	--
8:2 FTOH	8:2-Fluor-telomeralkohol	Waldboden	Kontinuierliche Bodenbelüftung und Closed Bottle Test	28 d (Durch-flusss-Boden-belüftung) bzw. 200 d (Closed Bottle)	k.A.	PFHxA PFOA	--
8:2 FTOH	8:2-Fluor-telomeralkohol	Ethanol-abbauende Mischkultur	Closed Bottle, Mineralsalz-medium	80	$t_{1/2}$ = 0,2 d·mg^{-1} Protein	PFOA	--
8:2 FtOH	8:2-Fluor-telomeralkohol	Anaerober Faulschlamm	Closed Bottle	200	$t_{1/2}$ = 145 d	PFOA	
4:2-PAP	Monosubstituiertes Polyalkylphosphat	Abwasser/ Klärschlamm-Mischung	Closed Bottle, Mineralsalz-medium	92	vollständiger Abbau in < 5 d	k.A.	--
6:2-PAP						PFPeA PFHxA PFHpA	
8:2-PAP 1o:2-PAP					kein vollständiger Abbau in 92 d	k.A.	
6:2-di-PAP	Disubstituiertes Polyalkylphosphat				vollständiger Abbau in ca. 80 d	PFPeA PFHxA PFHpA	
6:2-di-PAP	Disubstituiertes Polyalkylphosphat	Boden	Treibhaus	165	85 % Abbau	PFBA PFPeA PFHxA	--
6:2 FTS	6:2 Fluor-telomersulfonat	Aerober Klärschlamm	Closed Bottle, Mineralsalz-medium	90	63,7 % unabgebaut nach 90 Tagen	PFBA PFPeA PFHxA	--
8:2 FTAC	8:2 Fluor-telomeracrylat	Boden	Closed Bottle	105	$t_{1/2}$ ≤ 5 d	PFHxA PFHpA PFOA	--
8:2 FTMA	8:2 Fluorotelomer-methacrylat				$t_{1/2}$ ≤ 15 d		--
8:2 FTS_{ME}	8:2 Fluortelomer-stearatmonoester	Boden	Closed Bottle, Boden-suspension	80	Initial: $t_{1/2}$ = 10,3 d (nach 80 d noch 22 % Substrat vor-handen)	PFHxA PFHpA PFOA	--
8:2 FTS_{ME}	8:2 Fluortelomer-stearatmonoester	Waldboden	Closed Bottle, Boden-suspension	210	$t_{1/2}$ = 28 d	PFHxA PFHpA PFOA	--
8:2 FTC_{TE}	8:2 Fluortelomer-citrat-triester				langsam		--

Vor dem Hintergrund der Precursorgehalte kontaminierter Böden müssen auch alle in der Vergangenheit durchgeführten wissenschaftlichen Versuche und sanierungstechnischen Untersuchungen an real kontaminierten Böden kritisch betrachtet werden, da sich diese meist auf die Analyse der mittels DIN-Norm nachweisbaren Verbindungen beschränken. Dies gilt vor allem für Untersuchungen zum Eintrag von PFAS aus dem ungesättigten Boden in das Grundwasser (Sickerwasserprognose).

Precursor binden zwar besser an den Boden, sind aber nicht immobil. Gelangen sie in das Grundwasser, können sie dort durch Sorption retardiert und in aeroben Aquiferen abgebaut werden.

Problematisch ist dabei, dass manche PFAS-kontaminierte Aquifere (insbesondere nach PFC-Eintrag durch Löschschäume) häufig nicht aerob sind, weil zusammen mit den PFAS eine Reihe weiterer organischer Stoffe oder Schadstoffe eingetragen werden, die im Aquifer einem natürlichen Abbau unterliegen und den Aquifer anaerobisieren. So enthalten Feuerlöschschäume beispielsweise auch nichtfluorierte Tenside.

Einzelstoffanalytisch sind die zahlreichen Precusorverbindungen nicht zu erfassen. Dies zeigt auch die Tatsache, dass anhaltend neue Verbindungen entdeckt und beschrieben werden. So wurde beispielsweise mittels Non Target Analytik (NTA) an hoch belasteten Proben die Präsenz von 2H-Perfluorcarbonsäuren ($F(CF_2)_n$-CH_2-COOH) unterschiedlicher Kettenlänge (n = 3…16) nachgewiesen.

Am Standort Rastatt/Baden-Baden besteht die Vermutung, dass dem verwendeten Kompost Papierschlämme zugemischt wurden. Entsprechend der „Recherche fluorhaltiger Einsatzstoffe in der Papierindustrie“ [64] haben bei der Papierherstellung insbesondere drei Substanzklassen eine besondere Bedeutung:

- Polyfluorierte Alkylphosphate (PAP; Abbildung 14),
- Fluoralkylacrylat-Polymere, auch Fluorcarbonharze genannt,
- Polyfluorierte Polyether (PFPE) .

Nur die PAP sind relativ leicht mikrobiell abbaubar. Durch Hydrolyse entstehen zunächst FTOH, die weiter zu perfluorierten Carbonsäuren abgebaut werden können.

Unter Verwendung eines radioaktiv markierten [3-^{14}C]-FTOH (hier: 8:2 FTOH) konnte an einem anderen Standort gezeigt werden, dass nach einem siebenmonatigen Abbauversuch bis zu 35 % des ^{14}C irreversibel an den Boden gebunden war. Der Nachweis der ^{14}C-Markierung im $^{14}CO_2$ (6,8 Mol-%; Inkubationszeit: 33 d) sowie in kleineren PFC-Molekülen ergab den unmittelbaren Beweis, dass mehrere CF_2-Gruppen aus FTOH mikrobiell entfernt und mineralisiert wurden. Während die Ausgangssubstanz rasch umgesetzt wurde, konnten die Metabolite noch sehr lange nachgewiesen werden.

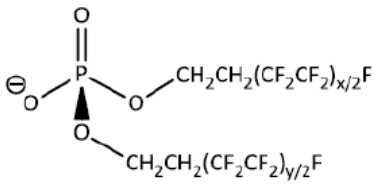


Abbildung 14 Chemische Struktur der PAP (hier: di-PAP)

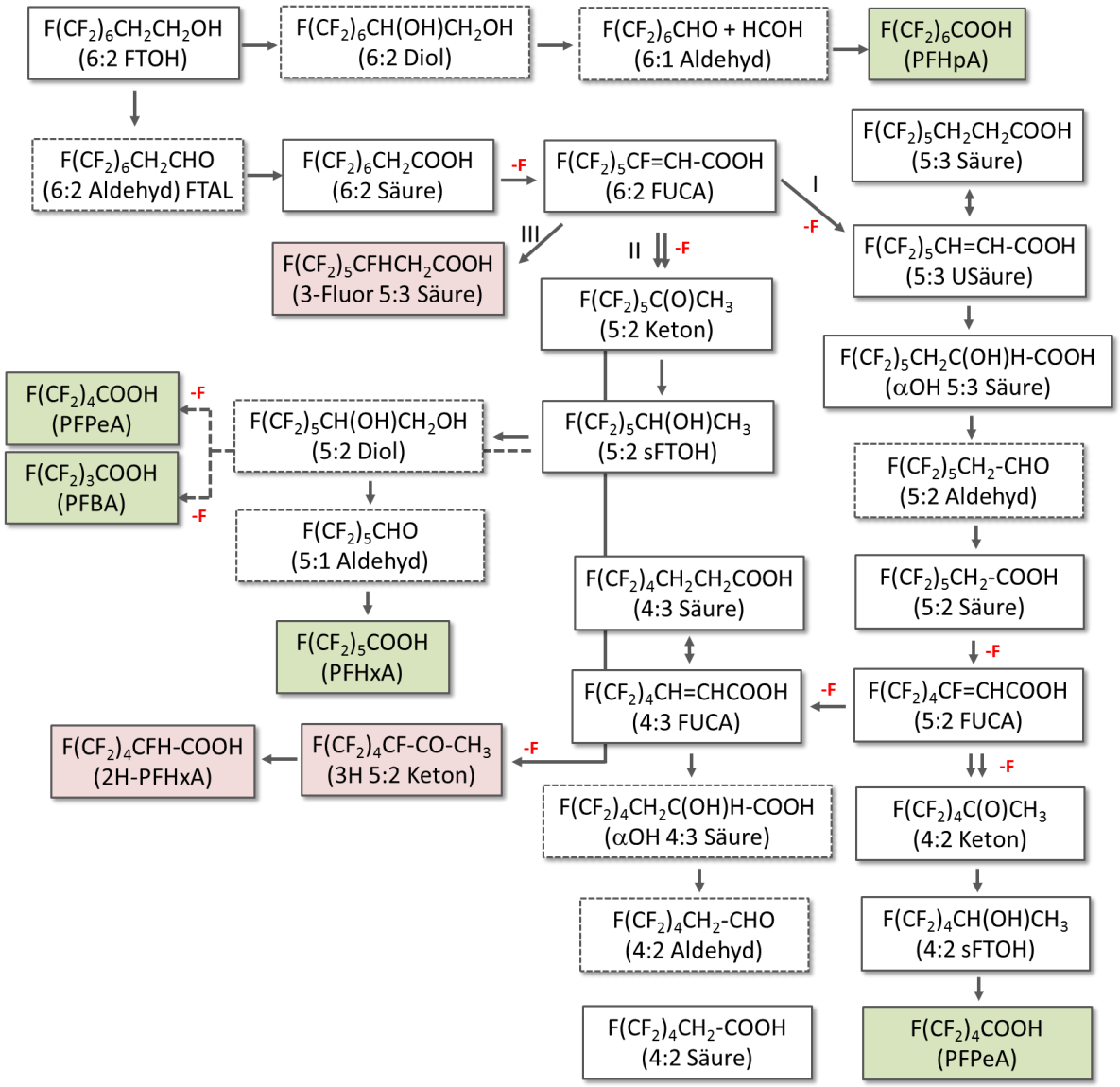


Abbildung 15 Vermutlicher Abbauweg der Fluortelomeralkohole

(Perfluoralkancarbonsäuren als Endprodukte sind grün hinterlegt und neuartige Metabolite lilafarben, -F kennzeichnen die Abbauschritte, in denen Fluor abgespalten wird. Doppelpfeile kennzeichnen Abbaureaktionen, die aus mehreren Schritten bestehen. Gestrichelte Kästchen und Pfeile sind vermutete, aber nicht nachgewiesene Metabolite/Reaktionen)

Im Abbauweg der fluortelomerbasierten Verbindungen treten vor allem x:3-Säuren als scheinbar stabile Endprodukte auf. Daher wurde deren Abbau weiter untersucht. So konnte gezeigt werden, dass die 7:3-Säure mit Belebtschlamm in 90 Tagen kaum umgesetzt wurde, die 5:3-Säure jedoch zu 4:3-Säure, 3:3-Säure, PFPeA und PFBA transformiert werden kann.

Der Abbau der ungesättigten 4:3-Säure (4:3 Säure[11]) endete nicht bei der 4:3-Säure, sondern es erfolgte eine weitere Abspaltung einer CF_2-Gruppe nach dem gleichen Abbaumechanismus wie bei längerkettigen Säuren unter Bildung einer 3:3-Säure. Dies lässt vermuten, dass im Prinzip eine Mineralisierung der FTOH möglich ist, auch wenn bisher der Beweis dafür aussteht.

Erst kürzlich wurden weitere Abbauprodukte nachgewiesen. So führt die Sättigung der 6:2-FUCA (III; Abbildung 15) mit H_2 zur 3-Fluor-5:3-Säure. Ausgehend von 5:2-Keton entsteht über 3F-5:2-Keton letztlich 2H-PFHxA. Bereits eine Reihe solcher 2H-Perfluoralkansäuren mit sehr unterschiedlicher Kettenlänge konnte mittels Non-Target-Analytik nachgewiesen werden.

Die Biotransformation von 8:2 FTOH erfolgt in sehr ähnlicher Weise unter Bildung von u.a. PFOA (im Mittel 25 Mol-%). Generell gilt, dass mit abnehmender Kettenlänge der FTOH der initiale Transformationsschritt rascher erfolgt. Die schnellere Biotransformierbarkeit wurde der geringeren Größe der zu transformierenden Moleküle bzw. der größeren Bioverfügbarkeit aufgrund der höheren Löslichkeit zugeordnet.

Untersuchungen mit einzelnen Alkan-oxidierenden Bakterien (*Pseudomonas sp., Mycobacteriaum sp*.) zeigten, dass diese Stämme 4:2, 6:2 und 8:2 FTOH zwar transformieren können, es wurde jedoch kein Wachstum allein mit diesen Substraten als einzige Kohlenstoffquelle festgestellt. Daraus kann geschlossen werden, dass die Biotransformation der FTOH co-metabolisch erfolgte. Das scheint auch die Tatsache zu belegen, dass FTOH (als Xenobiotikum) bis zu einer Konzentration von 2 g/L die mikrobielle Atmung im Belebtschlamm nicht hemmt, die PFC somit nicht in den mikrobiellen Metabolismus eingreifen.

Definitiv nachgewiesen ist, dass die zur Papierveredlung verwendeten PAP nach chemischer Oxidation (Abbildung 16) Perfluorcarbonsäuren unterschiedlicher Kettenlänge bilden. Diese Reaktion verläuft vermutlich auch im Rahmen eines mikrobiellen Teilabbaus auf diese Weise.

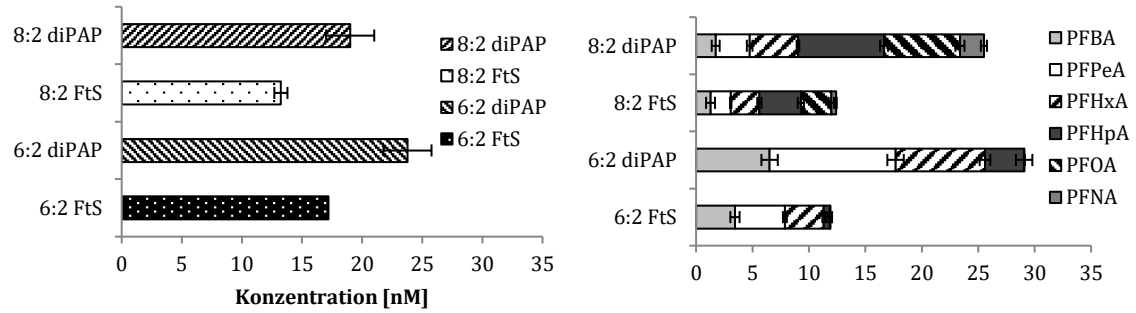


Abbildung 16 Konzentrationen von 6:2 FtS, 6:2 diPAP, 8:2 FtS und 8:2 diPAP (links) und deren Oxidationsprodukte nach Oxidation mit 20 mM Persulfat und 50 mM NaOH (rechts) [64]

[11] 4:3 bedeutet, dass das Molekül 4 perfluorierte und 3 nicht-fluorierte C-Atome enthält. Die Säurefunktion befindet sich endständig.

6 Precursor-Analysen im Boden und Grundwasser (Bearbeitung im Jahr 2015)

Ein wesentlicher, zu klärender Punkt war die Frage, ob mit der verfügbaren DIN-Analytik das gesamte Schadstoffpotenzial im Boden und im Grundwasser erfasst wird. Perfluorierte Carbonsäuren können aus Vorgängersubstanzen (sogenannte Precursor; Beispiele siehe Abbildung 17), die nicht in der DIN-Analytik erfasst werden, durch mikrobiellen oder abiotischen Abbau entstehen.

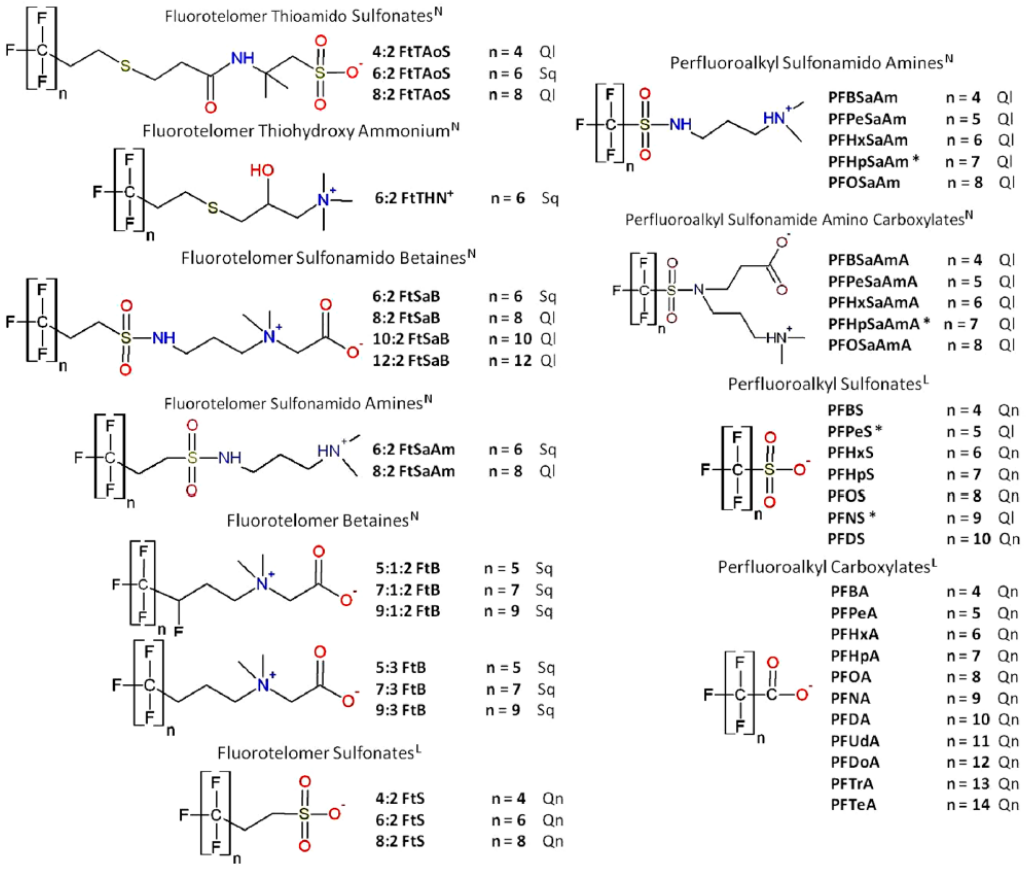


Abbildung 17 Beispiele für Precursor (als Vergleich links unten die perfluorierten PFC) [64]

Die DIN-Analytik würde bei vorhandenen Precursor in diesem Fall ein zu niedriges Schadstoffpotenzial darstellen.

Für die PFC-Verunreinigungen in Mittel- und Nordbaden war vollkommen unklar, ob Precursor im Boden und/ oder Grundwasser vorhanden sind. Deshalb wurde eine von Houtz, E.F. et.al. 2012 [64] veröffentliche Methode für die Bestimmung in wässrigen Lösungen erstmalig auch auf Böden angewendet. Der besondere Ansatz besteht darin, das Bodenextrakt in einer einfachen Vorbehandlung (thermisch unterstützte chemische Oxidation) in analytisch erfassbaren Perfluorcarbon- und –sulfonsäuren zu überführen.

Die thermisch unterstützte chemische Oxidation erfolgt mit Hilfe von Hydroxylradikalen (Abbildung 18). Die Hydroxylradikale werden durch Thermolyse von Persulfat im Basischen generiert.

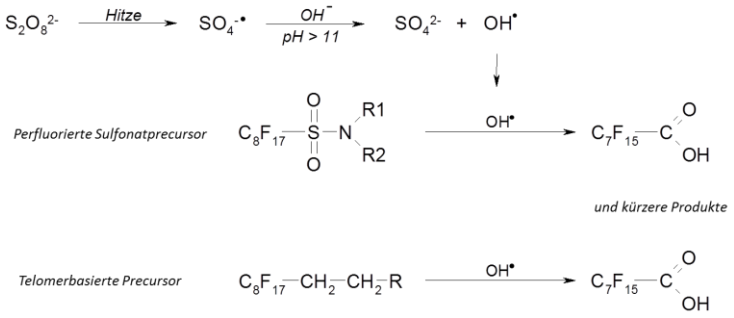


Abbildung 18 Analyse auf Gesamtmasse der oxidierbaren Precursor [43]

Die generierten Radikale führen zur Abspaltung sämtlicher funktionaler Gruppen und nichtfluorierter Reste unter Bildung von Perfluorcarbonsäuren. Allerdings kann auch die CF_2-Kette des Precursor in dem Oxidationsschritt verkürzt werden, so dass eine Reihe unterschiedlicher, aber mit herkömmlichen Verfahren analysierbarer Verbindungen entsteht [43].

