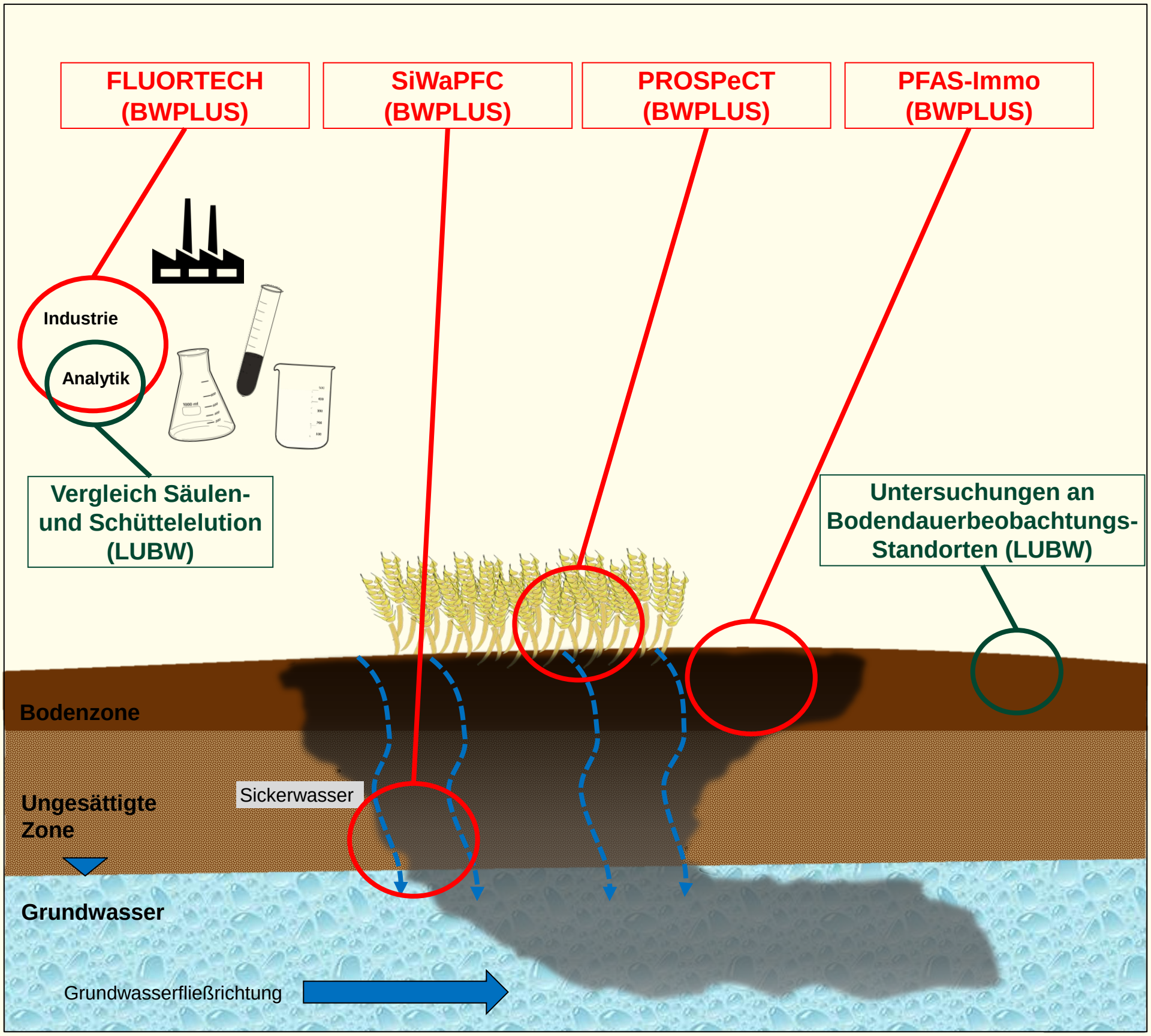
Baden-Württemberg
MINISTERIUM FÜR UMWELT, KLIMA UND ENERGIEWIRTSCHAFT

LUBW
Landesanstalt für Umwelt
Baden-Württemberg

PFC-Forschung in Baden-Württemberg

Projekte des Baden-Württemberg Programm Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung (BWPLUS) unter dem Schwerpunkt „Entwicklung von Grundlagen zum Umgang mit PFC-belasteten Flächen“ und aktuelle LUBW-Projekte werden durch das Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft BW gefördert

