

Abschlussbericht

Antizipierende Sickerwasserprognose für bewertungsrelevante PFC - Anwendung und Weiterentwicklung von Bewertungsmethoden für den Quell- und Transportterm und Handlungsanweisungen für die Praxis (SiWaPFC)

von

Projektleiter und Mitarbeiter: Peter Grathwohl, Bernd Susset, Klaus Röhler, Michael Finkel

Eberhard Karls Universität Tübingen

Fachbereich Geowissenschaften

Förderkennzeichen: BWPFC19001

Laufzeit: 12/2018 – 05/2022

Die Arbeiten des Programms Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung werden mit Mitteln des Landes Baden-Württemberg gefördert

Juli 2022

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung – Executive Summary	4
1. Motivation und Hintergrund des Forschungsvorhabens	8
2. Zielsetzung und Struktur des Forschungsprojekts	10
3. Material & Methoden	11
4. Ergebnisse	14
4.1. Bodenuntersuchungen	14
4.1.1. Feststoffgehalte - eigene Untersuchungen	14
4.1.2. Weitere verfügbare Feststoffgehalte aus Datenbanken des Landkreises Rastatt und der Stadt Baden-Baden	19
4.1.3. Total Oxidizable Precursor (TOP) Assay	20
4.2. Säulenversuche nach DIN 19528	21
4.2.1. Einfluss Kontaktzeit	21
4.2.2. PFAS-Konzentrationen in Säuleneluat von Bodenproben aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden und Mannheim	23
4.2.3. Elutionsverhalten PFAS	29
4.2.4. Stopp-Flow-Versuche	33
4.2.5. Einfluss der Lagerung auf Konzentrationen von PFAS im Eluat	34
4.2.6. Analytik	36
4.2.7. Hintergrundflächen	38
4.3. Kenngrößen der Sorption	39
4.3.1. Sorptionsisothermen	39
4.3.2. Ableitung aus Modellanpassungen	41
4.4. Batch-Versuche zur Bestimmung von Transformationsprodukten	43
4.5. Langzeitdaten aus Brilon-Scharfenberg, Nordrhein-Westfalen	48
4.6. Transportprognose	50
4.6.1. Konzeptionelles Modell zur PFAS Nachlieferung aus Vorläufern	50
4.6.2. Abschätzung der Zeiträume	52
5. Fazit	55
5.1. Grundsätzliches	55
5.2. Bodenuntersuchungen	55
5.3. Säulenversuche	55
5.4. Batch-Versuche zur Bestimmung von Transformationsprodukten	56
5.5. Langzeitmonitoring Brilon-Scharfenberg, Nordrhein-Westfalen	57
5.6. Sickerwasserprognose	57
5.6.1. Quellterm	57

5.6.2. Transportterm	58
6. Bewertung und Ausblick	58
7. Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	61
8. Veröffentlichungen, Wissenstransfer	62
8.1. Vorträge	62
8.2. Poster.....	62
8.3. Schriftliche Beiträge.....	62
9. Literaturverzeichnis	63