Dies macht es erforderlich, die Probe einmal vor und einmal nach der Oxidation zu analysieren. Bisher ist noch nicht geklärt, ob alle Precursor vollständig zu den Perfluorcarbonsäuren oxidiert werden können[12].

Kann nach Oxidation eine erhöhte PFC-Konzentration gegenüber der DIN-Analytik vor Oxidation festgestellt werden, ist dies ein signifikanter Hinweis auf das Vorliegen von Precursor. Die Methode gibt einen signifikanten Hinweis, ob an einem gegebenen Standort deutlich mehr PFC-Verbindungen vorliegen, als mit der Analytik nach DIN erfassbar sind.

> Das Analyseverfahren war zu diesem Zeitpunkt in Deutschland noch nicht kommerziell verfügbar. Inzwischen bieten mehrere chemische Laboratorien diese Methode („TOP“) an. Es liegen auch neuere Untersuchungen zur Anwendung dieser Methode vor (u.a. Technologiezentrum Wasser, Veröffentlichung in Vorbereitung).

Die für die 1. Stufe der Untersuchungen verwendeten Proben sind in Tabelle 14 zusammengestellt.

Das Labor ALcontrol Laboratories, England (vertreten durch ALcontrol, Frankfurt) wurde beauftragt, die Analysen in Anlehnung an die in [43] veröffentlichte Methode durchzuführen. Die Analysen beinhalteten keine formale Methodenentwicklung. Zudem war die in [43] publizierte Methode bisher nicht auf Böden angewandt worden.

---

12 Das gilt auch für die Substanzklasse der Fluorcarbonharze. Generell können durch das Verfahren Fluorcarbonharze soweit abgebaut werden, dass analysierbare Perfluorcarbonsäuren entstehen. Da es sich bei den Fluorcarbonharzen aber um unlösliche Feststoffe handelt, ist noch unklar, ob diese durch das Persulfat unter den angegebenen Bedingungen oxidativ angegriffen werden können. Zur Prüfung, ob auch Fluorcarbonharze durch das Verfahren erfasst werden, wären zusätzliche, grundlegende Versuche erforderlich.

Tabelle 14 Für Precursor-Analytik verwendete Proben – Stufe 1

Probe	Probenart	Bereich	Bemerkung
E (0,0 - 0,3 m)	Boden	Sandweier	schluffiger Sand (S, u)
STO 8+1+7 (0,0 - 0,3 m	Boden	Stollhofen	schluffiger Sand (S, u)
BAD 4-F1 (0,0 - 0,3 m)	Boden	Förch-Haueneberstein	lehmiger Sand (s, u)
KU 3 (0,0 - 0,3 m)	Boden	Rauental	lehmiger Sand (S, u)
STO 1/GWM2	Grundwasser	Stollhofen	
GWM2-KU3	Grundwasser	Kuppenheim	
Z4	Grundwasser	Sandweier	
Z9	Grundwasser	Sandweier	

Erläuterung: bei STO 8+1+7 handelt es sich um einen Ackerschlag

Die Analysen (Vorgehensweise und Ergebnisse) sind in Anlage 1 dokumentiert. Der Probenvorbereitungs- und Analysengang umfasste zusammengefasst folgende Schritte:

- Zugabe von ^{13}C-markierten PFC-Referenzsubstanzen (interner Standard)
- Zugabe von Methanol, Ultraschallbehandlung
- Abzentrifugieren des Extrakts
- Einengen bis zur Trockene
- Rekonstituieren mit Acetonitril-Wasser-Gemisch und Analyse mit LC/MS/MS

Zur Oxidation wurde ein Teil des Methanolextrakts bis zur Trockene eingeengt, und folgender Behandlung unterzogen:

- Lösen mit wässriger Persulfat/Natriumhydroxid-Mischung (60 mM / 125 mM)
- Erhitzen (90 °C für 6 Stunden)
- Abkühlen und neutralisieren (pH 7)
- Zugabe von Acetonitril und Analyse

Die Wasserproben wurden mit den internen Standards und Acetonitril versehen und direkt analysiert. Zur Oxidation wurde ein Teil der Probe mit Persulfat/Natriumhydroxid (Endkonzentration: 60 mM/ 125 mM) versehen und erhitzt (wie die Bodenprobe). Anschließend wurde die Probe neutralisiert, Acetonitril zugegeben und analysiert.

Zur Überprüfung der Vollständigkeit der Oxidation wurde eine Teilprobe (Boden bzw. Wasser) mit dem internen Standard 6:2 FTS versehen und wie die restlichen Proben behandelt. Aus der nach der Oxidation verbliebenen 6:2 FTS-Konzentration wurde das Ausmaß der Oxidation berechnet. Nach diesen Ergebnissen erfolgte die Oxidation des internen Standards in den Bodenextrakten zu 100 % und der Wasserproben zu ca. 50 %. Die Analysenergebnisse sind für die Wasserproben in Tabelle 16 und für die Bodenproben in Tabelle 16 zusammengestellt. Bei den Wasserproben wurden z.T. nach der Oxidation auch etwas geringere Werte gemessen. Dies bedeutet, dass geringfügige Abweichungen im Rahmen der Analysegenauigkeit liegen. Vor diesem Hintergrund konnte für die Wasserproben keine Zunahme der PFC-Konzentrationen nach der Oxidation festgestellt werden (Abbildung 19).

Tabelle 15 Ergebnisse der Precursor-Analytik (Grundwasserproben)[13] – Stufe 1

Ver-bindung	C-Atome	Konzentration [µg/L]											
		GWM2-KU3			STO 1/GWM2			Z 9			Z 4		
		Orig.	Oxid.	Faktor	Orig.	Oxid.	Faktor	Orig.	Oxid.	Faktor	Orig.	Oxid.	Faktor
PFBA	4	0,28	0,52	1,9	0,90	1,34	1,5	0,27	0,79	2,9	0,34	1,00	2,9
PFPA	5	0,58	0,34	0,6	2,01	1,45	0,7	0,71	0,68	1,0	0,83	0,68	0,8
PFHxA	6	0,82	0,71	0,9	4,02	4,52	1,1	1,29	1,43	1,1	1,44	1,76	1,2
PFHpA	7	0,34	0,39	1,1	1,95	2,49	1,3	0,71	0,85	1,2	0,7	0,89	1,3
PFOA	8	2,24	1,77	0,8	6,13	6,34	1,0	2,67	2,78	1,0	1,41	1,52	1,1
PFNA	9	0	0		0	0		0	0		0	0	
PFDA	10	0	0		0	0		0	0		0	0	
PFUnA	11	0	0		0	0		0	0		0	0	
PFDoA	12	0	0		0	0		0	0		0	0	
	Σ 4 - 8	4,26	3,73	0,9	15,01	16,14	1,1	5,65	6,53	1,2	4,72	5,85	1,2
	Σ 4 - 12	4,26	3,73	0,9	15,01	16,14	1,1	5,65	6,53	1,2	4,72	5,85	1,2
PFBS	4	0	0		0	0		0	0		0	0	
PFHxS	6	0	0		0	0		0	0		0	0	
PFHps	7	0	0		0	0		0	0		0	0	
PFOS	8	0	0		0	0		0	0		0	0	
	Summe	0	0		0	0		0	0		0	0	

Precursor.XLSX

Tabelle 16 Ergebnisse der Precursor-Analytik (Bodenproben) – Stufe 1

Ver-bindung	C-Atome	Konzentration [µg/kg]											
		BAD 4-61			KU 3			STO 8+1+7			E		
		Orig.	Oxid.	Faktor	Orig.	Oxid.	Faktor	Orig.	Oxid.	Faktor	Orig.	Oxid.	Faktor
PFBA	4	0	9,3	9,3	0	5,1	5,1	0	8,1	8,1	0	9,6	9,6
PFPA	5	0	3,6	3,6	1,6	5,1	3,2	1,4	6,6	4,7	0	4,3	4,3
PFHxA	6	0	3,3	3,3	0	5,7	5,7	2,0	15,9	8,0	0	4,8	4,8
PFHpA	7	0	0		0	3,1	3,1	1,1	13,6	12,4	0	1,9	1,9
PFOA	8	0	0		3,6	5,4	1,5	11,7	22,3	1,9	0	4,4	4,4
PFNA	9	0	0		2,3	3,6	1,6	8,8	17,6	2,0	2,8	4	1,4
PFDA	10	2,3	2,5	1,1	17,7	18,7	1,1	114,7	127,7	1,1	15,2	16,2	1,1
PFUnA	11	0	0		2,1	3,3	1,6	13,5	20,3	1,5	2	2,9	1,5
PFDoA	12	0	0		4,9	6,7	1,4	31	55,1	1,8	5,3	7,3	1,4
	Σ 4 - 8	0,0	16,2	16,0	5,2	24,4	4,7	16,2	66,5	4,1	0,0	25,0	25,0
	Σ 4 - 12	2,3	18,7	8,1	32,2	56,7	1,8	184,2	287,2	1,6	25,3	55,4	2,2
PFBS	4	0	0		0	0		0	0		0	0	
PFHxS	6	0	0		0	0		0	0		0	0	
PFHps	7	0	0		0	0		0	0		0	0	
PFOS	8	0	0		1,3	1,5	1,2	0	0		6,5	7,8	1,2
	Summe	0	0		1,3	1,5	1,2	0	0		6,5	7,8	1,2

Precursor.XLSX

Hinweis: Die GWM STO1/GWM2 erfasst den Abstrom von Fläche STO8+1+7. Bei Tabelle 8 als STO8+1+7 bezeichnet.

[13] Konzentrationswerte kleiner der Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg wurden mit 0 angegeben. Die jeweiligen Zellen sind grün hinterlegt. Wenn vor der Oxidation die Verbindung nicht nachweisbar war, wurde zur Berechnung des Anreicherungs-Faktors ein Startwert von 1 angenommen.

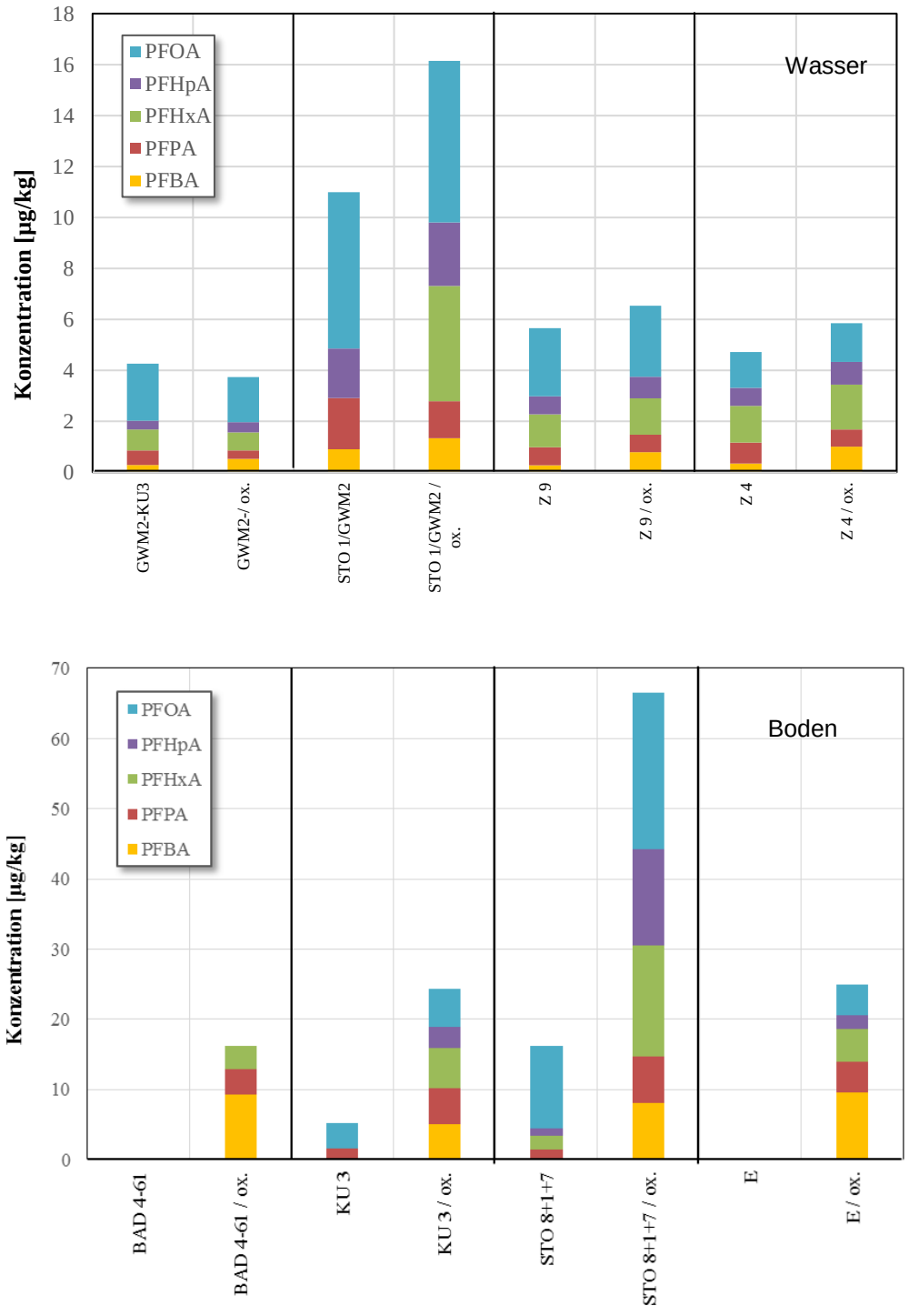


Abbildung 19 Ergebnisse der Precursor-Analytik (C_4 – C_8) (oben: Wasserproben, unten: Bodenproben)

Ob das Fehlen von Precursor auf die unvollständige Oxidation in den Wasserproben zurückzuführen ist, oder ob in den Wasserproben tatsächlich keine Precursor vorlagen, ließ sich zunächst nicht abschließend klären. Auf letzteres wiesen die weiter hinten in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnisse der AOF-Untersuchungen hin.

Die Analyse der Bodenproben ergab ein anderes Bild. Nach der Oxidation wurde eine erhebliche Zunahme der Perfluorcarbonsäuren festgestellt. Die Zunahme fiel besonders deutlich bei den Perfluorcarbonsäuren bis C8 aus, bei den Perfluorcarbonsäuren C9-12 lag der Anreicherungs-Faktor bei maximal 1,6.

Der Anreicherungs-Faktor der Perfluorsulfonsäuren lag mit max. 1,2 im Bereich der Analysengenauigkeit. Diese Verbindungsklasse war zumeist auch vor der Oxidation nicht nachweisbar. Weitere Untersuchungen sind erforderlich, um auszuschließen, dass mit dieser Analysen-Methode durch die Oxidation auch Perfluorsulfonsäuren gebildet werden können.[14]

Da zunächst noch einige Fragen offenblieben, vor allem hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, und ob eine vollständige Oxidation in den Wasserproben zum Nachweis von Precursor in diesen Proben führt, wurden die gleichen und zum Teil weitere Proben nochmals analysiert, bei den Wasserproben jedoch mit einem leicht abweichenden Verfahren. Die hierfür ausgewählten Proben sind in Tabelle 17 zusammengestellt.

Tabelle 17 Für Precursor-Analytik verwendete Proben – Stufe 2

Probe	Proben-Bez.	Probenart	Bereich	Bemerkung	Oxidation [%]
STO 1 (0,0 - 0,3 m)	12177098-001 STO 1	Boden	Stollhofen	schluffiger Sand (S, u)	78,5
STO 1 (0,3 - 0,6 m)	12177098-002 STO 1	Boden	Stollhofen	schwach kiesiger Sand (S, g)	76,4
KU 3 (0,0 - 0,3 m)	12177098-003 KU3	Boden	Rauental	lehmiger Sand	58,6
KU 3 (0,3 - 0,6 m)	12177098-004 KU3	Boden	Rauerntal	lehmiger Sand	81,3
E (0,0 - 0,3 m)	12177098-005 E	Boden	Sandweier	schluffiger Sand (S, u)	78,1
E (0,3 - 0,6 m)	12177098-006 E	Boden	Sandweier	Sand (S)	81,9
E (0,6 - 2,0 m)	12177098-007 E	Boden	Sandweier	kiesiger Sand (S, g) bis sandiger Kies (G, s)	69,6
ghW (0,0 - 0,3 m)	12177098-008 GHW	Boden	Referenz MA	schwach sandiger Ton	66,8
ghW (0,3 - 0,6 m)	12177098-009 GHW	Boden	Referenz MA	schluffiger Ton	56,8
STO 1/GWM2		Grundwasser	Stollhofen		
Z9		Grundwasser	Sandweier		

[14] Bildung einer Sulfonsäure aus der Reaktion mit Persulfat.

Tabelle 18 Ergebnisse der Precursor-Analytik (Bodenproben) – Stufe 2[15]

Ver-bindung	C-Atome	Konzentration [µg/kg]														
		STO 1 (0,0 - 0,3 m)			STO 1 (0,3 - 0,6 m)			KU 3 (0,0 - 0,3 m)			KU 3 (0,3 - 0,6 m)					
		Orig.	Oxid.	Faktor			Faktor	Orig.	Oxid.	Faktor	Orig.	Oxid.	Faktor			
PFBA	4	0,0	23,6	2,4	0,0	0,0		0,0	0,0		0,0	0,0				
PFPA	5	2,8	17,5	6,3	1,8	4,8	2,7	2,3	0,0		0,0	2,7	2,7			
PFHxA	6	3,8	47,5	12,5	2,0	9,2	4,6	1,5	2,1	1,4	0,0	4,2	4,2			
PFHpA	7	2,5	29,7	11,9	2,7	3,9	1,4	1,4	0,0	0,0	0,0	0,0				
PFOA	8	13,8	61,3	4,4	28,5	33,8	1,2	4,1	4,1	1,0	0,0	0,0				
PFNA	9	9,2	47,9	5,2	25,0	30,1	1,2	2,1	2,3	1,1	0,0	0,0				
PFDA	10	104,5	149,9	1,4	37,8	41,3	1,1	16,4	19,0	1,2	0,0	0,0				
PFUnA	11	13,0	37,9	2,9	2,2	3,7	1,7	2,0	2,5	1,3	0,0	0,0				
PFDoA	12	30,0	62,1	2,1	3,7	5,4	1,5	4,2	5,3	1,3	0,0	0,0				
	Σ 4 - 8	22,9	179,6	7,8	35,0	51,7	1,5	9,3	6,2	0,7	0,0	6,9	6,9			
	Σ 4 - 12	179,6	477,4	2,7	103,7	132,2	1,3	34,0	35,3	1,0	0,0	6,9	6,9			
PFBS	4	0,0	0,0		0,0	0,0		0,0	0,0		0,0	0,0				
PFHxS	6	0,0	0,0		0,0	0,0		0,0	0,0		0,0	0,0				
PFHps	7	0,0	0,0		0,0	0,0		0,0	0,0		0,0	0,0				
PFOS	8	0,0	1,2		0,0	1,7		0,0	1,8		0,0	0,0				
	Summe	0,0	1,2	1,2	0,0	1,7	1,7	0,0	1,8		0,0	0,0				

Precursor.XLSX

Ver-bindung	C-Atome	Konzentration [µg/kg]														
		E (0,0 - 0,3 m)			E (0,3 - 0,6 m)			E (0,6 - 2,0 m)			ghW (0,0 - 0,3 m)			ghW (0,3 - 0,6 m)		
		Orig.	Oxid.	Faktor			Faktor	Orig.	Oxid.	Faktor	Orig.	Oxid.	Faktor	Orig.	Oxid.	Faktor
PFBA	4	1,3	0,0		0,0	0,0		0,0	0,0		2,5	15,2	6,1	2,3	0,0	
PFPA	5	0,0	4,8	4,8	0,0	3,9	3,9	0,0	0,0		6,6	6,6	1,0	6,4	5,8	0,9
PFHxA	6	0,0	0,0		0,0	3,7	3,7	0,0	2,0	2,0	7,0	0,0	0,0	7,8	10,6	1,4
PFHpA	7	1,8	4,0	2,2	2,8	1,6	0,6	0,0	0,0		7,8	9,8	1,3	8,8	8,4	1,0
PFOA	8	11,9	16,8	1,4	35,4	36,1	1,0	4,2	0,0	0,0	42,4	50,2	1,2	29,1	36,1	1,2
PFNA	9	11,3	15,3	1,4	3,0	2,9	1,0	0,0	0,0		8,7	13,2	1,5	3,3	5,3	1,6
PFDA	10	44,5	47,9	1,1	0,0	0,0		0,0	0,0		30,0	35,5	1,2	8,9	13,2	1,5
PFUnA	11	2,4	4,4	1,8	0,0	0,0		0,0	0,0		3,3	4,8	1,5	0,0	1,9	1,9
PFDoA	12	3,5	6,3	1,8	0,0	0,0		0,0	0,0		8,0	10,2	1,3	2,1	3,9	1,9
	Σ 4 - 8	15,0	25,6	1,7	38,2	45,3	1,2	4,2	2,0	0,5	66,3	81,8	1,2	54,4	60,9	1,1
	Σ 4 - 12	76,7	99,5	1,3	41,2	48,2	1,2	4,2	2,0	0,5	116,3	145,5	1,3	68,7	85,2	1,2
PFBS	4	0,0	0,0		0,0	0,0		0,0	0,0		0,0	0,0		0,0	0,0	
PFHxS	6	0,0	0,0		0,0	0,0		0,0	0,0		0,0	0,0		0,0	0,0	
PFHps	7	0,0	0,0		0,0	0,0		0,0	0,0		0,0	0,0		0,0	0,0	
PFOS	8	2,3	2,6		0,0	0,0		0,0	4,7	4,7	2,7	3,6	1,3	0,0	1,8	1,8
	Summe	2,3	2,6	1,1	0,0	0,0		0,0	4,7	4,7	2,7	3,6	1,3	0,0	1,8	1,8

Precursor.XLSX

[15] Die Bestimmungsgrenze lag für die meisten Proben für PFBS bei 10 µg/L. Dies wurde mit der geringen Rückgewinnbarkeit des internen Standards begründet. Vermutlich wurde PFBS durch die aggressive Oxidation zu einem großen Teil mineralisiert.