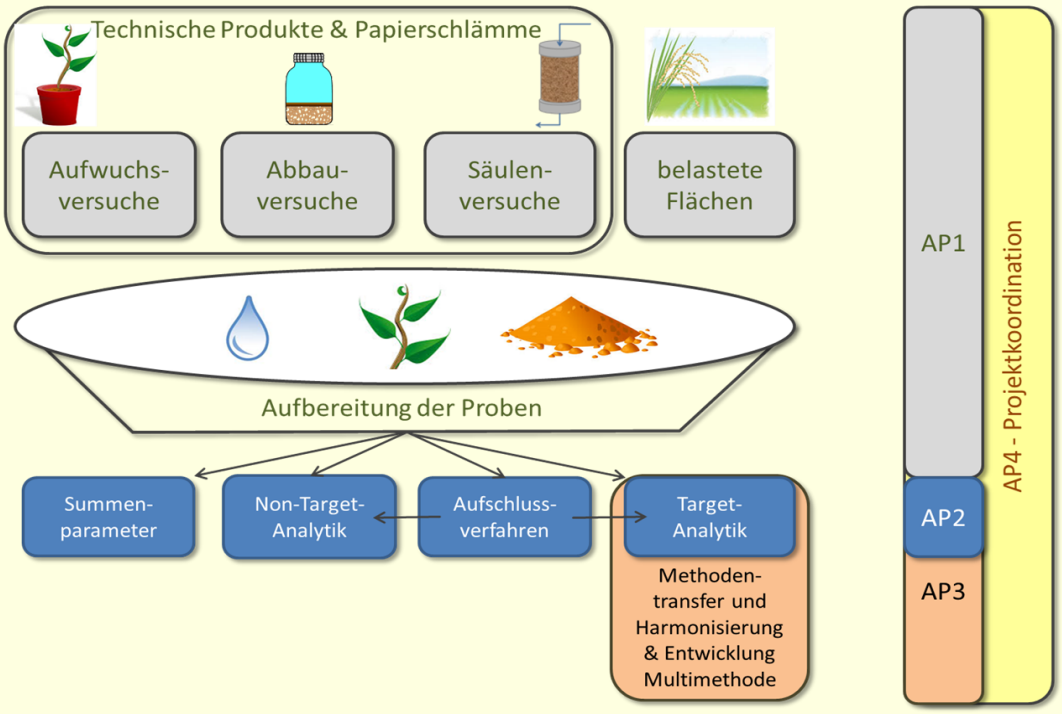


Redaktion und Präsentation durch die LUBW Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg

FluorTECH: Transformation von PFC-Verbindungen aus technischen Produkten im Boden

Fluorierte Verbindungen aus technischen Produkten der Papierindustrie – Evaluierung von Transformation, Verlagerung und Bildungspotential durch modernste analytische Methoden

Ziel des Projekts ist eine Quellenzuordnung von PFC, die in kontaminierten Böden nachgewiesen wurden. Hierzu werden die Substanzmuster von technischen Produkten aus der Papierindustrie mit dem Substanzmuster der belasteten Böden verglichen. Modellhafte Untersuchungen zur Verlagerung und zur Transformation der in den Produkten enthaltenen Stoffe ermöglichen einen Abgleich mit den in der Natur in den letzten Jahren abgelaufenen Prozessen. Es wird eine Vielzahl von Verbindungen untersucht, die infolge der Freisetzung aus Materialien oder der Transformation von Vorläufersubstanzen auftreten können. Zudem wird durch modernste Analysetechniken geprüft, ob bisher unbekannte oder nicht beachtete Verbindungen identifiziert werden können. Durch die Untersuchung von Boden, Pflanzen und Sickerwasser mittels PFC-Summenparametern wird die Verlagerung von fluorierten Verbindungen zwischen diesen Kompartimenten untersucht.



Überblick über die Arbeitspakete im Projekt FluorTECH *[Quelle: TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser]*

Arbeitspaket 1:
Laborversuche mit technischen Produkten aus der Papierindustrie
Durch Laborversuche mit Materialien, die in der Vergangenheit in der Papierindustrie eingesetzt wurden, sollen verschiedene Vorgänge in der Natur abgebildet werden. Zum Beispiel die Alterung der Produkte, das Auslaugen von Substanzen sowie der Abbau und die Verlagerung von Vorläuferverbindungen.
Der Vergleich mit Bodenproben aus belasteten Freilandflächen dient dazu, Substanzmuster zu erkennen und Rückschlüsse auf Art und Zeitpunkt der Kontamination zu ziehen.