Kurzfassung – Executive Summary

Die Entdeckung von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) im Grundwasser in Mittelbaden im Jahr 2013 hat bereits zu einer Reihe von Forschungsprojekten zur Erfassung und Ursachenforschung der Kontamination geführt. Allerdings ist noch wenig über das Verhalten von PFAS auf dem Pfad Boden-Grundwasser bekannt. Daher wurden 11 Bodenproben aus der Region Rastatt/Baden-Baden und Mannheim in verschiedenen Tiefen und 4 Bodenproben von Hintergrundflächen der LUBW entnommen, um basierend auf dem Verbundprojekt „Sickerwasserprognose“ (BMBF-SiWaP, 1998 – 2007) das Stofffreisetzungverhalten (Quellterm) bewertungsrelevanter PFAS zu untersuchen. Dazu wurden gesättigte Säulenversuche nach DIN 19528 durchgeführt. Methodisch wurde nachgewiesen, dass sich der Säulenversuch nach DIN 19528 (kritische Kontaktzeit, Sorptions- und Memoryeffekte, Dimensionierung, Eluatvolumina) grundsätzlich für die Untersuchung des Auswaschungsverhaltens im Boden vorhandener mobiler PFAS eignet, auch wenn der Einfluss von Luft-Wasser-Grenzflächen in den gesättigten Säulen nicht nachgebildet werden kann. Für kurzkettige PFAS aus der PFAS-Untergruppe der perfluorierten Alkylsäuren (PFAAs) wurde ein rasches Abklingverhalten ohne signifikante Retardation festgestellt. Entgegen der bekannten vollständigen Auswaschung mobiler Substanzen wie z.B. Chlorid und Sulfat aus Baustoffen, zeigen kurzkettige PFAS in den Böden aus dem Raum Rastatt/Mannheim nach dem Abklingen der Konzentration ein konstantes Tailing. In weiterführenden Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass dieses Tailing auf den Abbau sogenannter PFAS-Vorläuferverbindungen zurückzuführen ist. Das Verteilungsmuster der Transformationsprodukte stimmte qualitativ mit den im Grundwasser gefundenen PFAS und deren Verteilung überein. Es ist daher davon auszugehen, dass die Grundwasserkontamination durch den Abbau der PFAS-Vorläuferverbindungen zu mobilen PFAS verursacht wurde. Da die Abbauprozesse nicht im Labor künstlich beschleunigt werden können und im Säulenversuch lediglich die zum Zeitpunkt der Probenahme vorhandene Konzentration ausgewaschen wird, sind Säulenversuche für sich alleine genommen ungeeignet zur Langzeitabschätzung der PFAS-Quellkonzentration aus Böden mit PFAS-Vorläuferbelastungen. Daher wurde im zweiten Teil des Projekts an einer Verfahrensweise gearbeitet, die es ermöglicht Produktionsraten der bewertungsrelevanten Transformationsprodukte zu bestimmen. Bei diesem Vorgehen handelt es sich um eine Kombination von Säulenversuchen und sogenannten Batch-Versuchen. Dabei werden mit dem Säulenversuch zunächst die aktuell verfügbaren PFAS ausgewaschen und anschließend in einem 60-tägigen Batch-Versuch Transformationsprodukte und deren Bildungsraten unter Laborbedingungen (konstante Temperatur, Feuchte und Belüftung) bestimmt. In diesen Versuchen konnte an zwei Böden gezeigt werden, dass hauptsächlich C4-C8 PFCAs sowie zum Teil auch PFNA linear aus PFAS-Vorläuferverbindungen produziert werden. Dabei handelt es sich um sehr mobile Verbindungen, die leicht ins Grundwasser gelangen und letztlich die dortige PFAS-Verteilung dominieren. Das Signal im Grundwasser stammt also aus der Produktion aus Vorläufern.