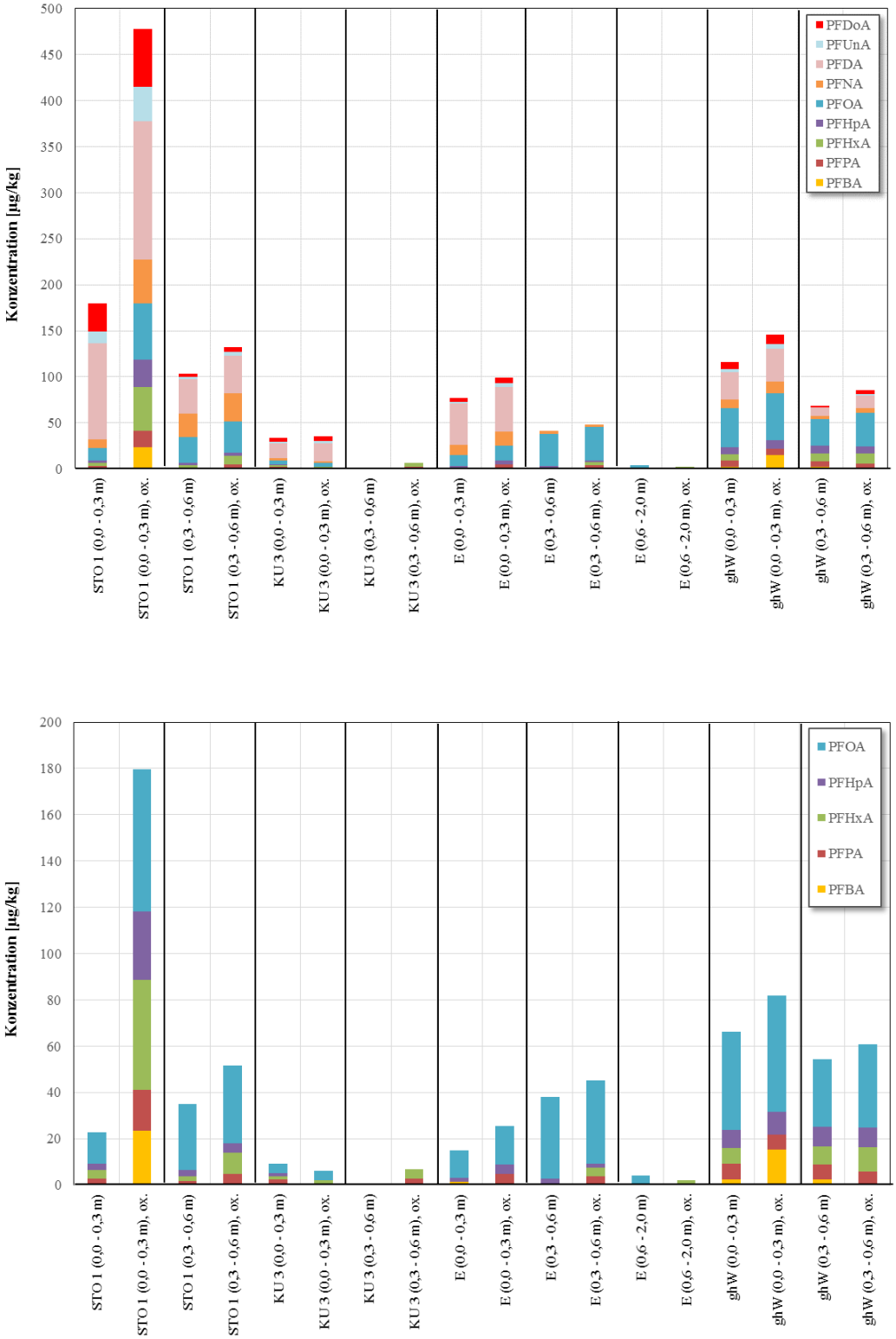


Abbildung 20 Ergebnisse der Precursor-Analytik (Boden) oben: (sämtliche Perflurcarbonsäuren, unten: Perfluorcabonsäuren ≤ C8) – Stufe 2

Die Ergebnisse der Analytik sind in Anlage 1 zusammengestellt. Wie auch bei der ersten Stufe wurde das Ausmaß der Oxidation mit Hilfe eines 13C-markierten 6:2 FTS-Standards festgestellt. Ist dessen Konzentration nach der Oxidation gleich Null, so ist die Oxidation zu 100 % erfolgt.

Der Oxidationsgrad wurde für jede einzelne Probe bestimmt und ist in Tabelle 17 angegeben. Im Gegensatz zur ersten Analysenrunde war die Oxidation nicht vollständig; sie lag zwischen 56,8 % und 81,9 %. Die Ergebnisse der Precursor-Analytik an Bodenproben der Phase 2 sind tabellarisch in Tabelle 18 und grafisch in Abbildung 20 (im unteren Teil analog zur Darstellung in Abbildung 8) gezeigt. Die ausführlichen Analysenergebnisse sind in Anhang 3 beigefügt.

Der Vergleich der erneuten Analysen mit Stufe 1 zeigt folgende Ergebnisse:

- Trotz der unvollständigen Oxidation sind bei der Probe „STO 0-0,3 m“ (Stollhofen) deutliche Precursorgehalte erkennbar. Diese liegen hinsichtlich des Faktors sogar über der ersten Analyse mit 100 % Oxidation. Die Ergebnisse sind somit gut reproduzierbar.
- Bei der Probe „KU 0-0,3 m“ sind bis zur Oktansäure nach Oxidation weniger PFC vorhanden, als vor der Oxidation. Möglicherweise sind Anteile der PFC durch das sehr rigide Analyseverfahren vollständig mineralisiert worden. Dies war bei der ersten Analyse mit 100 % Oxidation allerdings nicht der Fall.
- Die Probe „E 0-0,3 m“ weist teilweise Precursor auf, teilweise waren die Gehalt nach der Oxidationsstufe niedriger als vorher.
- Die Ursprungsgehalte von beiden Analysen stimmen bei „STO 0-0,3 m“ gut überein. Differenzen ergeben sich bei „KU 0-0,3 m“ und „E 0-0,3 m“, bei denen in der zweiten Analyse wesentlich höhere Werte gemessen wurde.
- Im Unterboden gibt es tendenziell geringere Gehalte von Precursor.

Der an einem anderen Standort (Mannheim) entnommene PFC-belastete Referenzboden (Tabelle 17) mit einer ähnlichen Eintragscharakteristik zeigt zum einen eine vergleichbare PFC-Belastung und zum anderen ebenfalls die Anwesenheit von Precursor, jedoch in geringerem Umfang.

Die Ergebnisse der Precursor-Analysen an den Wasserproben der Stufe 2 finden sich im Detail in Anlage 3 und sind in der folgenden Tabelle tabellarisch sowie in Abbildung 21 grafisch dargestellt. Abweichend zur Untersuchungen der ersten Stufe 2 wurde die Schärfe der Oxidation (d.h. Konzentration des Oxidationsmittels) variiert. Es konnte keine wesentliche Veränderung des Oxidationsgrades festgestellt werden; dieser lag ähnlich niedrig wie bei den Untersuchungen der ersten Stufe. Erst die Verwendung von reinem Persulfat verbesserte etwas den Oxidationsgrad.

Zusammenfassend bestätigen auch die Untersuchungen der zweiten Stufe das bereits bekannte Ergebnis. Im Grundwasser können allenfalls nur geringe Konzentrationen an Precursor festgestellt werden.

Tabelle 19 Ergebnisse der Precursor-Analytik (Wasserproben) – Stufe 2

Ver-bindung	C-Atome	Konzentration [µg/L]					
		STO 1/GWM2			Z 9		
		Orig.	Oxid.	Faktor	Orig.	Oxid.	Faktor
PFBA	4	0,4	0,5	1,3	1,2	1,7	1,4
PFPA	5	0,6	1,0	1,7	2,4	3,3	1,4
PFHxA	6	1,1	1,1	1,0	5,0	4,9	1,0
PFHpA	7	0,7	0,7	1,0	2,6	2,5	1,0
PFOA	8	2,4	2,2	0,9	10,4	9,9	1,0
PFNA	9	0	0		0	0	
PFDA	10	0	0		0	0	
PFUnA	11	0	0		0	0	
PFDoA	12	0	0		0	0	
	Σ 4 - 8	5,2	5,5	1,1	21,6	22,3	1,0
	Σ 4 - 12	5,2	5,5	1,1	21,6	22,30	1,0
PFBS	4	0	0		0	0	
PFHxS	6	0	0		0	0	
PFHps	7	0	0		0	0	
PFOS	8	0	0		0	0,8	
	Summe	0	0		0	0,8	

Precursor.XLSX

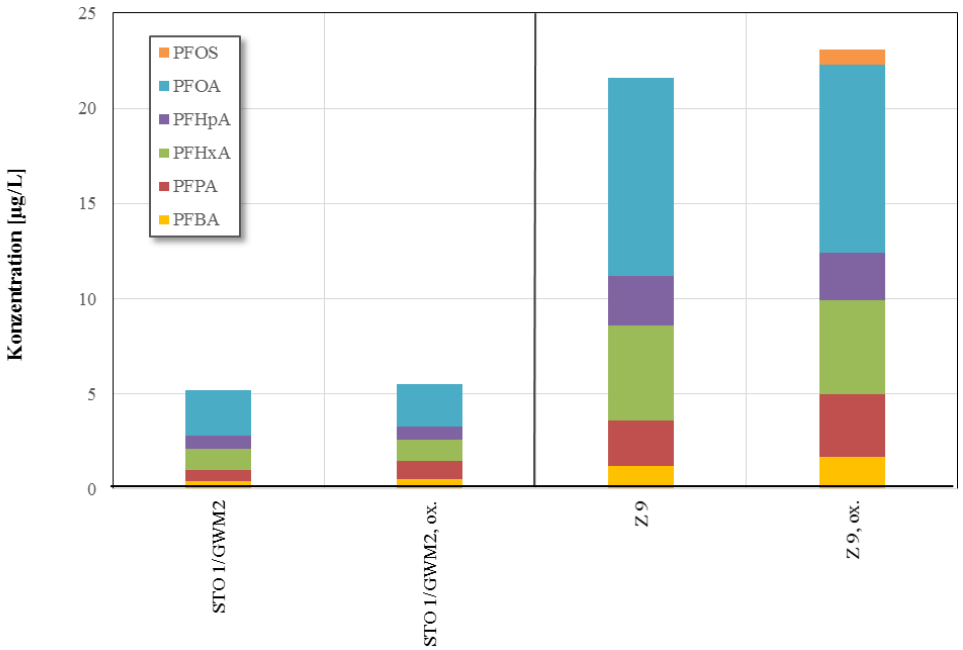


Abbildung 21 Ergebnisse der Precursor-Analytik (Wasser; sämtliche nachweisbaren Perflurcarbonsäuren) – Stufe 2

Insgesamt ergab die Precursor-Analyse wertvolle Hinweise über das Vorhandensein von Precursor. In den meisten Bodenproben konnten Vorläufersubstanzen nachgewiesen werden, zum Teil in so hohen Konzentrationen, dass durch deren Abbau so viele Perflurcarbonsäuren gebildet werden können, wie bereits vorhanden sind. Die Bildung von Perfluorsulfonsäuren (ausschließlich PFOS) durch die Oxidation wurde zwar bei den ausgewählten Bodenproben in geringem Umfang festgestellt.[16]

Die derzeitige Anwendung der Methode offenbart noch einige Schwächen, u.a.:

- Reproduzierbarkeit (das Ausmaß der Oxidation schwankt sehr stark und liegt teilweise deutlich unter 100 %). Dabei ist zu erwarten, dass nicht alle Precursor oxidiert werden.
- Die Oxidationsbedingungen können kaum verschärft werden, da bereits bei den verwendeten Bedingungen ein Teil der Perfluorcarbonsäuren mineralisiert werden. Möglicherweise müsste die Menge des Oxidationsmittels erhöht werden.

Insgesamt aber gibt die Precursor-Analyse wertvolle Anhaltspunkte für das Vorliegen von Precursor im BodenTrotz der oben genannten Schwächen wird empfohlen, die Methoden weiter anzuwenden und gleichzeitig systematisch weiter zu entwickeln, was derzeit erfolgt.[17]

Ein wichtiges, noch unklares Thema ist die Geschwindigkeit des mikrobiellen oder abiotischen Precursor-Abbaus in der Natur. Recherchen bzw. systematische Überlegungen und Konzeptionierungen von Laborversuchen sind in diesem Zusammenhang sinnvoll (siehe Kapitel 8).

In der Diskussion der Ergebnisse aus Untersuchungsstufe 1 stellte sich die Frage, ob am Untersuchungsstandort im Grundwasser keine Precursor auftreten. Dies würde bedeuten, dass die Precursor entweder kaum eluierbar sind oder abgebaut werden, bevor sie das Grundwasser erreichen.

Vereinfachend wurde aus Kostengründen zunächst verfügbare Analysen ausgewertet. Aus dem Jahr 2015 und 2016 standen für eine Reihe von Grundwassermesstellen auch AOF-Analysen zur Verfügung.

Die Korrelation der berechneten Fluorid-Konzentration aus nachgewiesenen PFC und der mit Hilfe des AOF-Verfahrens berechneten Fluoridkonzentration ist in Abbildung 22 gezeigt.

Auf der gestrichelten Diagonale lägen die Punkte dann, wenn die gemessene Fluoridkonzentration exakt der berechneten Fluoridkonzentration entspricht.

16 Nach aktuellen Untersuchungen ist die Bildung von PFOS jedoch dort zu erwarten, wo SAmPAP vorhanden sind.

17 Inzwischen ist die Methode bei verschiedenen Labors eingeführt worden.

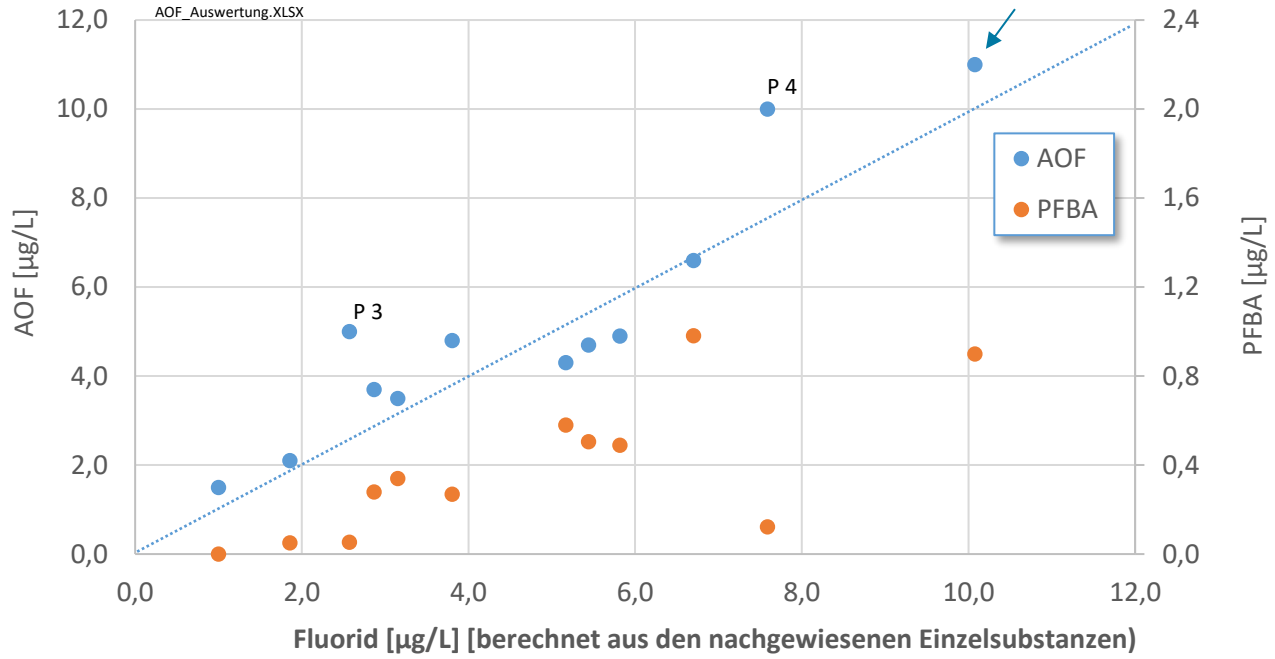


Abbildung 22 Korrelation der berechneten zur gemessenen Fluorid-Konzentration der PFC

Vier der Proben weisen gegenüber der berechneten eine geringere, zwei eine deutlich höhere gemessene Fluoridkonzentration auf. Der Minderbefund an den vier Proben lässt sich mit dem relativ hohen Gehalt an PFBA erklären. Beim ersten Schritt der AOF-Analytik werden die im Grundwasser gelösten PFC an ultrareiner Aktivkohle sorbiert. Die Sorption für PFBA liegt jedoch im Bereich von nur rund 50 %[18]. Daher kommt es in solchen Fällen zu einem Minderbefund bei dem AOF. Bei zwei Proben (P3, P4) liegt ein deutlicher Hinweis auf das Vorkommen von Precursor im Grundwasser vor. Diese sind Proben einer PFC-Schadstofffahne, die aus einer Löschschaumkontamination stammt. Andererseits weist die Probe mit 10 µg/L F^- (s. Pfeil) auch eine hohe PFBA-Konzentration auf. Unter Berücksichtigung der dadurch verursachten Minderbefunde könnte diese Probe eine vergleichsweise geringe Konzentration von Precursor aufweisen.

Insgesamt gibt es im Grundwasser keine substantiellen Hinweise auf das Vorliegen von Precursor in dem Belastungsraum. Eine Ausnahme stellen die durch den Einsatz der Löschschäume beeinflussten Aquiferbereiche dar.

[18] freundliche Information Dr. Lange. TZW

7 Laborversuch zum Precursor-Abbau (Bearbeitung in Jahren 2017 bis 2018)

7.1 Konzept des Säulenversuchs

Basierend auf den in der Literatur beschriebenen versuchstechnisch ermittelten Abbauraten (Kapitel 5) war damit zu rechnen, dass der Abbau in einem Zeitraum von wenigen Monaten zu einer messbaren Freisetzung von Perfluorcarbonsäuren führen würde. Aus den erhobenen Daten könnte dann die Geschwindigkeit der Freisetzung am Untersuchungsstandort unter Freilandbedingungen abschätzbar sein.