Arbeitspaket 2:
Quantifizierung, Identifizierung sowie Bestimmung des Freisetzungspotentials von PFAS in Labor- und Umweltproben
Durch die Untersuchung von Boden, Pflanzen und Sickerwasser wird die Verlagerung von fluorierten Verbindungen zwischen diesen Kompartimenten untersucht. Zum Einsatz kommen verschiedene Aufschlussverfahren, Summenparameter, Target- und Non-Target-Analytik. Die Menge der fluorierten Verbindungen soll quantifiziert werden, dabei soll auch der „nicht-extrahierbare“ Organofluor-Anteil berücksichtigt werden.

Arbeitspaket 3:
Methodenentwicklung
Vergleichsuntersuchungen verschiedener Labore leisten einen wichtigen Beitrag zur Qualitätssicherung der Analytik. In die Vergleichsuntersuchungen werden sowohl externe Labore als auch Methoden einbezogen, die im Rahmen anderer Projekte entwickelt wurden. Durch die Auswertung der erhaltenen Ergebnisse sind wichtige Aussagen zu Qualität und Vergleichbarkeit von Analysenergebnissen möglich.

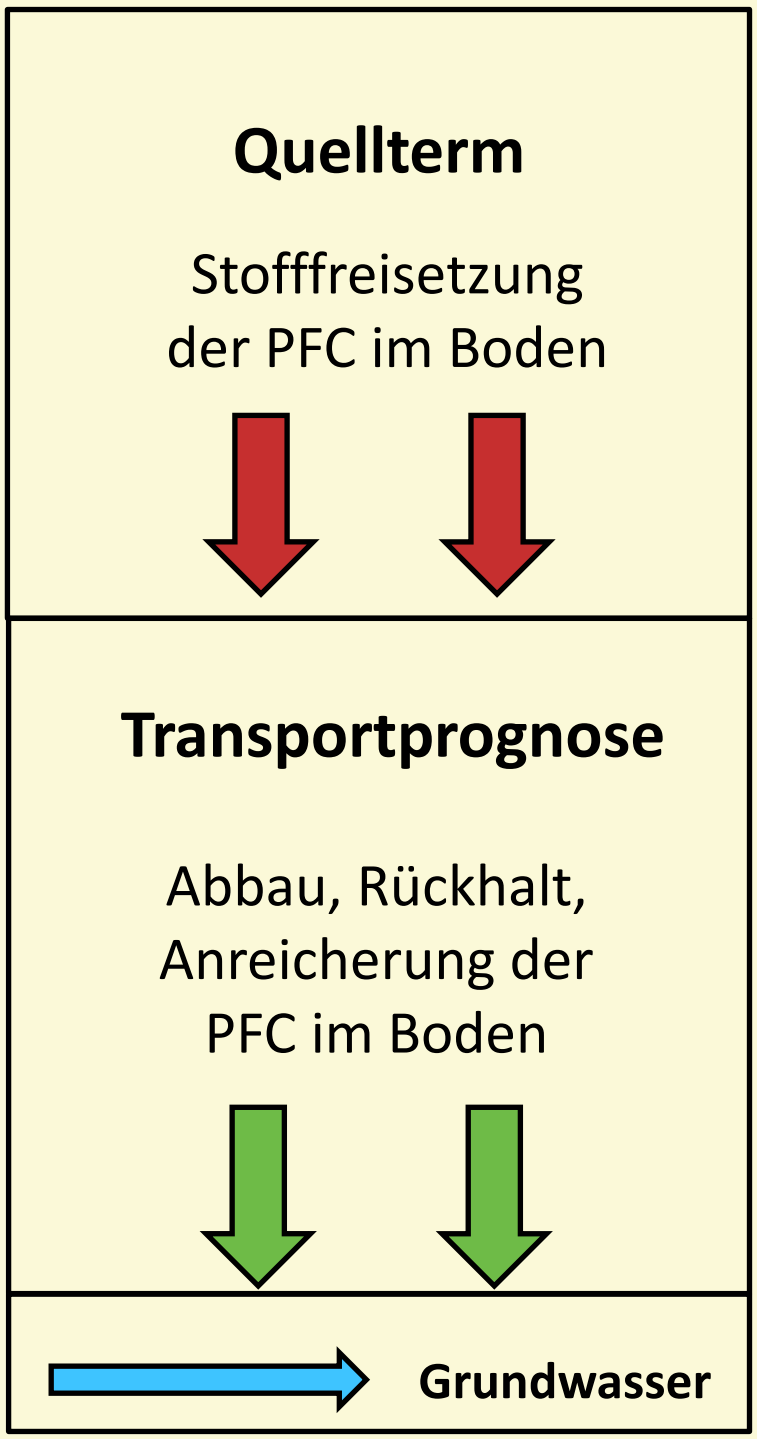
Säulenversuch im Labor (B*ild links)* und Aufwuchsversuche (*Bild rechts)*
[Quelle: TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser]