Über den Summenparameter Total Oxidizable Precursor (TOP) Assay kann das potentielle Reservoir an Transformationsprodukten abgeschätzt werden. Durch eine Kombination des TOP Assays und der Raten aus den Batch-Versuchen können Zeiträume abgeschätzt werden, bis das Reservoir an Transformationsprodukten erschöpft ist. Dabei konnte gezeigt werden, dass es in Einzelfällen mehrere Jahrzehnte dauern kann, bis das Reservoir verbraucht ist. Daher ist langfristig mit einer Belastung des Grundwassers dominiert von C4-C8 PFCAs aus dem Abbau der PFAS-Vorläuferverbindungen zu rechnen. Nach dem Abbau dieses Reservoirs ist mit einem raschen Rückgang der Konzentrationen der C4-C8 PFCAs zu rechnen. Allerdings kann bei einem gemeinsamen Vorkommen von kurz- und langkettigen PFAS eine langfristige Gefährdung des Grundwassers mit langkettigen PFAS nicht ausgeschlossen werden. Für die Sickerwasserprognose zur Gefahrenbeurteilung bedeutet dies: Die Freisetzung der durch Vorläuferabbau gebildeten kurzkettigen PFAS und PFOA verläuft mit der Grundwasserneubildungsrate ohne signifikante Retardation. Für deren Bewertung ist das Abkling- bzw. Durchbruchverhalten und eine Transportprognose nicht relevant. Es ist daher davon auszugehen, dass eine Gefährdung des Grundwassers aus den mit PFAS verunreinigten Flächen so lange bestehen bleibt, bis das Reservoir an Vorläufern abgebaut wurde. Langkettige PFAS werden retardiert und erreichen das Grundwasser viel später. Ob und wie schnell eine Nachlieferung dieser Substanzen aus Vorläufern erfolgt, kann in Labor-Experimenten aufgrund der Zeitskala nicht ermittelt werden. Für langkettige PFAAs nimmt – wie aus den Sorptionskenngrößen und Retardationsmodellen abgeleitet werden kann - die Retardation mit zunehmender fluorierter Kettenlänge zu und es dauert mehrere Jahre bis Jahrzehnte, bis diese Substanzen aus dem Boden ausgewaschen sind.

Weiter geht es darum, aus den mit derzeit verfügbaren standardisierten Methoden wie dem Säulenversuch nach DIN 19528 oder dem Schütteltest nach DIN 19529 feststellbaren Messergebnissen (Konzentrationen und ggf. Produktionsraten kurzkettiger PFAS), realistische Konzentrationen im Feld abzuschätzen. Diese können anschließend mit dem Sickerwasser am Ort der Beurteilung vor Einmischung in das Grundwasser gleichgesetzt werden, da eine nachhaltige Rückhaltung fehlt. Die Produktionsraten können in Batch-Versuchen in Anlehnung an das Schütteltest nach DIN 19529 (mit zuvor gewaschenem Boden) bestimmt werden. Langkettige PFAS können in der Transportprognose wie zahlreiche andere organische Stoffe standardmäßig über Retardationsmodelle behandelt werden.

Ausblick: Die Ergebnisse im Forschungsvorhaben haben gezeigt, dass Säulenversuche nach DIN 19528 und Schüttelversuche nach DIN 19529 grundsätzlich zur Untersuchung von PFAS-Schadensfällen geeignet sind. Jedoch ist die Aussagekraft von Laboreluaten bei einer PFAS - Belastung mit Vorläufern für eine langfristige Prognose stark eingeschränkt, da sich im Elutionsversuch zwei Prozesse (Auswaschung und Produktion aus Vorläufern) überlagern. Während die Auswaschkonzentration über die Wasser- zu Feststoffrate (WF) prognostiziert werden kann, ist dies für die Produktion aus Vorläufern nicht möglich, da diese nicht künstlich beschleunigt werden

kann. Bei Produktion von bewertungsrelevanten PFAS aus Vorläufern können die Konzentrationen im Säulenversuch daher nicht direkt mit im Feld zu erwartenden Konzentrationen gleichgesetzt werden. Jedoch können die genormten Säulenversuche (DIN 19528) oder Schütteleluat (DIN 19529) bei WF 2 l/kg (kurz: WF 2) als Instrument zur PFAS-Schadensfallerkundung eingesetzt werden. Es kann noch nicht abschließend beurteilt werden, ob die geregelten Referenzkonzentration bei WF 2 im Säulen- oder Schütteleluat in den einschlägigen Regelwerken (bestehende Erlasse, Mantelverordnung ab 01. August 2023) zur Abschätzung einer mittleren Quelltermkonzentration im Feld im Sinne einer Worst-Case-Analyse im Rahmen der Gefahrenbeurteilung geeignet sind. Hierzu fehlen weitere Datensätze, die dahingehend statistisch auszuwerten wären. Dabei geht es also um die Frage, ob die bei WF 2 gemessenen Eluatkonzentrationen auf der sicheren Seite liegen, also gleich oder höher sind, als die zu erwartenden Konzentrationen im Feld. Aufgrund der Komplexität der PFAS-Stoffgruppe empfiehlt es sich, die Eluatuntersuchungen mit weiteren Instrumenten (TOP Assay, Batch-Versuche zur Bestimmung von Transformationsprodukten) zu kombinieren, um das Ausmaß und die Dauer der PFAS-Kontamination genauer zu charakterisieren.