Zur Überprüfung des Freisetzungsverhaltens von Perfluoralkansäuren aus Precursor wurde daher ein aerober Laborversuch durchgeführt (Abbildung 23). Hierzu erfolgte die Entnahme einer Bodenprobe aus einem hochbelasteten Bereich und eine erste chemische Analyse auf:

- PFC (Feststoff und Eluat nach DIN-Norm)
- Precursor-Einzelstoffanalytik von PAP (6:2 diPAP und 8:2 diPAP)
- AOF, EOF (TZW)
- TOC
- N, P, DOC (Eluat)

Basierend auf den Ergebnissen sollte überprüft werden, ob dem Boden Nährsalze fehlen, um ggf. einen Mineralsalzdünger zuzumischen; dies war nicht erforderlich.

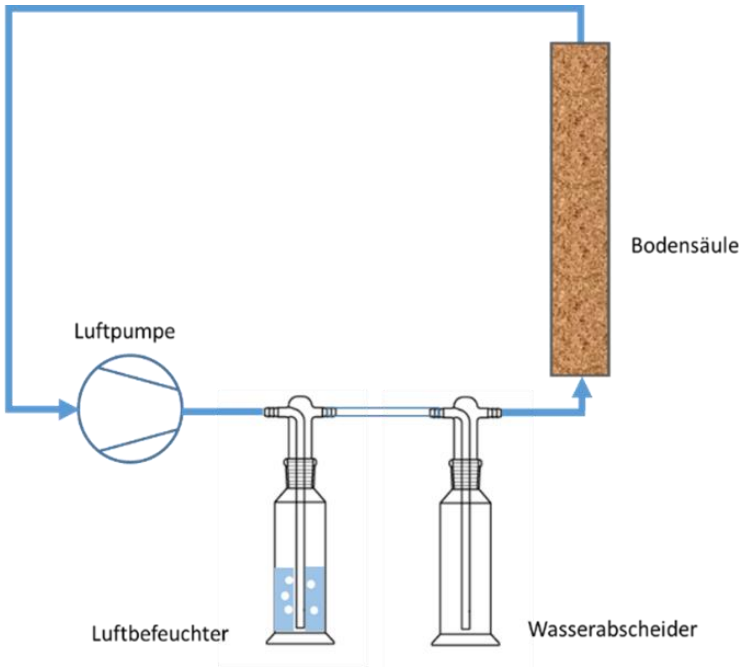


Abbildung 23 Versuchsschema Säulenversuch

Die regelmäßige Analytik des Boden sollte entsprechend der Eingangsanalytik auf die Paramter:

- PFC (Feststoff und Eluat, Waschwasser nach DIN-Norm)
- Precursor-Einzelstoffanalytik von PAP (6:2 diPAP und 8:2 diPAP)
- AOF (Eluat und Waschwasser)

- EOF
- TOC
- NO_3-N, NH_4-N, o-PO_4, DOC (Eluat)

erfolgen.

Mit Hilfe der TOP- oder EOF-Analytik ist das Gesamtpotenzial der freisetzbaren Perfluorcarbonsäuren bestimmbar. Es sollte beobachtet werden, ob sich dieses Potenzial in der Säule durch mikrobiologischen Abbau vermindert. Außerdem wurde untersucht, ob die perfluorierten PFC in der Säule zunehmen und ob sich ggf. PFC im Waschwasser anreichert.

7.2 Durchführung des Säulenversuchs

Die Versuche wurden von BGD Ecosax GmbH, Dresden und die chemischen Analysen vom Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe (TZW) durchgeführt. Fotografien vom Säulenversuch sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

Es wurde Boden der Fläche Bad 1_L1 (Steinbach) 0 bis 30 cm verwendet. Es handelt sich um einen krümeligen lehmigen Sand. Das Bodenmaterial war ausreichend durchlässig und musste daher nicht mit Sand versetzt werden, um die Luft-Durchlässigkeit zu gewährleisten. Es wurde Boden aus der genannten Fläche ausgewählt, weil die Flächenmischprobe neben den nach DIN-Norm bestimmbaren PFC einen sehr hohen unbekannten Fluoranteil von 78 % mit einem EOF-Gehalt von 6.200 µg/kg aufwies.

Der Boden wurde homogenisiert, in eine Säule eingefüllt und im Kreislauf (geschlossenes System) mit atmosphärischer Luft durchströmt. Zur Befeuchtung der Luft diente eine mit Leitungswasser gefüllte Waschflasche (Luftbefeuchter). Eine zweite Waschflasche war als Wasserabscheider und Luft-(Sauerstoff)reservoir zwischengeschaltet. Das gesamte Versuchssystem war geschlossen, um die beim Abbau der Precursor freigesetzten leichtflüchtigen FTOH im geschlossenen System zu halten. Die Luft wurde mit einem Miniverdichter (Peristaltikpumpe) im Kreislauf gepumpt (Abbildung 23). Für den Verdichter war ein Material erforderlich, das möglichst keine PFC sorbiert.

Für die Schlauchleitungen wurde nach Rücksprache mit dem Hersteller Saint-Gobain das Material Tygon verwendet. Laut Hersteller enthält Tygon S E-3603 kein Fluor. Es wurde eine Edelstahlsäule mit einer Länge von 1 m und einem Durchmesser von 0,1 m eingesetzt. In der Säule befanden sich rund 7,8 Liter, entsprechend ungefähr 11,7 kg Bodenprobe.

In regelmäßigen Zeitabständen (0,5, 1, 3, 6, 9 Monaten) wurde der Luftbefeuchter und der Wassserabscheider abgeklemmt (Vermeidung von FTOH-Ausgasungen), die Bodensäule entnommen, der Boden homogensiert, eine Teilprobe für die Analytik entnommen und der Restboden zum weiteren Betrieb des Abbauversuches wieder in die Bodensäule gepackt. Je Probenahme reduzierte sich der Säuleninhalt um rund 510 Gramm, d.h. um ca. 5 cm Höhe. Die Probenteilung erfolgte mit einem Riffelteiler. Es verblieb nach Versuchsabschluss eine Endlänge von ca. 75 cm.

Das Waschwasservolumen betrug 0,7 Liter. Das Waschwasser bestand aus Leitungswasser und wurde nach jeder Probenentnahme komplett ausgetauscht und analysiert. Nachfolgend sind die Probemengen angegeben:

- Waschwasser 0,7 Liter (für Analytik auf PFC und AOF),
- Feststoff, 10 Gramm, getrocknet mit Angabe Wassergehalt (für Analytik auf PFC, EOF und PAP),
- Feststoff, 500 Gramm, feuchter Boden (für Eluatherstellung und Analytik auf PFC, AOF, NO_3-N, NH_4-N, o-PO_4, DOC und TOC).

Der Luftstrom betrug 2,6 bis 4,3 Liter pro Tag. Während der Durchführung fand eine kontinuierliche Druckmessung statt, um mögliche Druckänderungen aus der O_2-Zehrung und der CO_2-Bildung des Bodens zu erfassen. Es waren während des Versuches jedoch keine Druckänderungen feststellbar.

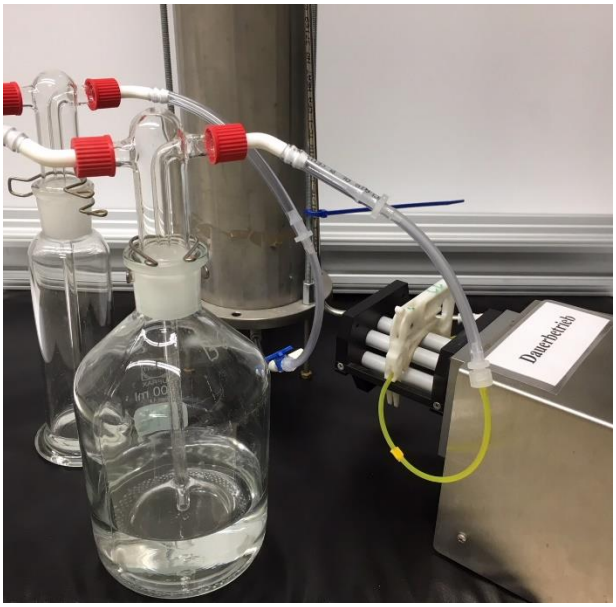


Abbildung 24 Säulenversuch im Labor (Foto BGD Ecosax)

7.3 Ergebnisse Säulenversuch

Die Ergebnisse sind als zusammenfassende Tabellen und Analyseberichte in der Anlage 3 beigefügt. Im Verlauf des Versuchs konnte eine Zunahme der Gehalte der perfluorierten Carbonsäuren PFBA, PFPA, PFHxA, PFHpA und PFOA durch Abbau der Precursor in Boden nach 9 Monaten Versuchsdauer über mehrere Messpunkte verfolgen werden, sie beträgt (Abbildung 25):

- für PFBA von 14 µg/kg auf 23 µg/kg: 9 µg/kg
- für PFPA von 44 µg/kg auf 89 µg/kg: 45 µg/kg
- für PFHxA von 48 µg/kg auf 77 µg/kg: 29 µg/kg
- für PFHpA von 32 µg/kg auf 63 µg/kg: 31 µg/kg
- für PFOA von 140 µg/kg auf 170 µg/kg: 30 µg/kg

Bei den größeren PFAA-Molekülen (PFNA, PFDA, PFUnA, PFDoA) war keine Konzentrationszunahme erkennbar.

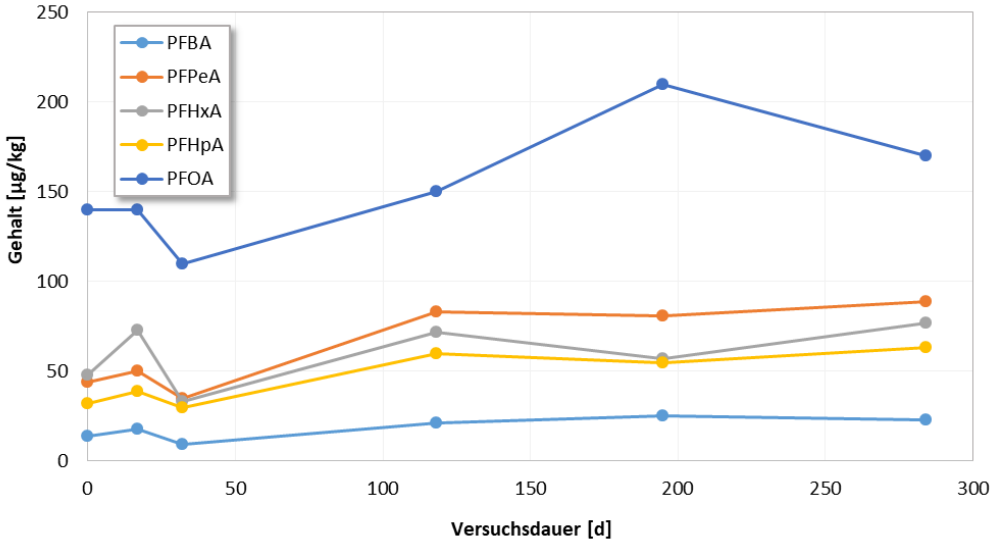


Abbildung 25 Entwicklung der PFAA-Gehalte im Feststoff in der Bodensäule

Im Eluat des Bodens (2:1 Schütteleluat) ist ebenfalls eine Zunahme der Konzentrationen der oben genannten Verbindungen erkennbar (Abbildung 26).

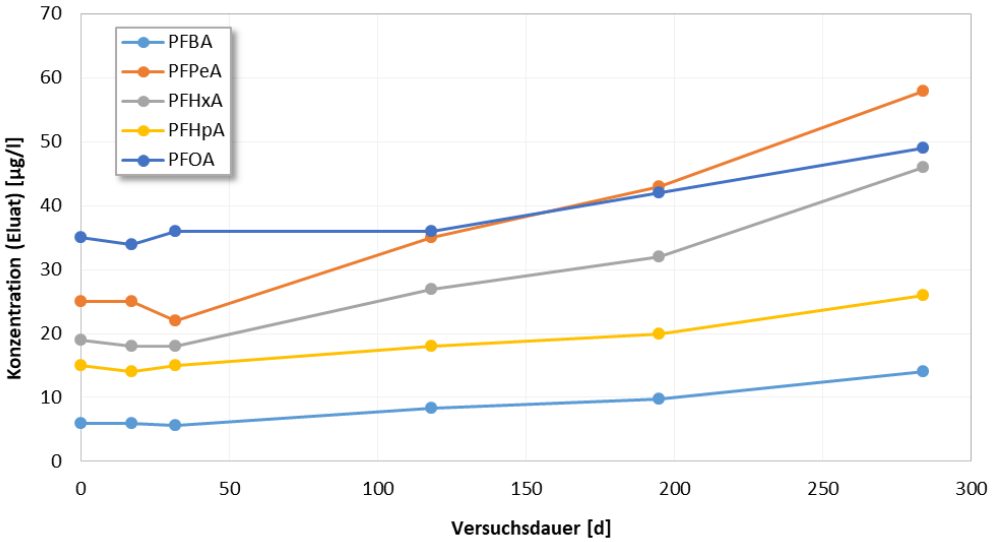


Abbildung 26 Entwicklung der PFAA-Konzentrationen im Eluat der Bodenproben aus der Bodensäule

Auf die im Eluat eingesetzte Bodenmenge bezogen, ergaben sich nach 9 Monaten Versuchsdauer folgende Gehalts-Zunahmen:

- für PFBA von 12 µg/kg auf 28 µg/kg: 16 µg/kg
- für PFPA von 50 µg/kg auf 116 µg/kg: 66 µg/kg
- für PFHxA von 38 µg/kg auf 92 µg/kg: 54 µg/kg
- für PFHpA von 30 µg/kg auf 52 µg/kg: 22 µg/kg
- für PFOA von 70 µg/kg auf 98 µg/kg: 28 µg/kg

Die Zunahme der Konzentrationen im Eluat liegt in der gleichen Größenordnung wie die Zunahme in der Originalsubstanz (Boden).

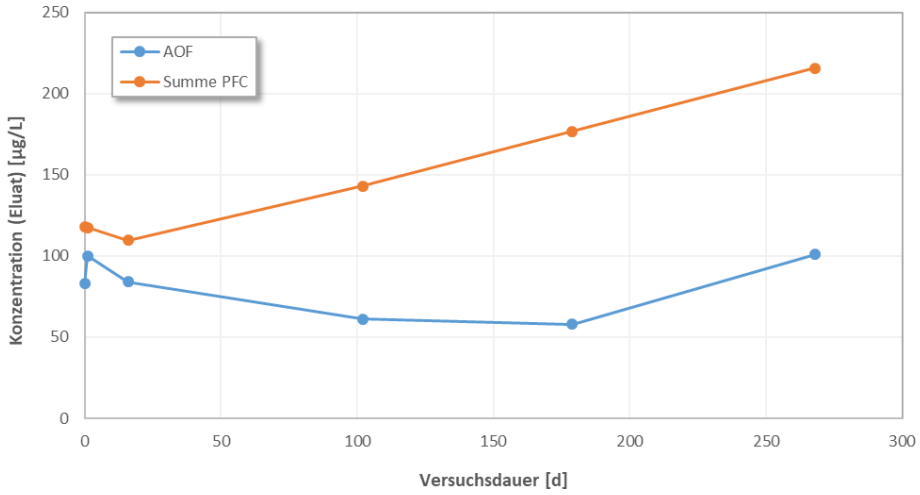


Abbildung 27 Entwicklung der PFAA-Konzentrationen (Summe PFBA bis PFOA) und des AOF im Eluat der Bodenproben aus der Bodensäule

Bei den AOF-Analysen aus dem Eluat ergaben sich Minderbefunde (der Fluoridgehalt der nachweisbaren Verbindungen PFBA bis PFOA war höher als der AOF; Abbildung 27), weshalb diese näher ausgewertet wurden. Die Ursache für den Minderbefund des AOF ist unklar.

Eine Reduzierung der in der Originalsubstanz analysierten Gehalte an 6:2 diPAP und 8:2 diPAP ließ sich nicht erkennen. Dies ist wahrscheinlich auf die hohen Gesamtgehalte zurückzuführen. Da der mikrobielle Abbau nur in geringen Raten erfolgt (vgl. Abbildung 28), sind diese Abbauraten im Rahmen der analysetechnischen Genauigkeit bei der oben genannten Größenordnung der Ausgangskonzentrationen nicht auflösbar.

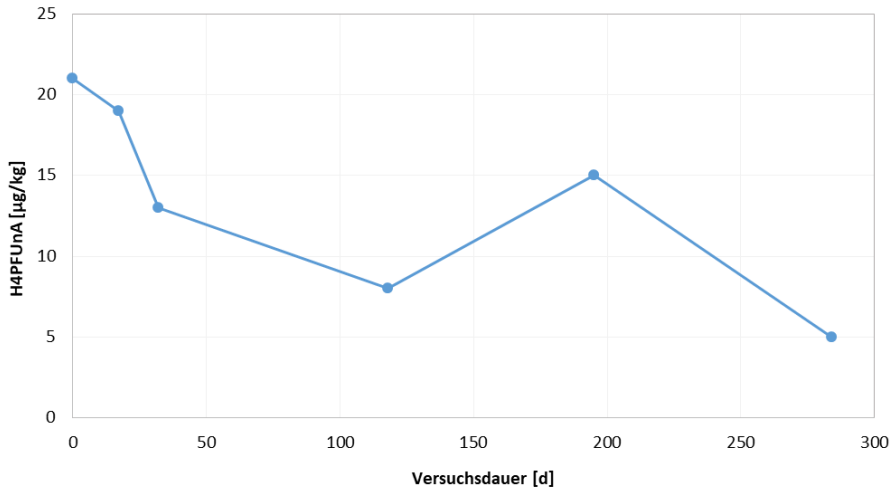


Abbildung 28 Entwicklung der H4PFUnA-Gehalte in der Bodensäule

Eine Abnahme der Gehalte im Boden ist bei dem analysierten Precursor 2H,2H,3H,3H-Perfluorundecanoat (H4PFUnA), der nur in einer relativ geringen Anfangskonzentration vorlag, dagegen sichtbar (Abbildung 28). Die Abnahme des H4PFUnA-Gehaltes betrug nach 9 Monaten 16 µg/kg. Aus H_4PFUnA können nach mikrobiellem Abbau PFNA oder in der C-Kette kleinere PFAA-Moleküle entstehen.

Im Waschwasser war ebenfalls eine kontinuierliche Zunahme der PFC nachweisbar, auch wenn diese im Vergleich zu den oben genannten Zuwächsen gering war (Abbildung 29 und Abbildung 30).