SiWaPFC: Verlagerung von PFC aus dem Boden in das Grundwasser

Antizipierende Sickerwasserprognose für bewertungsrelevante PFC

PFC in Böden können mit dem Sickerwasser in die Tiefe verlagert werden und so eine Verunreinigung des Grundwassers verursachen. Vor diesem Hintergrund soll die Universität Tübingen als Projektnehmer im laufenden BWPLUS-Projekt „SiWaPFC“ mit Hilfe von Elutionstests dazu beitragen, das Langzeitverhalten ausgewählter PFC auf kontaminierten Flächen künftig besser abschätzen zu können. Der Fokus der Untersuchungen liegt v. a. auf dem Freisetzungsverhalten und der Weiterentwicklung der Bewertungsmethoden für PFC im Boden.

Das Projekt ist in einen zweistufigen Ansatz unterteilt:



[Quelle: Universität Tübingen, verändert]

Arbeitspaket 1: Quellterm – Bindung und Freisetzung im Boden

- Schritt 1: Geeignete Bodenprobenauswahl aus BW für die Untersuchungen
- Schritt 2: Durchführung von Säulen- und Schüttelversuchen und Prüfung der eingesetzten Methoden
- Schritt 3: Modellierung zur Quantifizierung der Sorption/Stofffreisetzung der PFC
- Schritt 4: Übertragung der Ergebnisse in eine Modelldatenbank

Arbeitspaket 2: Transportprognose

- Schritt 1: Ermittlung wichtiger Bodenkennwerte und deren Verteilung in BW
- Schritt 2: Modellierung - Vergleich verschiedener Modellansätze
- Schritt 3: Weiterentwicklung der Modelldatenbank für PFC
- Schritt 4: Handlungsempfehlung