Als Handlungsempfehlung für den Vollzug könnte schrittweise vorgegangen werden: Zunächst könnte mit dem Säulenkurztest bei WF 2 nach DIN 19528 oder mit dem WF 2-Schütteleluat nach DIN 19529 zur Beurteilung von Materialien nach Novelle BBodSchV (Artikel 2 der MantelV) geprüft werden, ob eine GFS/vorläufige GFS der PFAS überschritten ist. Wenn nicht, wäre der Verdacht ausgeräumt. Erfahrungsgemäß wird bei einer bestehenden Kontamination des Bodens aber die Eluatkonzentration in aller Regel die Kriterien überschreiten. Im Rahmen einer dann erforderlichen Detailuntersuchung könnte mit dem TOP Assay geprüft werden, ob Vorläufer vorliegen. Ist das nicht der Fall, folgt eine klassische Sickerwasserprognose bzw. Transportprognose (Retardationsmodelle für PFAS). Im Falle von Vorläufern empfiehlt es sich, die oben genannten weiteren Instrumente für die Verdachtsermittlung zu nutzen. Allerdings ist insgesamt noch unklar, in welchem Umfang der TOP Assay das potentielle Reservoir abschätzen kann. Des Weiteren ist nur wenig über die Abbauprozesse der PFAS-Vorläufer bekannt und wie genau und zuverlässig deren Rate durch Batch-Versuche abgeschätzt werden kann. Insgesamt besteht in der PFAS-Problematik noch erheblicher Forschungsbedarf.

Executive Summary:

The discovery of per- and polyfluorinated alkyl substances (PFAS) in groundwater in the Rastatt/Baden-Baden area in 2013 has already led to a number of research projects to identify and investigate the causes of the contamination. However, little is known about the behavior of PFASs in the unsaturated zone. Therefore, based on the joint project "Sickerwasserprognose" (BMBF-SiWaP, 1998 - 2007), soil samples were taken from the Rastatt/Baden-Baden and Mannheim area at different depths to investigate the substance release behavior (source term) of PFAS relevant for evaluation. For this purpose, saturated column tests according to DIN 19528 were carried out. Results show a rapid leaching behavior without significant retardation of short-chain perfluorinated alkyl acids (PFAAs), which is a subgroup of PFAS. For longer-chain PFAAs, retardation increases with increasing fluorinated chain length and it takes several years to decades for these substances to leach from soil. In addition, constant tailing was observed for short-chain PFAAs after the initial leaching process. In further investigations it could be shown that this tailing is due to the degradation of so-called PFAS precursor compounds. The pattern of transformation products qualitatively matched those PFAS found in groundwater. Therefore, it can be assumed that the groundwater contamination was caused by the degradation of the PFAS precursor compounds to mobile PFAS. Since the degradation processes cannot be artificially accelerated in the laboratory and the column test only washes out the concentration present at the time of sampling, column tests are not suited for long-term estimation source term concentration of PFAS, if PFAS precursors are present. Therefore, in the second part of the project, a procedure was developed to allow for the determination of production rates of PFAAs. The procedure consists of a combination of column tests and batch tests. In the column test, background concentrations of PFAS are first removed and then transformation products and their formation rates are determined in a 60-day batch test. In these experiments it could be shown with two soils that mainly C4-C8 PFCAs and partly also PFNA are produced linearly from PFAS precursor compounds. These are very mobile compounds that readily enter the groundwater.