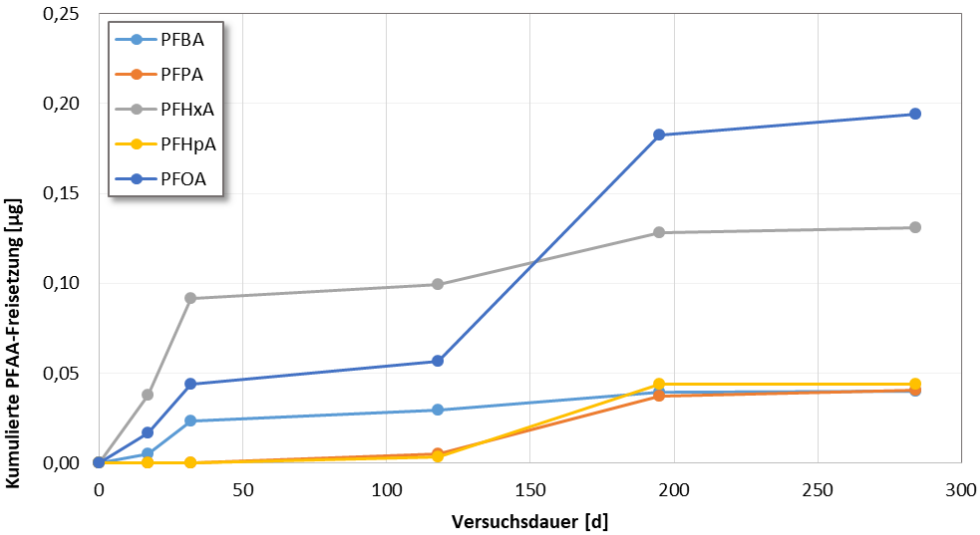


Abbildung 29 Entwicklung der kumulierten PFCA-Massen (PFBA bis PFOA) im Waschwasser

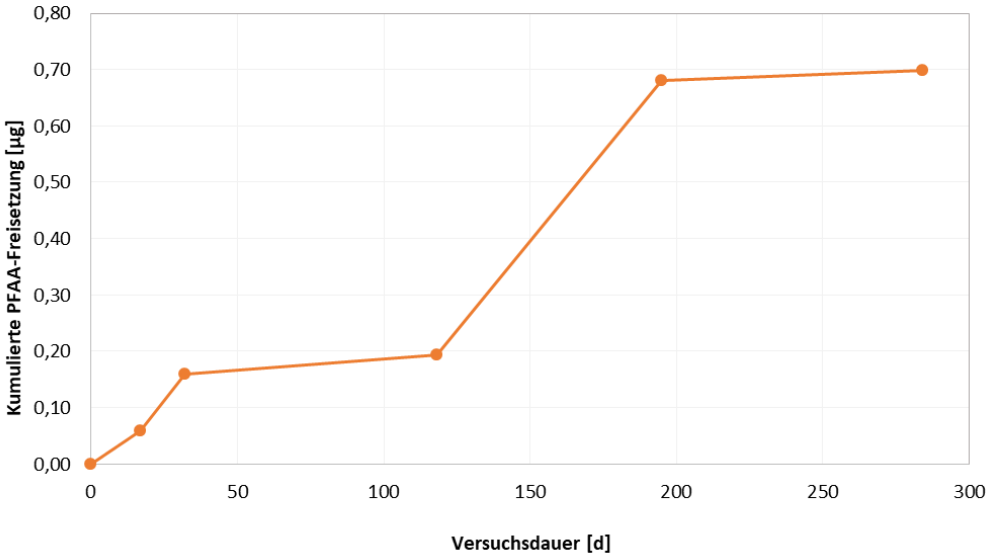


Abbildung 30 Entwicklung der PFCA-Summenkonzentration (PFBA bis PFOA) im Waschwasser

Das Waschwasser dient zur Befeuchtung der im Kreislauf geführten Luft und zur Lösung der im Rahmen des Precursor-Abbaus gebildeten flüchtigen Fluortelomeralkohole, welche relativ leicht zu Perfluorcarbonsäuren abgebaut werden können. Nach jeder Probenahme wurde daher auch das Waschwasser (Volumen immer exakt 700 ml) analysiert.

Im Waschwasser waren bei jeder Probe PFC bestimmbar und in zwei Proben auch AOF-Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze. Ein Transport der PFC über die Luftfeuchte ist weniger plausibel. Bei einem durch die Luftfeuchte getragenen Transport wäre eine ähnliche Parameterverteilung wie beim Bodeneluat zu erwarten. Dies ist aber nicht der Fall. Das PFBA/PFPA-Verhältnis im Eluat liegt zum Beispiel kontinuierlich bei rund 0,25, im Waschwasser schwankt das Verhältnis zwischen 26 und 0,2. Es ist daher zu vermuten, dass die PFC im Waschwasser durch einen mikrobiellen Abbau von Fluortelomer-Alkoholen im Waschwasser selbst entstanden sind. Nach dieser Hypothese sind die beim Abbau der Precursor entstehenden Fluortelomer-Alkohole nicht in einem größeren Umfang in die Gasphase emittiert (mit der sie in das Waschwasser gelangen könnten), sondern gleich im Bodenhaftwasser zu den Endpunkten, den Perfluorcarbonsäuren abgebaut worden.

Die Ergebnisse des Säulenversuchs deuten insgesamt auf einen mikrobiellen Abbau von Precursor zu mobilen perfluorierten PFC hin.

Anhand des durchgeführten einzelnen Versuchs konnte in erster Näherung eine Bildungsrate abgeschätzt werden. Diese wurde auf den EOF (Mittelwert aller Analysen 5.470 µg/kg) als Startkonzentration der Summe aller PFAS-Verbindungen einschließlich der Precursor bezogen und wäre übertragbar, wenn die Zusammensetzung der Precursor an anderen Stellen vergleichbar mit dem im Säulenversuch verwendeten Boden ist.

Eine erste Abschätzung der Bildungsrate in einer Bodensäule unter gut durchlüfteten Verhältnissen ergab unter Annahme einer Reaktion 0. Ordnung:

- für PFBA 2 bis 4 µg/kg Boden/Jahr (bezogen auf 1000 µg/kg EOF)
- für PFPA 11 bis 16 µg/kg Boden/Jahr (bezogen auf 1000 µg/kg EOF)
- für PFHxA 7 bis 13 µg/kg Boden/Jahr (bezogen auf 1000 µg/kg EOF)
- für PFHpA 5 bis 7 µg/kg Boden/Jahr (bezogen auf 1000 µg/kg EOF)
- für PFOA 6 bis 7 µg/kg Boden/Jahr (bezogen auf 1000 µg/kg EOF)

Die Bildungsrate bezieht sich auf die eingesetzte Probe. In der Vergangenheit kann die Rate höher gelegen haben, wenn zum Beispiel zu einem früheren Zeitpunkt besser abbaubare Precursor vorlagen.

Zur Prüfung, ob diese Werte für die Altlastenbearbeitung relevant sein können, dient folgende Überlegung:

> *Bezogen auf einen Hektar Ackerfläche mit einer Belastung bis 0,3 m Tiefe, einer Dichte von 1,8 t/cbm und bezogen auf 1000 µg/kg EOF könnten unter den oben genannten ersten Abschätzungen rund 160 bis 250 Gramm PFC (PFBA bis PFOA) pro Jahr (0,5 bis 0,7 g/d) aus Precursor gebildet werden.*

Dies zeigt das Precursor bei der Bewertung von Altlasten und schädlichen Bodenveränderungen relevant sein können.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich der Säulenversuch grundsätzlich zur Ermittlung von Abbauraten eignet.

8 Fazit und Hinweise für die Praxis

8.1 Grundsätzliche Hinweise

Nach den Ergebnisse und Erfahrungen der Modellstudie können folgende Hinweise für die Praxis gegeben werden.

- Die Mobilität der PFC ist hauptsächlich vom TOC des Bodens abhängig. Ab einem TOC kleiner der Bestimmungsgrenze gibt es Hinweise, dass anorganische (polare) Sorptionsmechanismen mit einem K_D-Wert zwischen 1,5 und 2 wirken.
- Die Kenntnis des TOC ist für die Abschätzung des PFC-Transports in der ungesättigten und der gesättigten Zone bedeutsam und sollte bei Untersuchungen regelmäßig berücksichtigt werden.
- K_{OC}-Werte für die Abschätzung der Mobilität wurden aus Literaturdaten abgeleitet und für PFOA, PFDA und PFOS für Ackerböden ermittelt. Die ermittelten Werte für PFOA, PFDA, PFOS zeigen nach einem Abgleich mit Bodeneluaten, dass die K_{OC}-Werte auf der niedrigen („sicheren“) Seite liegen. Der Vergleich zeigt auch, dass die K_{OC}-Werte schwanken und höher sein können. Worauf diese Schwankungen in der Sorptionsfähigkeit zurückzuführen sind, ist noch unklar. Möglicherweise spielt die Belegung der Sorptionsplätze eine Rolle.
- Gezielt eingesetzte Sorptionsversuche sind ein gutes Hilfsmittel, standortspezifische K_{OC}-Werte zu ermitteln. Hierbei wird auf die Erfahrungen aus den Sorptionsversuchen und hieraus entstandenen Anregungen (siehe Anhang) hingewiesen.
- Nach dem Säulenversuch gibt es Hinweise, dass der mikrobiologische Abbau von Precursor im Boden zu einer erheblichen Bildung mobiler perfluorierter PFC und damit zu einer Verstärkung der Sickerwasserfracht in das Grundwasser hinein führen kann.
- Die entwickelte TOP-Methode zur Bestimmung des Precursor in Boden und Wasser ist inzwischen bei kommerziellen Labors etabliert. Alternativ steht die vom TZW entwickelte EOF- und AOF-Methode zur Verfügung. Es ist sinnvoll, gezielt und ausgewählt Precursoruntersuchungen durchzuführen, um das Bildungspotenzial mobiler perfluorierter PFC abschätzen zu können.

8.2 Konzeptionelles Standortmodell und Grundlagen für Sickerwasserprognose für Mittel- und Nordbaden

Bei den flächenhaften Verunreinigungen in Mittel- und Nordbaden wurde in den vergangenen Jahren mit PFC verunreinigte Stoffe auf landwirtschaftlich genutzte Flächen ausgebracht. Ausgehend von dieser geringmächtigen Schicht im Ackerboden (Quelle) werden die PFC mit dem Niederschlag ausgewaschen und migrieren mit dem Sickerwasser in die Tiefe. Es lassen sich hinsichtlich des Schadstofftransports drei Bereiche unterscheiden, die im Folgenden beschrieben werden:

A) Schadstoffaustrag aus Quelle

B) Schadstofftransport in der ungesättigten Bodenzone

C) Schadstofftransport in der gesättigten Bodenzone

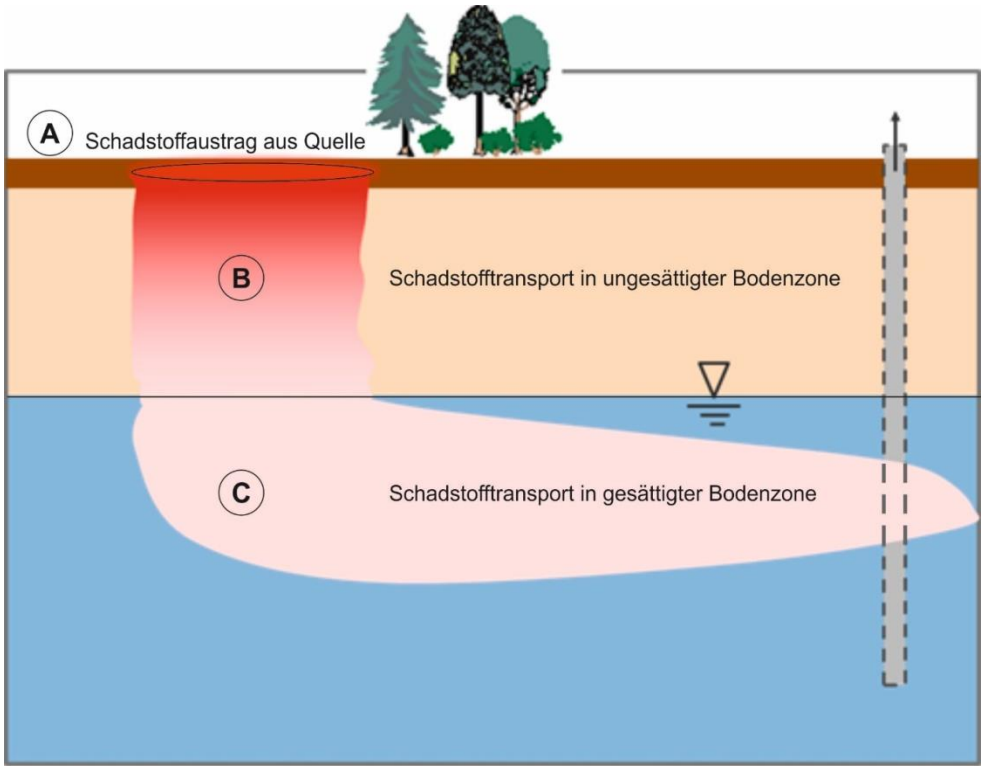


Abbildung 31 Modell der PFC-Verfrachtung

Der Schadstoffaustrag aus der Quelle hängt im Wesentlichen von folgenden Faktoren ab:

- Austrag aus dem belasteten Boden des Quellbereichs (Elutionsverhalten),
- Sorptionsstärke im Quellbereich,
- Mikrobielle Prozesse (Freisetzung von Perflurcarbon- und -sulfonsäuren im Rahmen des Abbaus von Precursors oder Freisetzung durch Abbau des TOC, d.h. durch Verminderung der PFC-Sorption).

PARAMETER

Folgende Informationen liegen zu den oben genannten Parametern vor:

(i) **Austrag aus dem belasteten Boden des Quellbereichs.** Zu dem Elutionsverhalten der PFC können im vorliegenden Fall Daten der Bodeneluate verwendet werden. Diese liegen vor.

Durch eine oberflächennahe, zeitlich wiederkehrende intensive Bodenbearbeitung könnte der Austrag beschleunigt werden. Ob dies tatsächlich der Fall ist, oder ob das langsam in die Tiefe migrierende Sickerwasser die Schadstoffe ohnehin bis zur maximalen Gleichgewichtskonzentration löst, ist noch nicht untersucht. Dieser Frage könnte mit vergleichenden Lysimeterversuchen oder Versuchen mit Saugkerzen etc. nachgegangen werden, die jedoch über einen län-

geren Zeitraum laufen müssten und im Rahmen der vorliegenden Studie daher nicht betrachtet werden.

(ii) **Sorptionsstärke im Quellbereich.** Neben Informationen aus (i) kann im vorliegenden Fall die Kenntnis der Sorptionsstärke im Boden des Quellbereichs von wesentlicher Bedeutung sein, da hier durch unterschiedliche Nutzungen der Äcker möglicherweise variierende organische Anteile mit hoher Sorptionsstärke vorhanden sein können. Zur Sorption liegen vereinzelt Informationen als Literaturdaten und aus Untersuchungen aus dieser Studie vor, die aber nur für die jeweiligen untersuchten Einzelstoffe und Böden gelten. Allgemeingültige Zusammenhänge (z. B. zur Ionenstärke oder zu Kohlenstoffgehalte des Bodens) existieren derzeit nicht.

Bei der Sorption spielt die Zusammensetzung der PFC eine Rolle. Im Quellbereich liegen eine Reihe unterschiedlicher Verbindungen vor, die sich hinsichtlich ihrer Mobilität deutlich unterscheiden. So sind kleinere PFC-Moleküle deutlich mobiler als größere. Über die Zeit werden diese bevorzugt transportiert. Im Quellbereich kommt es zunächst zu einer Verarmung der kleineren PFC-Moleküle. Aber auch die weniger mobilen, größeren PFC-Moleküle werden mit der Zeit ausgewaschen und im Grundwasser transportiert.
Zur Ermittlung der Sorption wurden Batch-Versuche durchgeführt, um erste belastbare Informationen zu erhalten.

(iii) **Mikrobielle Prozesse (Precursorabbau oder Freisetzung durch Abbau des TOC).** Mikrobielle Prozesse spielen bei den Perfluorcarbon- und Perfluorsulfonsäuren keine Rolle, diese sind nicht mikrobiell abbaubar. Die Freisetzung von Perfluorcarbon- und Perfluorsulfonsäuren aus den in dem Quellbereich vorhandenen Vorgängersubstanzen (so genannte Precursor) wurde in dieser Studie plausibilisert und in erster Näherung eine Bildungsrate abgeschätzt.

Auch der Abbau des TOC im oberflächennahen Boden kann zu einer Verminderung der Sorption der PFC und damit zu deren Freisetzung führen.

SCHADSTOFFTRANSPORT IN UNGESÄTTIGTER ZONE

Da zunächst der ungesättigte Boden unterhalb der Quelle unbelastet ist, werden die PFC dort durch Sorption (mit unterschiedlicher Stärke, abhängig von der Bodenart bzw. der Bodencharakteristik) zurückgehalten und gelangen erst verzögert in das Grundwasser. Der hinsichtlich Zeit und Konzentration verzögerte PFC-Eintrag aus der ungesättigten Bodenzone in das Grundwasser wird bestimmt vor allem durch die Parameter:

(i) Lösung aus der Quelle / dem belasteten Boden (Elutionsverhalten),

(ii) Sickerwasserrate / Grundwasserneubildungsrate (in Abhängigkeit von der hydraulischen Durchlässigkeit des Bodens). Die Sickerwasserrate bzw. Grundwasserneubildungsrate kann aus Literaturdaten entnommen werden,

(iii) Abstand der Quelle zur Grundwasseroberfläche (ergibt sich aus den Daten zur Standorterkundung),

(iv) Transport von Precursor im Sickerwasser der ungesättigten Zone ist nach durchgeführten Untersuchungen in Mittel- und Nordbaden nur oberflächennah relevant. Es findet keine Verfrachtung in das Grundwasser statt. Aber prinzipiell können z. B. bei Löschschaumschäden auch im Sickerwasser mobile Precursor vorkommen, aus denen durch mikrobiellen Abbau der nichtfluorierten Anteile analytisch nachweisbare PFC entstehen können. Zum Nachweis können Precursoranalysen bei Bodeneluaten durchgeführt werden,

(v) Sorptionsstärke (siehe Punkt „Parameter“ oben).

SCHADSTOFFTRANSPORT IN GESÄTTIGTER ZONE

Die in das Grundwasser verfrachteten PFC werden mit dem natürlichen Grundwasserstrom abtransportiert. Der PFC-Transport im Grundwasser in der gesättigten Bodenzone wird bestimmt vor allem durch die Parameter

(i) Einmischung des Sickerwassers in das Grundwasser,

(ii) Tiefenzoniertes Verhalten der PFC im Grundwasser,

(iii) Evtl. mikrobielle Prozesse (zur Schadstoffverringerung oder Freisetzung),

(iv) Sorptionsstärke,

(v) Hydrodynamische Prozesse.

Folgende Informationen liegen zu den oben genannten Parametern vor bzw. können gewonnen werden:

(i) **Einmischung des Sickerwassers in das Grundwasser.** Von großer Bedeutung ist die Lage und flächige Ausdehnung der Flächen, über die die PFC in das Grundwasser eingetragen werden. Diese unterscheiden sich von sonstigen Schadensfällen (Punktquellen) durch ihre Großflächigkeit erheblich.

(ii) **Tiefenzoniertes Verhalten der PFC im Grundwasser.** Das Verhalten der PFC im Grundwasserleiter wurde wegen der oberflächenaktiven Eigenschaften der PFC diskutiert. Tiefenzonierte Grundwasseruntersuchungen zeigten bisher ein für gelöste Schadstoffe übliches Einmischverhalten.

(iii) **Transport von Precursor** im Grundwasser ist nach durchgeführten Untersuchungen in Mittel- und Nordbaden nicht relevant. Aber prinzipiell können bei anderen Schäden z. B. bei Lösch-

schaumschäden auch mobile Precursor vorkommen, aus denen durch mikrobiellen Abbau der nicht-fluorierten Anteile analytisch nachweisbare PFC entstehen können. Zum Nachweis können Precursoranalysen in Grundwasserproben durchgeführt werden.

(iv) **Sorptionsstärke.** Auch im Grundwasser unterliegen die Schadstoffe einer Retardierung durch Sorption. Die Schadstoffverfrachtung im Grundwasser kann, in Kenntnis der die Sorption beeinflussenden Parameter, durch eine Modellierung (numerisches Modell) gut beschrieben werden. Damit können auch die Frachten ermittelt werden. werden. Nach den Ergebnissen der Modellstudie sind die TOC-Anteile im sandig-kiesigen Aquifer sehr niedrig. Es gibt aus den Untersuchungen Hinweise, dass hier eine Sorption an mineralische Kornoberflächen überwiegt.

(v) **Hydrodynamische Prozesse.** Die hydrodynamischen Prozesse werden im vorliegenden Fall in einem hydraulischen Grundwassermodell abgebildet.

8.3 Beispiel Sickerwasserprognose

Für das Austrags- und Transportverhalten der PFC aus dem ungesättigten Schadensherd wurde auf Basis des bestehenden Wissens über die Stoffgruppe und der Kenntnis zur Schadenshistorie ein konzeptionelles Standortmodell erstellt:

- Nach gegenwärtigem Kenntnisstand wurden PFC-haltige Komposte im Bereich Mittelbaden im Zeitraum 2000 bis 2008 auf landwirtschaftlich genutzte Ackerflächen aufgebracht, in Mannheim zum Teil bis ins Jahr 2014.
- Die Einmischung der Schadstoffe fand im Pflughorizont (0 - 30 cm u. GOK) statt. Dies ist die Schadstoffquelle.
- Die leicht mobilisierbaren PFC-Einzelsubstanzen werden durch versickerndes Niederschlagswasser ausgewaschen und in tiefere Bodenschichten verfrachtet. Mit zunehmender Kettenlänge erfolgt die Verfrachtung retardiert.
- Es existieren so genannte Vorläufersubstanzen (Precursor), aus denen durch biotischen oder abiotischen Abbau PFC-Einzelsubstanzen entstehen können.