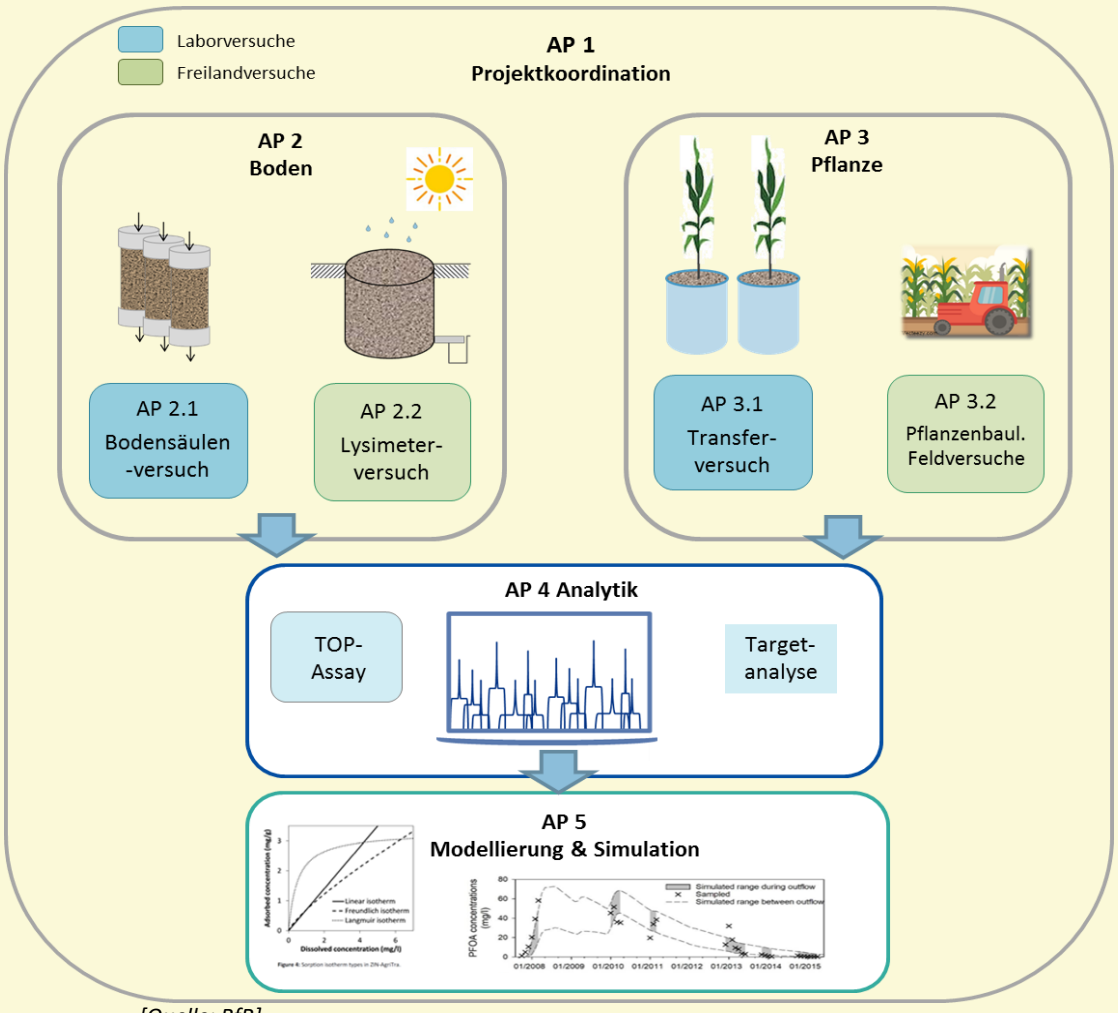
➢ grundsätzliche Empfehlungen zur Sickerwasserprognose für PFC

Durch diese Untersuchungen sollen Prognosen zu PFC-Konzentrationen im Sickerwasser sowie Handlungsanweisungen für die zukünftige Praxis ermöglicht werden.

PROSPeCT: Transport von PFC und Vorläuferverbindungen im Boden und die Aufnahme in Pflanzen

Sorptions- und Transferverhalten von PFC und ausgewählter Präkursoren im Wirkungspfad Boden-Pflanze für die Gefahrenabschätzung und -bewertung von PFC-Kontaminationen

Ziel des Forschungsprojektes PROSPeCT ist es, das Bindungs- und Transportverhalten von PFC einschließlich ausgewählter Vorläuferverbindungen (Präkursoren) im Boden sowie deren Aufnahme in die Nutzpflanze zu untersuchen. Dabei werden die Mechanismen der Aufnahme von PFC und Vorläuferverbindungen aus dem Boden in die Wurzel und deren Verteilung in verschiedene Pflanzenteile betrachtet.



[Quelle: BfR]

Auf Basis der in den Labor- und Feldversuchen erhobenen Daten wird ein Simulationsmodell erarbeitet mit dessen Hilfe das Umweltverhalten von PFC analysiert und vorhergesagt werden kann (*Grafik links*). Des Weiteren sollen Transferfaktoren ermittelt und Vorschläge für die Ableitung von Bewertungsmaßstäben (Bodenwerten) gemacht werden. Diese stellen für alle mit PFC kontaminierten Böden ein dringend erforderliches Instrument für den praktischen Vollzug dar.

Bodenentnahme aus der Region Rastatt/Baden-Baden (*Bild links*) und Gefäßversuche mit Mais (*Bild rechts*) *[Quelle: BfR]*

Um die in Baden-Württemberg gegebenen Bodenbedingungen im Projekt möglichst nah abzubilden, werden neben einem gut charakterisierten Standardboden auch mit PFC kontaminierte Böden aus der Region Rastatt/Baden-Baden für die Labor- und Feldversuche verwendet. Vorteil ist dabei, dass ein Simulationsmodell erarbeitet werden kann, das die Belastungssituation in Baden-Württemberg abbildet.

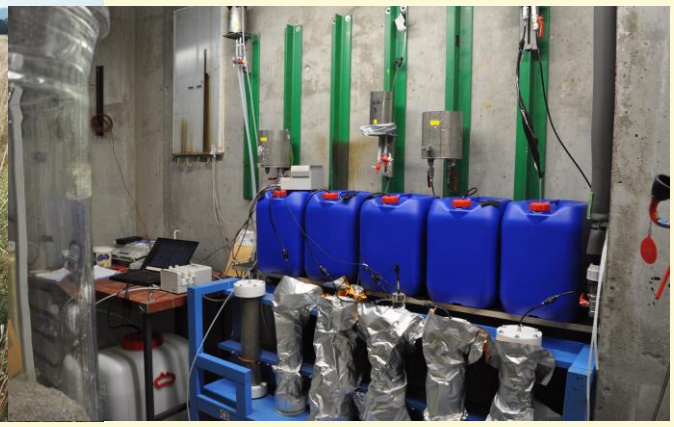
PFAS-Immo: Vorgehensweise zum Nachweis von Immobilisierungsmöglichkeiten von PFC im Boden

Entwicklung einer Vorgehensweise zum Nachweis der PFC-Immobilisierung für konkrete Immobilisierungsansätze

Ansätze zur Sanierung und Umlagerung von PFC-belastetem Boden haben sich als in der Fläche nicht umsetzbar erwiesen. Daher werden Möglichkeiten geprüft, die PFC in den Böden zu fixieren, um zumindest einzelne Flächen weiterhin nutzen zu können. Im Rahmen des Projekts untersuchen die Projektbeteiligten VEGAS und TZW verschiedene Lösungsansätze, um damit ein Verfahren zur experimentellen Überprüfung von Immobilisierungsmaßnahmen für PFC zu entwickeln. Hierfür werden Bodenproben in Experimenten unterschiedlichen Umfangs (Skalen) und unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Mittels mathematischer Modellierung werden offene Fragen im Prozessverständnis geklärt.

Test-Strategie

1. Infinite-Sink Versuche	• Kleine Skala (Laborexperimente) • PFAS werden dem Wasser über adsorbierendes Material kontinuierlich entzogen
2. Säulen-versuche	• Mittlere Skala (Laborexperimente) • Gesättigte Elutionsversuche
3. Lysimeter-versuche	• Große Skala (Laborexperimente) • Ungesättigte Elutionsversuche -> kommt Freilandverhältnissen am nähesten
4. Modellierung	• Liefert Prozessverständnis • Soll qualitative Aussagen über die Effektivität von Bodenbehandlungs-Methoden ermöglichen



Bodenprobenentnahme aus dem Raum Rastatt (*Bild links)* und experimentelle Komponenten der Test-Strategie im Labor: Säulenversuch (*Bild Mitte)* und Lysimeterversuch *(Bild rechts) [Quelle: VEGAS]*