In Abbildung 31 ist schematisch die Verfrachtung der PFC in das Grundwasser gezeigt. Für die Sickerwasserprognose wird (da gängige Modelle aus der Erfahrung heraus nicht zu einer hinreichend genauen Annäherung führen) ein deutlich vereinfachtes Schema angenommen. Die einzelnen Transportprozesse (z.T. in der Abbildung nicht gezeigt) sind im Folgenden erläutert.

Die Schadstoffquelle (Pflughorizont, 0 - 30 cm u. GOK) enthält neben den mit der genormten Analytik nachweisbaren Perfluorcarbon- und –sulfonsäuren auch so genannte Precursor (Vorläufersubstanzen). Der abiotische oder mikrobielle Teilabbau diese Vorläufersubstanzen kann zur Freisetzung der darin enthaltenen perfluorierten Kohlenstoffkette/n als Perfluorcarbonsäuren führen. Nach den durchgeführten Versuchen ist zu erwarten, dass vor allem kleinere Moleküle der Perfluorcarbonsäuren der Kettenlängen C_4 - C_8 (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHeA und PFOA) entstehen. Die Anreicherungsfaktoren gegenüber den in der Originalsubstanz quantifizierten Verbindungen (Summe C_4-C_8-Perfluorcarbonsäuren) liegen zwischen 4 und 25. Aus den Versuchen gab es keine Hinweise auf die Bildung signifikanter Mengen an perfluorierten Sulfonsäuren. Andere Untersuchungen lassen jedoch die Bildung von PFOS z.B. aus dem Abbau von diSamPAP erwarten (EOFplus-Projekt).

Der Austrag der PFC aus der Kontaminationsquelle erfolgt in Abhängigkeit der Sorption der Schadstoffe an den Boden. Oberböden mit einem höheren Anteil an organischem Material sorbieren stärker als die darunter liegenden Sandböden.

Mit Hilfe der Ergebnisse der Sorptionsversuche und unter Verwendung von Literaturangaben zu K_{OC}-Werten [48] wurden für das Bearbeitungsgebiet die Retardationsfaktoren näherungsweise abgeschätzt (Tabelle 20). Diese dienten als erste Annäherung zur Abschätzung des Schadstoffaustrags. Die mobilisierten PFC bis zur Oktansäure werden in unterschiedlichem Maß in Abhängigkeit der Retardation mit dem versickernden Niederschlagswasser ausgetragen. Hierdurch findet im Schadensherd eine Entmischung der Schadstoffgruppe statt.

Tabelle 20 Abgeschätzte Retardationsfaktoren R (Stand 2015)

Parameter	**Oberboden (0 bis 30 cm)**	**Unterboden (30 bis 60 cm)**	**Sand/Kies (oberes Kieslager)**
TOC [%]	1	0,5	0,1
n_e [-]	0,2	0,2	0,2
Dichte [t/m³]	1,8	1,8	1,8
Carbonsäuren			
PFBA	**1** *(bis 1,9)*	**1** *(bis 1,9)*	**1**
PFPeA	*1 (bis 1,9)*	*1 (bis 1,9)*	Gem.: 1
PFHxA	**1** *(bis 3,7)*	**1** *(bis 1,9)*	**1**
PFHpA	*1 (bis 5,5)*	*1 (bis 3,2)*	*1 (bis 1,3)*
PFOA	**3,7** *(bis 6,4)*	**1** *(bis 3,7)*	**1** *(bis 3,7)*
PFNA	Gem.: 18,1 (bis 51)	Gem.: 18,1 (bis 26)	Gem.: 2,8 (bis 11)
PFDA	**32,5** *(bis 95,5)*	**7,7** *(bis 48,2)*	**4,7** *(bis 19)*
Sulfonsäuren			
PFBS	-	-	-
PFPeS	-	-	-
PFHxS	**1** *(bis 3,7)*	**1** *(bis 1,9)*	**1** *(bis 1,9)*
PFHeS	-	-	-
PFOS	**17,2** *(bis 58,6)*	**5,1**	**2,1** *(bis 5,5)*
PFNS	*vollständig*	*vollständig*	-
PFDS	*vollständig*	*vollständig*	-

fett: Ergebnisse Sorptionsversuche mit Originalböden, kursiv: unter Verwendung von Literaturangaben [D 27], Gem.: gemittelt aus oberen und unterem Wert, „-“: keine Angabe möglich

Mit einer durchschnittlichen Grundwasserneubildungsrate von ca. 300 mm/a (gerundet ca. 1 L/(m²·d)) durchströmt das Sickerwasser die ungesättigte Bodenschicht. Die Sickergeschwindigkeit von 0,01 m/d wurde als realistische Annahme abgeschätzt. Bei der Bodenpassage durch sandige und kiesige Schichten findet wegen der unterschiedlichen Retardation wahrscheinlich ebenfalls eine weitere Entmischung der einzelnen Schadstoffe statt, jedoch wesentlich schwächer als im stärker sorbierenden Oberbodenbereich. Dies wird an der Migrationsgeschwindigkeit von beispielsweise PFBA deutlich, welche nicht retardiert wird und mit der gleichen Geschwindigkeit wie das Sickerwasser migriert. PFOA dagegen wird signifikant retardiert und migriert mit einer um den Faktor 5 geringeren Geschwindigkeit (0,002 m/d).

Das belastete Sickerwasser trifft auf das Grundwasser, das unter der belasteten Fläche mit einer Abstandsgeschwindigkeit von rd. 1 m/d (bei n_{eff} = 0,2 entspricht dies einem Volumenstrom von 0,2 m³/d) strömt. Unter Annahme eines Einmischungsbereiches in der Vertikalen des Grundwasserleiters von 1 m Tiefe ergibt sich eine Verdünnung des belasteten Sickerwassers. Beispielhaft für eine Fläche von 1 m² ergibt sich damit rechnerisch eine Verdünnung von 1:200 im Einmischungsbereich bzw. 1:2000 bezogen auf einen 10 m mächtigen Grundwasserleiter.

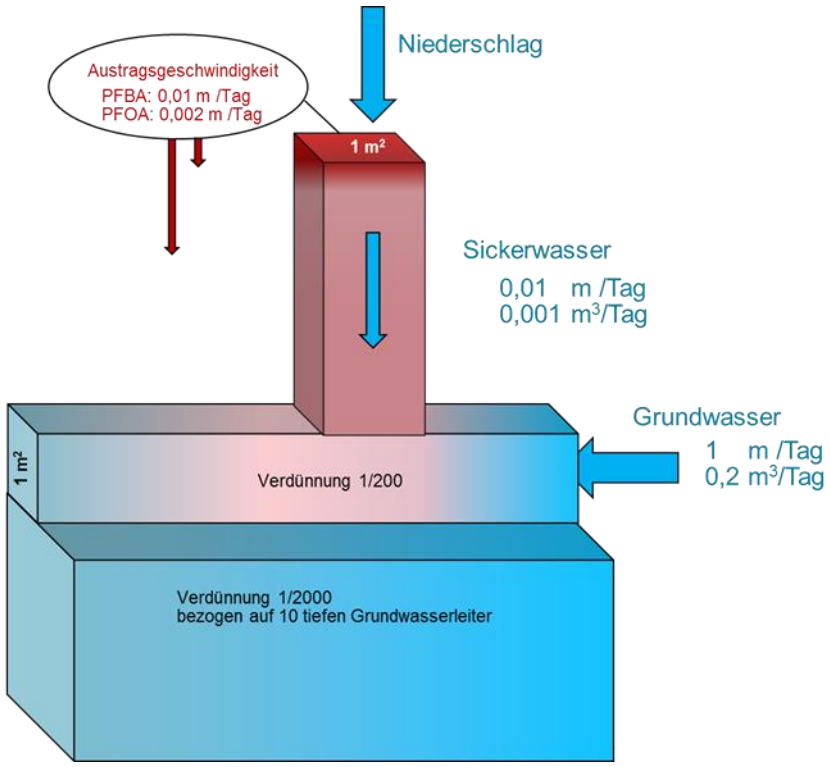


Abbildung 32: Schema zum Einmischverhalten der PFC in den Grundwasserleiter

Zum besseren Verständnis soll folgendes Beispiel dienen: Eine 1 ha (100 m x 100 m) große Fläche weist eine PFC-Belastung mit einer Quotientensumme von 2 (2fache Überschreitung des zulässigen Wertes von 1) auf. Durch den beschriebenen Verdünnungseffekt (hier: Betrachtung der 1 m² großen Durchströmungsfläche) im Grundwasser würde sich im Grundwasser eine Quotientensumme von 0,01 einstellen und zunächst nicht zu einer sanierungsbedürftigen Schädigung des Grundwassers führen. Im weiteren Verlauf der Grundwasserströmung wird dem Grundwasser jedoch mit jedem Meter Strömungsentfernung die gleiche PFC-Last aufgegeben, so dass sich die Gesamtbelastung entlang einer Strecke von 100 m auf eine Quotientensumme von 1 addieren würde. Große Flächen oder eine Überlagerung von Schadstoffeinträgen vieler Flächen führen in der Gesamtheit zu Schadstoffbelastungen im Grundwasser.

Mit der Sickerwasserprognose kann die maximal entstehende Schadstoffkonzentration im Sickerwasser am Ort der Beurteilung sowie die Dauer, über die diese Konzentration vorliegt, berechnet werden. Beide Parameter sind im Hinblick auf die Entscheidung der Notwendigkeit zur Sanierung und der Auswahl des Sanierungsverfahrens sowie der dazugehörigen Kostenschätzung (Dauer) wesentlich.

Nach den Sorptionseigenschaften der Einzelstoffe ist zu erwarten, dass die ursprünglich vorhandenen, kleineren PFC-Moleküle bis zur Perfluorheptansäure (PFHpA) bereits vollständig oder zumindest zum größten Teil in den Grundwasserleiter ausgetragen worden sind. Dies würde bedeuten, dass die momentane Quellstärke hauptsächlich von der Entstehung der PFC aus Precursor bestimmt wird. Es könnte auch sein, dass von Beginn an Precursor hauptsächlich zu dem Schadstoffeintrag beigetragen haben.

BEISPIELFLÄCHE:

Bei einer Beispielfläche, bei denen keine Überlagerung von Schadstofffahnen vorlag, wurde exemplarisch eine Sickerwasserprognose durchgeführt. Für die Sickerwasserprognose wurde folgendes Vorgehen gewählt:

- Verwendung des vorangegangen erläuterten Schemas zur Sickerwasserbildung und zum Einmischverhalten des Sickerwassers in das Grundwasser.
- Verwendung der Retardationsfaktoren aus Tabelle 20 bzw. der basierenden k_d –Werte
- Berechnung der Sickerwasserkonzentration aus Bodengehalten, TOC-Gehalt und k_d –Wert. Alternativ Verwendung der Bodeneluatkonzentration als Sickerwasserkonzentration.
- Vergleich der Bodeneluate im Vergleich zu den berechneten Sickerwasserkonzentrationen.
- Berücksichtigung der Retardierung bei der Bodenpassage mit den Retardationsfaktoren.
- Berechnung des Einmischens von Sickerwasser in den obersten Meter des Grundwassers unter Berücksichtigung der Anstromlänge unterhalb der belasteten Fläche bis zur Grundwassermessstelle.
- Vergleich der berechneten mit der tatsächlich gemessenen Grundwasserkonzentration.

In den nachfolgenden Tabellen sind die Werte, die zu einem Vergleich herangezogen werden können, gelb markiert. Dies sind Werte, die auf Gehalten oder Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenzen basieren. Ebenfalls farbig markiert sind die bei Berechnungen der „von- bis“ Vergleiche herangezogenen Daten.

Tabelle 21 Exemplarische Sickerwasserprognose (Berechnung aus Bodengehalten)

				PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFHxS	PFOS
Oberboden												
Dicke		m	0,3									
TOC			2%									
Rd (TOC= 1%)	von			1,0	1,0	1,0	1,0	3,7	18,1	32,5	1,0	17,2
	bis			1,9	1,9	3,7	5,5	6,4	51,0	95,5	3,7	58,6
Rd (TOC= 2%)	von			1,0	1,0	1,0	1,0	6,4	35,2	64,0	1,0	33,4
	bis			2,8	2,8	6,4	10,0	11,8	101,0	190,0	6,4	116,2
Kd (TOC= 1%)	von			0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	1,9	3,5	0,0	1,8
	bis			0,1	0,1	0,3	0,5	0,6	5,6	10,5	0,3	6,4
Kd (TOC= 2%)	von			0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	3,8	7,0	0,0	3,6
	bis			0,2	0,2	0,6	1,0	1,2	11,1	21,0	0,6	12,8
Gehalt gemessen		µg/kg				**7,6**	12	**82**	31	**117**		**95**
	<BG	µg/kg		**5**	5						**5**	
SiWa berechnet	von	µg/L				**3420**	5400	**137**	8	**17**		**26**
	bis	µg/L		**25**	**25**	**13**	**12**	**68**	**3**	**6**	**8**	**7**
Eluat 2:1 gemessen		µg/L		1,33	2,75	3,6	5,3	28,8	3,3	2	0,05	2,84
SiWa Neubildung		L/(m²*d)	1									
Fracht je m²		µg/d		**25**	**25**	**13**	**12**	**68**	**3**	**6**	**8**	**7**
Sand/Kies												
Dicke		m	5,3									
TOC			0,1%									
Rd (TOC= 0,1%)	von			1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	2,8	4,7	1,0	2,1
	bis						1,3	3,7	11,0	19,0	1,9	5,5
Fracht in GW je m²	von	µg/d		24,8	24,8	12,5	11,9	68,3	1,0	1,2	8,3	3,5
	bis	µg/d					9,2	18,5	0,3	0,3	4,4	1,3
Q GW Einmischzone		m³/(m*d)	0,2									
Fließstrecke		m	80									
Konz. GW berechnet	von	µg/L		9,9	9,9	5,0	4,8	27,3	0,4	0,5	3,3	1,4
	bis	µg/L					3,7	7,4	0,1	0,1	1,8	0,5
Konz. GW gemessen		µg/L		0,74	1,2	1,9	0,72	3,97	0,01	0,059	0,011	0,022

Tabelle 22 Exemplarische Sickerwasserprognose (Berechnung aus Bodeneluaten)

				PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFHxS	PFOS
Oberboden												
Dicke		m	0,3									
TOC			2%									
Rd (TOC= 1%)	von			1,0	1,0	1,0	1,0	3,7	18,1	32,5	1,0	17,2
	bis			1,9	1,9	3,7	5,5	6,4	51,0	95,5	3,7	58,6
Rd (TOC= 2%)	von			1,0	1,0	1,0	1,0	6,4	35,2	64,0	1,0	33,4
	bis			2,8	2,8	6,4	10,0	11,8	101,0	190,0	6,4	116,2
Kd (TOC= 1%)	von			0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	1,9	3,5	0,0	1,8
	bis			0,1	0,1	0,3	0,5	0,6	5,6	10,5	0,3	6,4
Kd (TOC= 2%)	von			0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	3,8	7,0	0,0	3,6
	bis			0,2	0,2	0,6	1,0	1,2	11,1	21,0	0,6	12,8
Gehalt gemessen		µg/kg				**7,6**	12	**82**	31	**117**		**95**
	<BG	µg/kg		**5**	5						**5**	
SiWa berechnet	von	µg/L				**3420**	5400	**137**	8	**17**		**26**
	bis	µg/L		**25**	**25**	**13**	**12**	**68**	**3**	**6**	**8**	**7**
Eluat 2:1 gemessen		µg/L		1,33	2,75	3,6	5,3	28,8	3,3	2	0,05	2,84
SiWa Neubildung		L/(m²*d)	1									
Fracht je m²		µg/d		**1,33**	**2,75**	**3,60**	**5,30**	**28,80**	**3,30**	**2,00**	**0,05**	**2,84**
Sand/Kies												
Dicke		m	5,3									
TOC			0,10%									
Rd (TOC= 0,1%)	von			1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	2,8	4,7	1,0	2,1
	bis						1,3	3,7	11,0	19,0	1,9	5,5
Fracht in GW je m²	von	µg/d		1,3	2,7	3,6	5,2	28,8	1,2	0,4	0,1	1,4
	bis	µg/d					4,1	7,8	0,3	0,1	0,0	0,5
Q GW Einmischzone		m³/(m*d)	0,2									
Fließstrecke		m	80									
Konz. GW berechnet	von	µg/L		0,5	1,1	1,4	2,1	11,5	0,5	0,2	0,02	0,5
	bis	µg/L					1,6	3,1	0,1	0,04	0,01	0,2
Konz. GW gemessen		µg/L		0,74	1,2	1,9	0,72	3,97	0,01	0,059	0,011	0,022

Aus den Berechnungen ließen sich folgende Ergebnisse ableiten:

- Die aus den K_D-Werten aus Bodengehalten errechneten Sickerwasserkonzentrationen höhere Werte als im Grundwasser gemessen wurden.

- Eine größere Annäherung zwischen errechneten Sickerwasserkonzentrationen und den gemessenen Grundwasserkonzentrationen zeigte sich bei der Verwendung der Eluatkonzentrationen in der Einmischberechnung.

- Es gibt Hinweise auf eine schwache Retardation der kleineren PFC-Moleküle.

- Die kleineren PFC-Moleküle wären unter Berücksichtigung der Eluate rechnerisch innerhalb eines Zeitraumes von maximal drei Jahren vollständig aus dem Oberboden ausgetragen. Dieses deutet auf einen maßgebenden Einfluss der Precursor bei der Bildung von kleineren PFC-Molekülen hin.

9 Vorschläge für weiteren Forschungsbedarf

Aus den zwischenzeitlichen Beobachtungen und Erkenntnissen ergibt sich ein weiterer, über die bisher konzipierten Versuche hinausgehender Forschungsbedarf, der nachfolgend kurz skizziert wird.

Der Transport der PFC wird fast alleine von den Sorptionseigenschaften der PFC bestimmt. Darüber hinaus wird die Masse der beobachtbaren (analysierbaren) PFC häufig durch die Nachlieferung aus dem Abbau der Precursor verändert, was konkrete Untersuchungen von belasteten Standorten und signifikante Aussagen zu Prozessen hinsichtlich der Retardation und Verfrachtung erheblich erschwert.

Für die Sickerwasserprognose und die Prognose des Schadstofftransports im Grundwasser ist die Kenntnis der Sorptionskoeffizienten wesentlich.

Die durchgeführten Sorptionsversuche hatten einen orientierenden Charakter und wurden an einer vergleichsweise geringen Anzahl von Proben durchgeführt. Die Ergebnisse sind mit einer größeren Anzahl von Versuchen zu verifizieren.

Die Versuche und Analysen der Stufe 2 erfolgten in zwei Versuchsreihen in einem Abstand von einer Woche. Die erste Versuchsreihe war auswertbar, die zweite Versuchsreihe nicht. Deshalb wurde eine systematische Versuchsdesign-Einfluss-Analyse durchgeführt, um Störeinflüsse zukünftig möglichst ausschließen zu können und Vorschläge für zukünftige Versuchsdurchführungen erarbeitet. Es wird vorgeschlagen die zweite Versuchsreihe mit den erarbeiteten Vorschlägen zu wiederholen.

Auswertbar waren die Sorptionsversuche des mit organischer Substanz verarmten Kies-Sands aus dem Aquifer. Nach der Auswertung der Ergebnisse ist es möglich, dass ein Teil oder sogar der gesamte K_D-Wert durch eine Sorption auf mineralischen Oberflächen von zum Beispiel Eisenhydroxidbelägen, Calcit, evtl. Glimmern und Feldspäten (in Kiesen granitischen Ursprungs) resultiert. Ein Argument für diese These sind die sehr ähnlichen K_D-Werte bei den zwei Versuchsansätzen mit unterschiedlich hohem Organikanteil. Im Falle, dass die Sorption mineralisch bedingt sein sollte, sind Sorptionen auch bei Korngrößen >2 mm, das heißt für die Grobfraktion anzunehmen.

Es wird vorgeschlagen, den Organikanteil von Sandproben aus dem sandig-kiesigen Aquifermaterial zu entfernen, das Material mineralogisch zu untersuchen Sorptionsversuche durchzuführen.