Landesanstalt für Umwelt
Baden-Württemberg

Bestimmung von PFC in Bodenproben

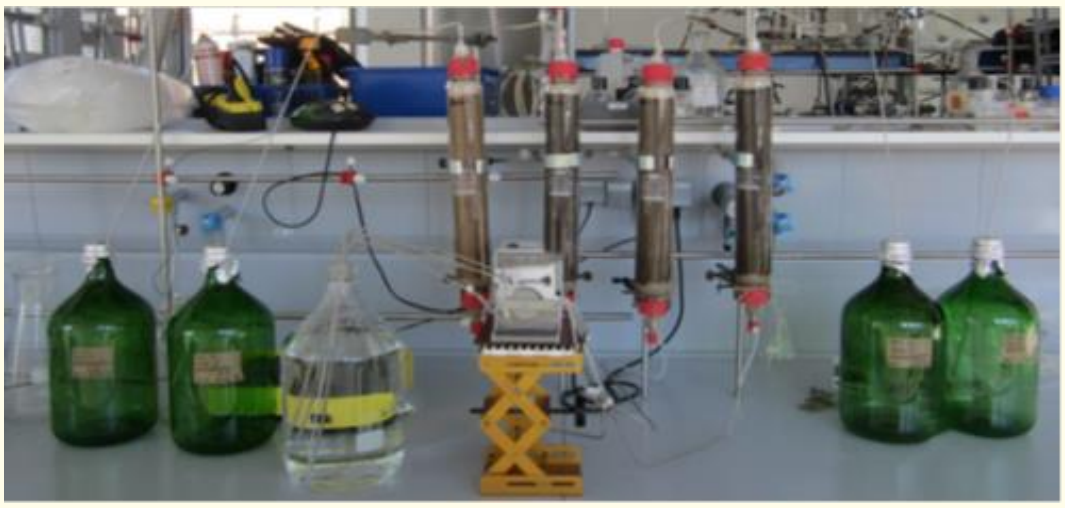
- Ein Methodenvergleich -

Zur Bestimmung und Charakterisierung der Schadstoffbelastung von Böden stehen genormte Verfahren zur Verfügung. Bei der Bestimmung des aus Böden auswaschbaren Schadstoff-Anteils sind prinzipiell zwei verschiedene normierte Verfahren zulässig:

2:1-Schüttelverfahren

Überkopfschüttler, welcher für das Schüttelverfahren verwendet wird *[Quelle: TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser]*

Säulenperkolationsverfahren



Aufbau eines Säulenperkolationsverfahrens im Labor *[Quelle: TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser]*

Beide Verfahren sind bereits für verschiedene Schadstoffgruppen hinsichtlich der Vergleichbarkeit der Messergebnisse validiert worden. Für die Gruppe der PFC stand diese Überprüfung aus und wurde von der LUBW in Zusammenarbeit mit dem Technologiezentrum Wasser des DVGW (TZW) durchgeführt.

Die Ergebnisse des Methodenvergleichs zeigen:

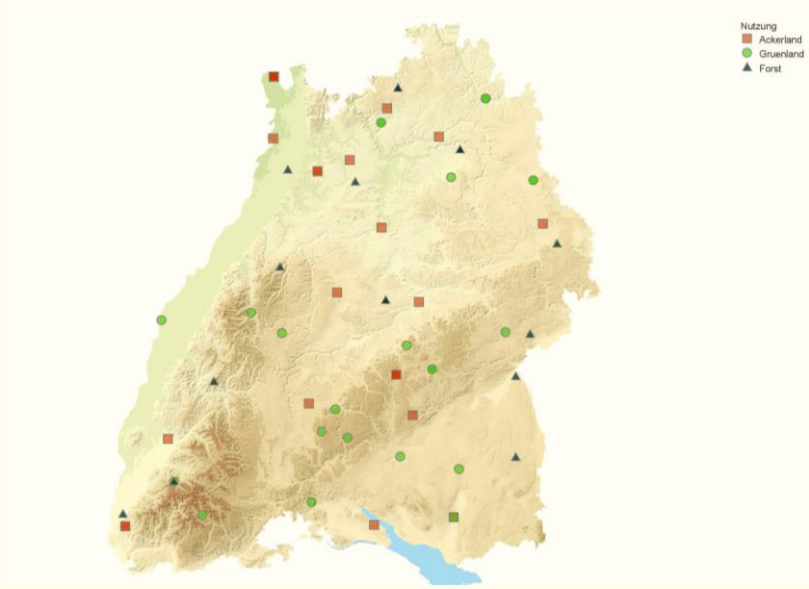
- Für **PFC-belastete** Bodenproben liefern beide Verfahren Ergebnisse, die zu einer übereinstimmenden Bewertung führen.
- Beide Verfahren sind anwendbar.

- Bei **Bodenproben von „Hintergrundstandorten“** mit PFC-Gehalten im Spurenbereich ergeben sich verfahrensbedingte Abweichungen.
- Für eine Methodenempfehlung sind noch weitere Untersuchungen erforderlich.

Die LUBW berät die Behörden des Landes u. a. bei Fragen zur Bewertung von Probennahme- und Untersuchungstechniken sowie zur Validität und Bewertung von Messergebnissen.

Landesanstalt für Umwelt
Baden-Württemberg

PFC in Böden Baden-Württembergs



Auf PFC untersuchte Bodendauerbeobachtungsflächen der Jahre 2015-2018

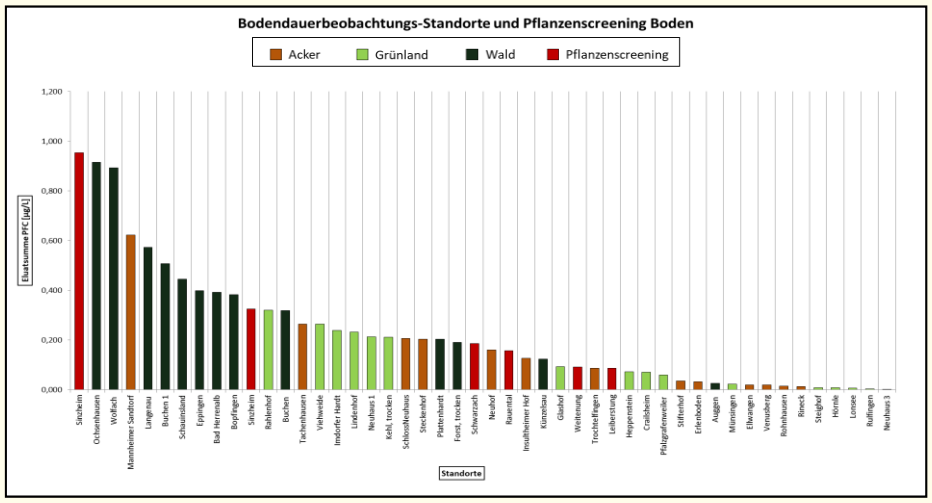
Ausgehend von den PFC-Schadensfällen in Mittel- und Nordbaden wurde die Stoffgruppe der PFC seit 2014 in das landesweite Bodendauerbeobachtungsprogramm einbezogen.

Bodendauerbeobachtungsflächen spiegeln den allgemein verbreiteten Schadstoff-Hintergrund in Böden abseits von industriellen oder bewirtschaftungsbedingten Belastungen wider. Es wurden Bodenproben von Acker-, Grünland- und Waldstandorten untersucht.

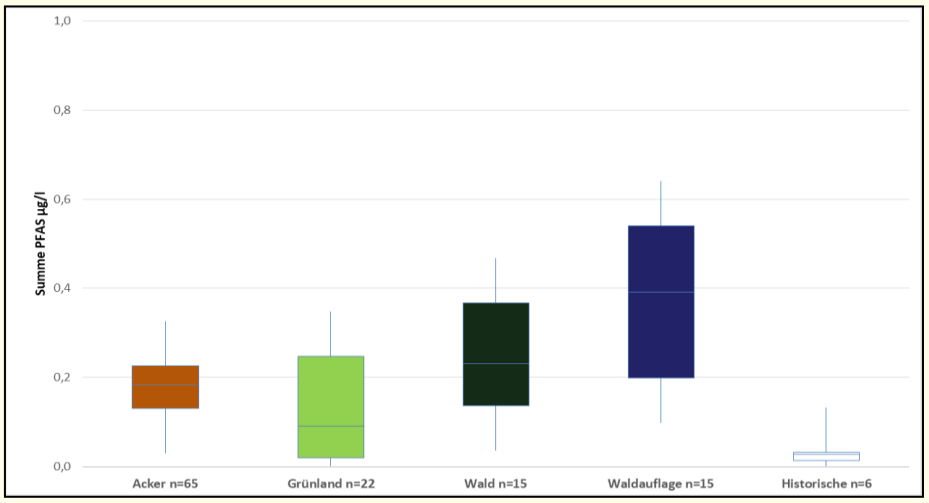
Die Ergebnisse (*Grafiken unten*) weisen auf einen sehr geringen, über ganz Baden-Württemberg verteilten, analytisch erfassbaren Gehalt an PFC vor allem in den oberen Bodenschichten hin.

Diese Befunde decken sich mit anderen bundesweiten Untersuchungsergebnissen von sehr geringen PFC-Hintergrundgehalten in Böden und legen nahe, dass die Stoffe über Jahrzehnte schleichend über den Luftpfad in den Böden angereichert worden sind.

Bodendauerbeobachtungsfläche mit bekannter Bewirtschaftung abseits vom Emissionseinfluss durch Siedlungs- und Industriegebiete



Nach PFC-Summenkonzentrationen geordnete Gehalte der Proben von Bodendauerbeobachtungsflächen und von einigen Flächen des Pflanzenscreenings der Landwirtschaft



PFC-Summenkonzentrationen (Oberboden) der Beprobungen 2015-2018 im Vergleich zu den Bodenproben aus den 1960er Jahren (ganz rechts)