Noch ungeklärt ist das Verhalten der sorbierten PFC. In der Literatur gibt es Hinweise darauf, dass einmal sorbierte PFC stärker zurückgehalten werden, als nach dem K_D zu vermuten wäre. Dem steht jedoch die Beobachtung gegenüber, dass in den Bodeneluaten belasteter Proben Dodekansäuren zu finden sind, bei denen eine vollständige Adsorption angenommen wird. Zur Klärung können an ausgewählten Bodenproben kaskadierend Säueneluate durchzuführen. Das Eluat wird konserviert zurückgestellt. Die abnehmenden Bodengehalte und Eluatkonzentrationen (hochgerechnet als gelöster Anteil je kg Boden) werden in einem Graph aufgetragen und wie die Sorptionsversuche ausgewertet. Nachdem die Bodengehalte unter der Bestimmungsgrenze oder nahe dieser liegen, erfolgt eine Resorption mit dem zurückgestellten Eluat. Die PFC aus diesem lagern bzw. sorbieren am Boden und die Konzentration im Eluat nimmt ab. Durch den Vergleich der Ab- und Aufreicherung kann festgestellt werden, ob eine Hysterese existiert.

In der Natur unterscheidet sich das „Boden zu Wasser-Verhältnis“ deutlich zu den Laborexperimenten. In der Natur wird eine große Menge des kontaminierten Bodens von einer vergleichsweise geringen Menge Wasser (versickernder Niederschlag) eluiert.

Die Frage, ob bei Kenntnis des f_{OC}-Gehaltes und der Konzentration der PFC im Boden die Elution auch tatsächlich prognostiziert werden kann, kann daher noch nicht abschließend beantwortet werden. Zurzeit lassen sich hierfür folgende Fragestellungen ableiten, deren Beantwortung zu einem besseren Verständnis (der Prognose) der PFC-Verfrachtung in das Grundwasser beitragen können, u.a.:

- Ergeben sich durch veränderte Versuchsbedingungen höhere Sorptionskoeffizienten?
- Können polare Eisen- und Aluminiumhydroxid- oder Carbonatbeläge auf den Bodenkornoberflächen die Sorption kleinerer PFC-Moleküle beeinflussen?
- Lassen sich aus in Säuleneluaten oder Rühreluaten ermittelten PFC-Konzentrationen sowie dem f_{OC} eher die Konzentrationen bodengebundener PFC ableiten?
- Lässt sich eine Hysterese auch bei kleineren PFC-Molekülen bei der Sorption an standortspezifische Böden feststellen?

Im oberen Bodenbereich der mit PFC-haltigem Kompost verunreinigten Ackerflächen wurden Precursor nachgewiesen. Zur Überprüfung, ob aus dem Boden im Laufe der Zeit aus den Precursor weitere Perfluorcarbon- und –sulfonsäuren freigesetzt werden, wurde ein erster einfacher Versuch durchgeführt. Bei dem Versuch war eine Bildung von perfluorierten PFC erkennbar. Die Ergebnisse lassen jedoch keine gesicherte Prognose von PFAS-Bildungsraten aus dem Abbau von Precursor zu. Weitere Säulenversuche mit einfacheren Systemen (nicht-kontaminierter Boden, welcher kontrolliert mit ausgewählten Verbindungen in handhabbaren Konzentrationen aufdotiert wird) können einen wesentlichen Erkenntniszugewinn liefern.

Als zweiter Versuchsansatz kann der Säulenversuch modifiziert und in einem vorgeschalteten Schritt, z. B. mit der Infinite-Sink-Technik, die mobilen Verbindungen entfernt werden. Danach erfolgt der Einbau in die Bodensäule und der Säulenversuch startet. In der Säule befinden sich dann ausschließlich Precursor und langkettige, nicht mobile Substanzen. Der Vorteil der Säule gegenüber Batchversuchen wäre das geschlossene System, mit dem ein Austrag der Fluortelomer-Alkohole vermieden wird. Der modifizierte Versuch kann auch in Kurzsäulen erfolgen.

Darüber hinaus können mit Säulen- oder besser Batchversuchen noch eine Reihe von wichtigen Fragen beantwortet werden:

- Kann der Precursor-Abbau durch Zugabe von Nährsalzen (u.a. auch Dünger) beschleunigt werden?
- Wirkt sich die Zugabe von Bakterien, die nachweislich FTOH abbauen können, beschleunigend auf die Freisetzung der Perfluorcarbon- und –sulfonsäuren aus?
- Werden sämtliche vorhandenen Precursor zu Perfluorcarbon- und –sulfonsäuren abgebaut oder verbleiben irreversibel gebundene Reste?
- Wie ist die Kinetik der Metaboliten (Bildung, Abbau)? Wie stark ist deren Sorption? Werden Abbaumetabolite gebildet und in das Grundwasser verfrachtet, die nicht als TOP fassbar sind?

Erforderlich ist dafür eine umfangreiche Analytik.

Insgesamt wäre es die mit den in diesem Kapitel skizzierten Versuchsansätze möglich, ein verbessertes Verständnis des Transports der PFC im Boden und Grundwasser sowie ein verbessertes Verständnis der

Neubildung der Perfluorcarbon- und –sulfonsäuren aus den Precursor zu erhalten. Dies scheint vor dem Hintergrund einer zuverlässigen (aktuellen und künftigen) Gefährdungsabschätzung und eines zielgerechten Einsatzes der begrenzten finanziellen Mittel für zukünftige Sanierungen dringend geboten.

Dr. rer. nat. Michael Reinhard

Dr. rer. nat. Thomas Held

ANHANG 1: LITERATUR

[1] LABO (Hrg.) (2016): Boden- und Grundwasserkontaminationen mit PFC bei altlastverdächtigen Flächen und nach Löschmitteleinsätzen - Arbeitshilfe zur flächendeckenden Erfassung, standortbezogenen historischen Erkundung und zur Orientierenden Untersuchung (Projektstufe 1). www.laenderfinanzierungsprogramm.de/cms/WaBoAb_prod/WaBoAb/Vorhaben/LABO/B_4.14/index.jsp

[2] KEMI (Swedish Chemicals Agency) (2015): Occurrence and use of highly fluorinated substances and alternatives. Report from a government assignment Report 7/15, ISSN 0284-1185. Article number: 361 164.

[3] NRW (2011): Verbreitung von PFT in der Umwelt: Ursachen – Untersuchungsstrategie – Ergebnisse – Maßnahmen. LANUV-Fachbericht 34. Hrgb.: Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz, Recklinghausen.

[4] Verordnung 850/2004/EG („POP"-Verordnung), geändert duch EU-Verordnung 757/2010 (24.08.2010).

[5] ECHA (European Chemicals Agency) (20015): Committee for Risk Assessment (RAC), Committee for Socio-economic Analysis (SEAC) - Background document to the Opinion on the Annex XV dossier proposing restrictions on Perfluorooctanoic acid (PFOA), PFOA salts and PFOA-related substances. 4 December 2015.

[6] Valentin, I.. (2015): Fallbeispiele Feuerwachen. PFC in Boden und Grundwasser: Erfassung, Erkundung und Sanierung. BEW, Duisburg, 22.02.2015 (Vortrag).

[7] Eschauzier, C., Knepper, T.P. (2012): New and old sources of PFAA: Characterization and biodegradation of two side-chain fluorinated acryl co-polymers. Hochschule Fresenius: University of Applied Sciences.

[8] Pelley, J. (2004): Canada moves to eliminate PFOS stain repellents. Environ. Sci. Technol. 38, 452A.

[9] D'Agostino, L.A., Mabury, S.A. (2015): Identification of novel fluorinated surfactants in aqueous film forming foams and commercial surfactant concentrates. Environ. Sci. Technol. 48, 121–129.

[10] Ruan, T., Lin, Y., Wang, T., Jiang, G., Wang, N. (2015): Methodology for studying biotransformation of polyfluoroalkyl Precursor in the environment, TrAC Trends in Analytical Chemistry 67, 167-178.

[11] Lange, F.T. (2014): AOF – ein neuer Gruppenparameter für Organofluorverbindungen im Wasserkreislauf. In: TZW: DVGW Technologiezentrum Wasser: Handlungsstrategien bei sich ändernden Rahmenbedingung, E&B Verlag, Karlsruhe, 47-59.

[12] Yeung, L.W.Y., De Silva, A.O., Loi. E.I.H., Marvin, C.H., Taniyasu, S., Yamashita, N., Mabury, S.A., Muir, D.C.G., Lam, P.K.S. (2013): Perfluoroalkyl substances and extractable organic fluorine in surface sediments and cores from Lake Ontario. Environment International 59, 389–397.

[13] Houtz, E.F., Higgins, C.P., Field, J.A., Sedlak, D.l. (2013): Persistence of perfluoroalkyl acid Precursor in AFFF-impacted groundwater and soil. Environ. Sci. Technol. 47, 8187−8195.

[14] SERDP and ESTCP Webinar Series (2016) Per- and Polyfluoralkyl substances (PFASs): Analytical and characterization frontiers. 28.01.2016.

[15] Eichelmann, C. (2015): Modellvorhaben – Eingnungsprüfung von Sanierungsvrfahren mit PFC-verunreinigtem Grundwasser. Seminar „PFC-Schadensfälle – Fachliche Grundlagen und Einzelfallbearbeitungen. Fortbildungsverbund Boden und Altlasten, Baden-Württemberg, 29.10.2015, Ludwigsburg.

[16] Azzolini, D.C. (2014): Desorptive behavior of fluoralkyl acids and perfluoralkyl acids Precursor fron aqueous film-forming foam impacted soils and aquifer materials Colorado School of Mines, MSc-Thesis.

[17] Lee, H., Tevlin, A.G., Mabury, S.A., Mabury, S.A. (2014): Fate of polyfluoroalkyl phosphate diesters and their metabolites in biosolids-applied soil: Biodegradation and plant uptake in greenhouse and field experiments. Environ. Sci. Technol. 48, 340–349.

[18] Ye, F., Tokumara, M., Islam, M.S., Zushi, Y., Oh, J., Masaunga, S. (2014): Spatial distribution and importance of potential perfluoralkyl acid Precursor in urban rivers and sewage plant effluent – Case study of Tama River, Japan. Water Research 67, 77 – 85.

[19] Benskin,J.P., Sedlak,M., Grace,R., Woudneh,M.B., North, K., Connor,M.S., Dunlavey, E., Ervin, J. (2013): Are perfluoroalkyl acid (PFAA) Precursor an important contributor to PFAA concentrations in San Francisco Estuary? Occurrence of PFAAs and PFAA-Precursor in sediment and effluent. Poster. www.sfei.org/sites/default/files/events/Item_5_PFCs_in_SFB_Poster.pdf.

[20] Dasu, K., Lee, L.S., Turco, R.F., Nies, L.F. (2013): Aerobic biodegradation of 8:2 fluorotelomer stearate monoester and 8:2 fluorotelomer citrate triester in forest soil. Chemosphere 91, 399-405.

[21] Dasu, K., Liu, J., Lee, L.s. (2012): Aerobic soil biodegradation of 8:2 fluorotelomer stearate monoester. Environ. Sci. Technol. 2012, 46, 3831−3836

[22] Benskin, J.P., Ikonomou, M.G., Gobas, F.A., Begley, T.H., Woudneh,M.B., Cosgrove, J.R. (2013): Biodegradation of N‑ethyl perfluorooctane sulfonamido ethanol (EtFOSE) and EtFOSE- based phosphate diester (SAmPAP diester) in marine sediments. Environ. Sci. Technol 47, 1381-1389.

[23] Royer, L.A., Lee, L.S., Russell, M.H., Nies, L.F., Turco, R.F. (2015): Microbial transformation of 8:2 fluorotelomer acrylate and methacrylate in aerobic soils. Chemosphere 129, 54–61

[24] Kim, M.H. (2012): Factors affecting biodefluorination of fluortelomer alcohols (FTOHs): Degradative microorganisms, transformation metabolites and pathways, and effects of co-substrates. PhD-Thesis, Texas A&M University, http://oaktrust.library.tamu.edu/bitstream/handle/1969.1/148234/KIM-DISSERTATION-2012.pdf.

[25] Liu, J., Wang, N., Buck, R.C., Wolstenholme, B.W., Folsom, P.W., Sulecki, L.M., Bellin, C.A. (2010): Aerobic biodegradation of [^{14}C] 6:2 fluorotelomer alcohol in a flow-through soil incubation system. Chemosphere 80, 716–723.

[26] Wang; N., Szostek, B., Buck, R.C., Folsom, P.W., Sulecki, L.M., Capka, V., Berti, W.R., Gannon, J.T. (2005a): Fluorotelomer alcohol biodegradations - Direct evidence that perfluorinated carbon chains breakdown. Environ. Sci. Technol. 39, 7516–7528.

[27] Wang, N., Buck, R.C., Szostek, B., Sulecki, L.M., Wolstenholme, B.W. (2012): 5:3 Polyfluorinated acid aerobic biotransformation in activated sludge via novel “one-carbon removal pathways”. Chemosphere 87(5), 527–534.

[28] Wang, N., Szostek, B., Buck, R.C., Folsom, P.W., Sulecki, L.M, Gannon, J.T. (2009): 8-2 Flourotelomer alcohol aerobic soil degradation: pathways, metabolites, and metabolite yields. Chemosphere 75(8), 1089-1096.

[29] Wang, N., Szostek, B., Folsom, P.W., Sulecki, L.M., Capka, V., Buck, R.C., Berti, W.R., Gannon, J.T. (2005b): Aerobic biotransformation of $_{14}$C-labeled 8-2 telomer B alcohol by activated sludge from a domestic sewage treatment plant. Environ Sci Technol 39, 531-538.

[30] Wang, N., Liu, J. Buck, R.C., Korzeniowski, S.H., Wolstenholme, B.W., Folsom, P.W., Sulecki, L.M. (2011). 6:2 Fluorotelomer sulfonate aerobic biotransformation in activated sludge of waste water treatment plants Chemosphere 82, 853-858.

[31] Wang, N., Szostek, B., Buck, R.C., Folsom, P.W., Sulecki, L.M., Capka, V., Berti, W.R., Gannon, J.T. (2005a): Fluorotelomer alcohol biodegradation-direct evidence that perfluorinated carbon chains breakdown. Environ.Sci Technol. 39, 7516-7528.

[32] Wang, N., Szostek, B., Buck, R.C., Folsom, P.W., Sulecki, L.M., Gannon, J.T. (2009): 8-2 fluorotelomer alcohol aerobic soil biodegradation: pathways, metabolites, and metabolite yields. Chemosphere 75, 1089-1096.

[33] Liu, J., Mejia Avendano, S. (2013): Microbial degradation of polyfluoroalkyl chemicals in the environment: A review. Environ Int. 61, 98-114.

[34] Zhang, S., Szostek, B., McCausland, P.K., Wolstenholme, B.W., Lu, X., Wang, N., Buck, R.C. (2013): 6:2 and 8:2 fluorotelomer alcohol anaerobic biotransformation in digester sludge from a WWTP under methanogenic conditions. Environ Sci Technol 47, 4227-4235.

[35] Rhoads, K.R., Janssen, E.M., Luthy, R.G., Criddle, C.S. (2008): Aerobic biotransformation and fate of n-ethyl perfluorooctane sulfonamidoethanol (N-EtFOSE) in activated sludge. Environ. Sci. Technol. 42, 2873–2878

[36] Frömel, T., Gremmel, C, Dimzon, I.K., Weil, H., Knepper, T.P., de Voogt, P. (2015): Investigations on the presence and behavior of Precursor to perfluoralkyl substances in the environment as a preparation of regulatory measures. UBA-FB 00, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.

[37] Frömel, T., Knepper, T.P. (2010): Fluorotelomer ethoxylates: Sources of highly fluorinated environmental contaminants part I: Biotransformation. Chemosphere 80, 1387–1392.

[38] Nielsen, C.J. (2014): Potential PFOA Precursor - Literature study and theoretical assessment of abiotic degradation pathways leading to PFOA. CTCC, Department of Chemistry, University of Oslo, M-231/2014, http://www.miljodirektoratet.no/no/Publikasjoner/2014/September- 2014/Potential-PFOA-Precursor/.

[39] Lee, H., D'Eon, J., Mabury, S.A. (2010): Biodegradation of polyfluoroalkyl phosphates as a source of perfluorinated acids to the environment. Environ Sci Technol 44, 3305-3310.

[40] Dinglasan, M.J., Ye, Y., Edwards, E.A., Mabury, S.A., (2004): Fluorotelomer alcohol biodegradation yields poly- and perfluorinated acids. Environ.Sci Technol. 38, 2857-2864.

[41] Harding-Marjanovic, K.C, Houtz, E.F., Yi, S., Field, J.A., Sedlak, D.L., Alvarez-Cohen, L. (2015): Aerobic biotransformation of fluorotelomer thioether amido sulfonate (Lodyne) in AFFF-amended microcosms. Environ. Sci. Technol. 49, 7666−7674.

[42] Schenkel, Ch. (2018): Schichtaufbau und Verteilung der organischen Kohlenstoffgehalte in quartären Sedimenten (bis 65 m Tiefe) im Hinblick auf Retardationspotentiale organischer Schadstoffe im Bereich Ottersdorf und Steinbach/ Baden-Baden. Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Institut für Angewandte Geowissenschaften.

[43] Houtz, E. F., Sedlak, D. L. (2012): Oxidative conversion as a means of detecting Precursor to perfluoroalkyl acids in urban runoff. 46, 9342-9349.

[44] Higgins, C.P., Luthy, R.G. (2006): Sorption of perfluorinated surfactants on sediments. Environ. Sci. Technol. 2006, 40, 7251-7256.

[45] OECD/OCDE Methode 106 (2000): OECD Guideline for the Testing of Chemicals: Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method (Adopted 21st January 2000).

[46] Verordnung - EG - Nr. 440/2008 der Kommission vom 30. Mai 2008 zur Festlegung von Prüfmethoden gemäß der Verordnung - EG - Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe - REACH (ABl. EU Nr. L 142, S. 1), zuletzt geändert am 08.12.2010 (ABl. EU Nr. L 324 S. 13).

[47] NRW (2011): Verbreitung von PFT in der Umwelt: Ursachen – Untersuchungsstrategie – Ergebnisse – Maßnahmen. LANUV-Fachbericht 34. Hrgb.: Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz, Recklinghausen.

[48] Gellrich, V. (2014): Sorption und Verbreitung per- und polyfluorierter Chemikalien (PFAS) in Wasser und Boden. Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen.

[49] Stahl, T. Riebe, R.A., Falk, S., Failing, K., Brunn, H. (2013): Long-term lysimeter experiment to investigate the leaching of perluoralkyl substantces (PFASs) and the carry-over from soil to plants: results of a pilot study. J. Agric. Food Chem. 61, 1784-1793.

[50] Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz, „Umweltrelevanz von PFT aus Sicht des Boden-, Oberflächengewässer- und Grundwasserschutzes," Bodenschutz - Alex-Informationsblatt 29, 07 2013.

[51] Franz Environmental Inc. (2012) Modelling Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) Fate and Transport from Soil to Groundwater. Health Canada, Contaminated Sites Division, Ottawa.

[52] Longstaffe, J.G., Courtier-Murias, D., Soong, R., Simpson, M.J., Maas, W.E., Fey, M., et al. (2012): In-situ molecular-level elucidation of organofluorine binding sites in a whole peat soil. Environ. Sci. Technol. 46, 10508-10513.

[53] Tang, C.Y., Shiang, Fu. Q., Gao, D., Criddle, C.S., Leckie, J.O. (2010): Effect of solution chemistry on the adsorption of perfluorooctane sulfonate onto mineral surfaces. Water Res. 44, 2654-2662.

[54] Johnson, R.L., Anschutz, A.J., Smolen,J.M., Simcik, M.F., Penn, R.L. (2007): The desorption of perfluorooctane sulfonate onto sand, clay, and iron oxide surfaces. J. Chem. Eng. Data 2007, 52, 1165-1170

[55] Liu, J., Lee, L.S. (2007): Effect of fluorotelomer alcohol chain length on aqueous solubility and sorption by soils. Environ. Sci. Technol. 41, 5357-5362.

[56] Guelfo, J.L., Higgins, C.P. (2013): Subsurface transport potential of perfluoroalkyl acids at Aqueous Film-Forming Foam (AFFF)-impacted sites. Environ. Sci. Technol. 47, 4164−4171.

[57] Delle Site, A. (2001): Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent / Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review. J. Phys. Chem. Ref. Data, 30, 187-439.

[58] Ahrens, L., Yamashita, N., Yeung, L. W. Y., Taniyasu, S., Horii, Y., Lam, P. K. S., Ebinghaus, R. (2009): Partitioning behavior of per- and polyfluoroalkyl compounds between pore water and sediment in two sediment cores from Tokyo Bay. Japan. Environ. Sci. Technol., 43, 6969–6975.

[59] Rayne, S., Forest, K. (2009): Perfluoroalkyl sulfonic and carboxylic acids: A critical review of physicochemical properties, levels and patterns in waters and wastewaters, and treatment methods. J. Environ Sci Health A, 44, 1145–1199.

[60] Bayerisches Landesamt für Umwelt (2012): Medienübergreifende Umweltanalytik persistenter Perfluortenside und Bestimmung (semi)flüchtiger Vorläuferverbindungen: PFC in der Umwelt.

[61] Söhlmann, R. (2014): Brandschadensfall Herbertingen/Ertingen. PFC-Schadensfälle – Fachliche Grundlagen und Einzelfallbearbeitung, Workshop, Heidelberg, 04.06.2014.

[62] ARCADIS Deutschland GmbH (2015): Untersuchungsdaten aus verschiedenen vertraulichen Projekten.

[63] Armbruster, V (2002): Grundwasserneubildung in Baden-Württemberg. Freiburger Schriften zur Hydrogeologie, Bd. 17. Inst. F. Hydrogeologie, Universität Freiburg.

[64] Buck, R.C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J.M., Cousins, I.T., de Voogt, P., Jensen, A.A., Kannan, K., Mabury, S.A., van Leeuwen, S.P.(2011): Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. Integr. Environ. Assess. Manag. 7(4), 513 - 541.

[65] 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.

[66] Lange, F.T. (2014): Stand der PFC-Analysentechnik: Einzelstoffanalytik und Entwicklung/ Normung des Gruppenparameters AOF. PFC-Schadensfälle – Fachliche Grundlagen und Einzelfallbearbeitung, Workshop, Heidelberg, 04.06.2014.

[67] Arcadis Deutschland GmbH (2015): PFC (per- und polyfluorierte Chemikalien) Rastatt: Vorgezogene Sanierungsbetrachtungen - Stand ausgewertete Daten 11.09.2015 (Bericht, 30.09.2015).

[68] Hölting, B., Coldewey, W. G. (2013): Hydrogeologie - Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie, Springer-Verlag.

[69] Regierungspräsidium Freiburg, Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau (Hrsg.) (2013): Bodenkundliche Grundflächen. – Bodenkarte von Baden-Württemberg 1:50.000, blattschnittfreie Geodaten der Integrierten geowissenschaftlichen Landesaufnahme (GeoLa). http://www.lgrb.uni-freiburg.de/lgrb/Produkte/geodaten/geola_daten

[70] Bantz, I., Klumbies, M., Schellartz, G., Valentin, I. (2011): PFC-Belastung nach einem Brandfall - Risikoabschätzung und Maßnahmen. Per- und polyfluorierte Verbindungen und kein Ende. Fachtagung, 24 - 25. Mai 2011, München, Bayrischen Landesumweltamt.

[71] Held, T, Reinhard, M. (2016): Analysierte PFAS – die Spitze des Eisbergs? altlasten spektrum, 2016, 5, 173-186.

[72] Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (Oktober 2017): Recherche fluorhaltiger Einsatzstoffe in der Papierindustrie. https://rp.baden-wuerttemberg.de/rpk/Abt5/Ref541/PFC/Seiten/Forschungsvorhaben_Untersuchungen.aspx (abgerufen 31.10.2018)

[73] Chen, H., Reinhard, H., Nguyen, V.T., Yew-Hoong Gin, K. (2016): Reversible and irreversible sorption of perfluorinated compounds (PFCs) by sediments of an urban reservoir. Chemosphere 144, 1747-1753

ANHANG 2: SORPTIONSVERSUCHE VERSUCHSDESIGN-EINFLUSS-ANALYSE

Die Konzentrationen der Batchansätze von zwei Bodenproben (Sand mit 0,833 % TOC und Schluff mit 1,587 % TOC) zeigten teilweise höhere Konzentrationen als die Ausgangslösungen und waren somit nicht auswertbar. Auch fiel auf, dass die Blank-Proben, bei denen unbelastetes Wasser verwendet wurde, geringe PFC-Konzentrationen aufwiesen. Die genannten Punkte wurden zum Anlass genommen, eine Versuchsdesign-Einfluss-Analyse durchzuführen.

Für die Analyse wurden zunächst mögliche Einflussfaktoren eruiert, die zur Folge haben könnten, dass die Ergebnisse der Batchansätze verfälscht werden. Die einzelnen Faktoren wurden von den Projektbeteiligten TZW, BGD Ecosax und Arcadis für die durchgeführten Versuche auf Relevanz geprüft und am 08.02.2018 gemeinsam diskutiert. Zunächst wurde hinterfragt, ob es Änderungen beim Personal oder in den Abläufen gab. Sowohl bei BGD Ecosax als auch beim TZW hat das gleiche Personal die Versuche bzw. Analysen durchgeführt. Es gab auch keine Änderungen in den Abläufen. Die Ergebnisse der weiteren Prüfungen und Diskussionen sind nachfolgend detailliert zusammengefasst:

1) **Mögliche Verunreinigung der Proben- oder Laborgefäße?**

   Mögliche Einflüsse:
   Fall a) Ein erster Versuchsansatz wurde wiederholt, weil hier versehentlich um den Faktor 1000 zu hohe Ausgangskonzentrationen eingestellt worden waren. Die Ansätze wurden verworfen. Es stellte sich nun die Frage, ob an den Gefäßwandungen Restbelastungen verblieben sein könnten, die dann die Werte verfälscht haben.

   Fall b) Die Batchversuche und Analysen erfolgten in zwei Versuchsreihen in einem Abstand von einer Woche. In der ersten Versuchsrunde waren die Blanks und die zwei Sande mit den niedrigen TOC-Gehalten, in der zweiten Versuchsrunde die zwei Schluffe mit den höheren TOC-Gehalten enthalten. Hätten auch hier Stoff-Verschleppungen über wiederverwendete Gefäße auftreten können?
   Bewertung der Einflüsse:
   Einfluss unwahrscheinlich:
   Fall a) Der Einfluss hätte auch die erste Versuchsreihe und die Blank-Proben betreffen müssen.

   Fall b) Es wäre für diesen Fall eine andere Ausprägung der Konzentrationsverteilung zu erwarten gewesen. Die Größenordnung der Konzentrationen ist insgesamt stimmig. Dass der Effekt einer Verschleppung nur bei zwei Versuchsansätzen in den jeweils zwei am höchsten konzentrierten Ansätzen auftritt, weil hier querkontaminierte Gefäße verwendet worden sind, ist unwahrscheinlich.

   Diskussion:
   Der Punkt möglicher Querkontaminationen über Gefäßwände wurde weiter diskutiert. Dabei stellt es sich so dar, dass die vom TZW bereitgestellten Gefäße für den Probentransport und die von BGD für die Batchversuche verwendeten Gefäße jeweils gebrauchte Gefäße waren und dies auch so üblich ist.

   Die Reinigung bei BGD Ecosax erfolgt durch eine Vorreinigung mit phosphatfreien Tensiden in einer Geschirrspülmaschine, anschließend eine Reinigung mit reinem Methanol, das wieder verworfen wird, ein Aufheizen auf 105 °C über zwei Stunden und abschließend eine weitere Reinigung

wieder in der Geschirrspülmaschine. Das TZW reinigt seine Gefäße in der gleichen Art jedoch mit einer Pyrolyse der Gefäße bei rund 500 °C.

Ergebnis der Diskussion:
Obwohl der Einfluss von Verschleppungen über Gefäßwandungen als unwahrscheinlich angesehen wird, kann der Effekt wegen fehlender Vergleichsmessungen nicht vollkommen ausgeschlossen werden. Zukünftige Versuchsdesigns sollten so ausgerichtet sein, dass der Effekt messtechnisch überwacht werden kann oder (theoretisch) neue Gefäße verwendet werden. Dies wäre aber mit entsprechenden Kosten verbunden. Bei der Verwendung neuer Gefäße werden diese standardmäßig ebenso gereinigt wie gebrauchte. Aus der praktischen Erfahrung des TZW gibt es keine Hinweise, dass es bei der Kombination aus Reinigung und Pyrolyse zu Verschleppungen kommt, obwohl beim TZW überwiegend Roh- und Trinkwässer mit sehr niedrigen Bestimmungsgrenzen (1 ng/L und darunter) analysiert werden.

2) Einfluss der Stammlösung?

Mögliche Einflüsse:
Fall a) Wechselnde Konzentrationen werden durch verschiedene angesetzte Stammlösungen hervorgerufen.

Fall b) Die Stammlösungen verändern sich während der Lagerung, wenn zum Beispiel ein Lösungsmittel verwendet wird, das sich verflüchtigt und somit die Konzentration in der Lösung steigt.

Fall c) Das Einstellen der Ausgangslösung erfolgte ohne Verdünnungsschritt durch Zugabe der Stammlösung in Wasser mit Pipetten. Bei Abweichungen der Zugabemenge könnte sich in der Ausgangslösung eine abweichende Konzentration ergeben.

Bewertung der Einflüsse:

Einfluss auszuschließen:
Fall a) Es wurden einmalig zwei Stammlösungen (je 5 mg/L) mit den zwei unterschiedlichen Zusammensetzungen hergestellt und diese in einem Kühlschrank aufbewahrt. Aus den Stammlösungen wurden dann die Ausgangslösungen für die Batch-Versuche hergestellt. Auch Verschleppungen über die Pipetten können ausgeschlossen werden, denn es wurde immer die gleiche Lösung verwendet. Auch hätte sich eine Querkontamination über Pipetten o.ä. bei allen vier Versuchsansätzen zeigen müssen. Das ist aber nicht der Fall.

Fall b) Es wurde Wasser als Lösungsmittel verwendet. Die Lagerung erfolgte geschlossen in einem Kühlschrank.

Einfluss nahezu auszuschließen:
Fall c) Die Pipetten werden zweimal jährlich überprüft. Die Genauigkeiten der Pipetten liegen in den zugelassenen Toleranzbereichen. Die letzte Überprüfung erfolgte im Oktober 2017. Für die

eingesetzten 5 - 50 µl Kolbenhubpipetten wurde eine Messunsicherheit bei 25 µl und bei 50 µl eingesetztem Volumen von +/- 0,12 µl bestimmt. Für die 1 - 5 ml Kolbenhubpipetten wurde eine Messunsicherheit von 0,002 - 0,004 ml bei einem Volumen von 1 ml (eingesetzt wurden 1,5 - 2,3 ml) ermittelt.

Diskussion:
Das Einstellen der Ausgangslösung ohne Verdünnungsschritt durch Zugabe der Stammlösung in Wasser mit Pipetten ist üblich. Rein theoretisch gäbe es aber die Möglichkeit eines Bedienfehlers der Pipette, der messtechnisch nicht erfasst werden kann.

Ergebnis der Diskussion:
Das Versuchsdesign sollte zukünftig so angepasst werden, dass aus der Stammlösung die Ausgangslösungen in einem größeren Gefäß angesetzt werden. Aus diesem Gefäß werden die einzelnen Versuchsansätze und der Blank-Ansatz mittels Einwaage beschickt. Dadurch würden gerätetechnische Effekte hinsichtlich Ansetzen und Weiterverwendung der Stammlösung ausgeblendet.
(Alternativ könnte vor jedem Probenansatz die Stammlösung gemessen werden, um eine Konzentrationsveränderung auszuschließen. Diese Vorgehensweise kontrolliert aber nicht alle Einflussfaktoren.)

3) Waren Verunreinigungen des eingesetzten Bodens mit PFC vorhanden?

Möglicher Einfluss:
Bei einer schon vorhandenen Verunreinigung des Bodens kann diese teilweise eluieren und so die Messungen verfälschen.

Bewertung des Einflusses:
Einfluss auszuschließen:
Der Boden wurde analysiert. Alle Werte lagen in der Originalsubstanz und im Eluat unter den Bestimmungsgrenzen. Außerdem hätten sich Vorbelastungen gleichmäßig bei allen Konzentrationsstufen zeigen müssen. Das ist aber nicht der Fall.

4) Gab es Verunreinigungen über die Probenvorbereitung?

Mögliche Einflüsse:
Fall a) Quer-Verunreinigung über den Luftpfad

Fall b) Querverunreinigung über Arbeitsgeräte

Fall c) Quer-Verunreinigung über Arbeitskleidung insbesondere Handschuhe

Bewertung der Einflüsse:
Fall a) Die Probenvorbereitung und die Versuche fanden zwar in einem Raum statt. Dieser ist jedoch strikt in die Arbeitsbereiche „Probenvorbereitung“ und „Versuche“ getrennt. Eine Übertragung

durch gasförmige Stoffe ist zwar im Spurenbereich möglich, aber nicht relevant. Außerdem hätten alle Versuchsansätze betroffen sein müssen. Das ist aber nicht der Fall. Die höchste PFC-Konzentrationen enthalten beide Stammlösungen mit einer Konzentration von jeweils 5 mg/L.

Fall b) In den Arbeitsbereichen werden getrennt voneinander andere Geräte verwendet, Querkontaminationen können so ausgeschlossen werden.

Fall c) Handschuhe werden regelmäßig gewechselt.

Diskussion:
Wenn auch nahezu auszuschließen, werden mögliche Einflüsse nicht messtechnisch erfasst.

5) Verunreinigung der für die Stammlösung eingesetzten Standardlösung mit Vorläufersubstanzen?

Möglicher Einfluss:
Wenn sich in der Stammlösung Vorläufersubstanzen befinden würden, könnten diese unter aeroben Bedingungen abgebaut werden und die Konzentrationen würden sich verändern.

Bewertung des möglichen Einflusses:
Einfluss nahezu auszuschließen:
Ein solcher Einfluss hätte gleichermaßen Auswirkung auf alle Versuchsansätze. Das ist aber nicht erkennbar.

Diskussion:
Nach den Erfahrungen des TZW gibt es keine Hinweise auf Vorläufersubstanzen in den kommerziell erhältlichen Standardlösungen. Zu beachten ist jedoch, dass die Lösungen nicht zu 100 % rein sind, sondern in kleinerem Maße Verunreinigungen enthalten. Diese sind auch in den Analysen der Versuche erkennbar.

Ergebnis der Diskussion:
Interessant wäre eine exemplarische Prüfung auf AOF.

6) Gibt es einen Einfluss durch Trübungen (Schwebstoffe) des Wassers aus den Batch-Versuchen?

Möglicher Einfluss:
PFC könnten sich in der Trübung (Schwebstoffe) anreichern. Sofern eine Entmischung stattfindet, kann bei höherer Trübung auch eine vermeintlich höhere Konzentration bestimmt werden.

Bewertung des möglichen Einflusses:
Einfluss nahezu auszuschließen:
Die Proben wurden bei BGD ECOSAX zentrifugiert. Auf eine Filtration wurde bewusst verzichtet, um keinen Verfälschungen durch Oberflächeneffekte zu erhalten. Die Blank-Proben wurden ebenfalls in die Zentrifugengefäße umgefüllt, um die gleichen Versuchsschritte zu simulieren. Das TZW hat nicht zentrifugiert oder filtriert. Das zentrifugierte Wasser war nach getrennter Beurteilung von TZW und BGD ECOSAX klar. Deshalb fand keine Trübungsmessung statt. Die dem TZW über-

sandte Probe wurde vor Entnahme der Teilmenge von 50 ml geschüttelt, das heißt homogenisiert. Insgesamt ist kein Einfluss der Trübung hinsichtlich der Erhöhung der Konzentrationen erkennbar.

Diskussion:
Die Trübung als Ursache kann nahezu ausgeschlossen werden. Bei anderen Versuchsansätzen könnte die Trübung allerdings relevant werden. Eine fehlende Dokumentation der Trübung könnte eine Auswertung hinsichtlich möglicher Einflüsse erschweren.

Ergebnis der Diskussion:
Es wäre weiter zu diskutieren, ob nicht Trübungsmessungen und die Dokumentation über die Art der Probenvorbereitung (Filtration oder Zentrifugation) bei allen Eluat- oder Batchansätzen bzw. Wasserproben verpflichtend eingeführt werden sollte. Damit könnten auch mögliche Oberflächeneffekte bei einem Einsatz von Filtern besser erkannt werden. Die Standard-Analysepreise würden bei einem solchen Vorgehen wahrscheinlich leicht erhöht werden.

7) Verunreinigungen des Analysengerätes?

Möglicher Einfluss:
Verunreinigungen im Analysegerät oder der verwendeten Gefäße würden höhere Messergebnisse zeigen.

Bewertung des möglichen Einflusses:
Einfluss auszuschließen:
Bei der Analyse wurde mit Blindwerten (PFC-freies Leitungswasser) und mit Standardlösungen („Kontrollproben“) geprüft, ob es Querkontaminationen gab. Dies war nicht der Fall.

Diskussion:
Mit isotopenmarkierten Standards wird die Wiederfindungsrate aller PFC im Analysegerät ermittelt und die gemessenen Werte mit dem entsprechenden Faktor korrigiert. Der Faktor lag bei allen Proben im normalen Bereich (> 70 %).

Ergebnis der Diskussion:
Wie auch bei der Trübungsmessung wäre hier zu diskutieren, ob bei der Standardanalyse Angaben zur Wiederfindungsrate und der verwendeten Kontrollstandards gemacht werden sollten. Dies wäre allerdings mit höheren Kosten verbunden.

8) Wurden Proben vertauscht?

Bewertung für durchgeführte Versuche:
Einfluss auszuschließen: Selbst bei anderen Zuordnungen der Analysen ergeben sich keine sinnvollen Ergebnisse.

Aus der Diskussion ergeben sich folgende Vorschläge zu Anpassung zukünftiger Versuchsdesigns für ähnliche Fragestellungen:

- Exemplarische „worst case“ – Prüfung als Sensitivitätstest, ob Querkontaminationen an Gefäßwänden relevant sein können. Neue Versuchsgefäße werden mit der höchsten Konzentration eines geplanten Versuchsansatzes beaufschlagt, wenige Tage bis eine Woche stehen gelassen und danach entsprechend der labortypischen Vorgehensweise gereinigt. Danach Befüllen mit unbelastetem Wasser, wenige Tage bis eine Woche stehen lassen und anschließende Analyse. (Anmerkung: Nach Erfahrungen laufen die Sorptions-/Desorptionsprozesse an Gefäßwandungen rasch ab.)

  (nachrangige Option: Vermeidung von Verschleppungen über Gefäßwandungen durch Verwendung neuer Laborgefäße (Der Preis einer 500 ml Enghalsschliffstopfenflasche (Glas) liegt bei ca. 16,50 € netto und der Preis eines 500 ml Schraubglases bei ca. 4,40 €)

- (nachrangige Option: Kontrolle von Verschleppungen durch Blank-Proben (mit unbelastetem Wasser) für alle Versuchssätze.)

  (nachrangige Option)
  Stichprobenhafte Kontrolle von Verschleppungen durch Blank-Proben (mit unbelastetem Wasser). Die eigentlichen Versuche können sinnvollerweise erst dann durchgeführt werden, wenn die Ergebnisse der Kontrolle vorliegen.

- Ansetzen der Ausgangslösungen aus der Stammlösung in größeren Gefäßen. Aus diesen Gefäßen werden die einzelnen Versuchsansätze und der Blank-Ansatz mittels Einwaage beschickt. Dadurch würden gerätetechnische Effekte hinsichtlich Ansetzen und Weiterverwendung der Stammlösung ausgeblendet.

- Exemplarische Prüfung der Stammlösung auf AOF.

- Zu Dokumentationszwecken Durchführung und Dokumentation von Trübungsmessungen (auch bei klarem Wasser) sowie Angabe über die Art der Probenvorbereitung (Filtration oder Zentrifugation) auf allen Analyseprotokollen.

- Zu Dokumentationszwecken Angaben zur Wiederfindungsrate und der verwendeten Kontrollstandards auf Analyseprotokollen.

- Homogenisieren der Wasserprobe, da es Hinweise auf Anreicherung der PFC an der Grenzfläche Wasser zu Luft gibt