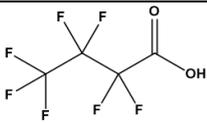
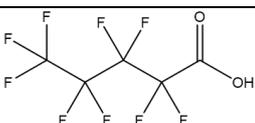
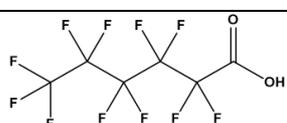
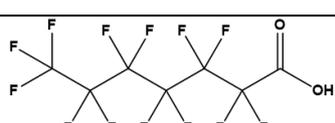
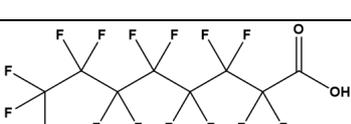
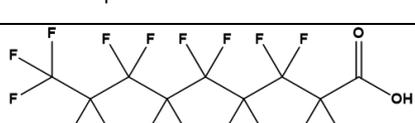
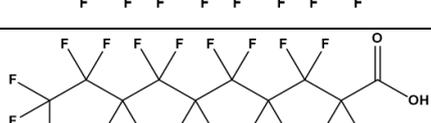
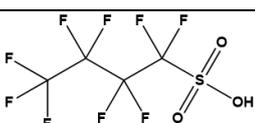
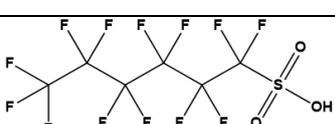
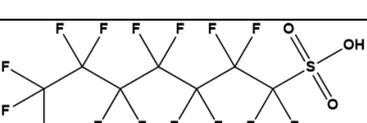
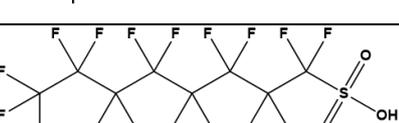
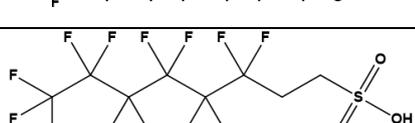
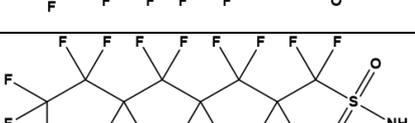
Using the sum parameter total oxidizable precursor (TOP) assay, the potential reservoir of transformation products can be estimated. By combining the TOP assay and the rates from the 60-day batch experiments, time periods can be estimated until the reservoir of transformation products is exhausted. It could be shown that in individual cases it can take several decades until the reservoir is depleted. Therefore, further contamination of groundwater from the degradation of PFAS precursor compounds is to be expected in the long term. However, it is still unclear to what extent the TOP assay can estimate the potential reservoir and how well the in the laboratory determined production rates are representative production rates under field conditions. Also, little is known about the degradation mechanisms of PFAS precursors. Therefore, there is still a considerable need for research on the PFAS problem.

1. Motivation und Hintergrund des Forschungsvorhabens

Im Jahr 2013 wurde eine großflächige Kontamination des Grundwassers mit per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) im Raum Rastatt/Baden-Baden entdeckt. Ursprung der Grundwasserverunreinigung sind landwirtschaftliche Flächen, die mutmaßlich mit Papierschlämmen vermischtem Kompost beaufschlagt wurden. Die PFAS Belastungen im Grundwasser sind so ausgeprägt, dass Wasserversorgungsunternehmen, die das Grundwasser zur Trinkwassergewinnung nutzen, zeitweise ihren Betrieb einstellen und weitere Reinigungsstufen installieren mussten. Stand 2021 wurden 3.986 ha Ackerflächen im Raum Mannheim und Rastatt/Baden-Baden auf PFAS untersucht, wovon 1.746 ha als verunreinigt gelten. Bei den PFAS handelt es sich um eine sehr große Stoffgruppe mit über 4.000 Einzelverbindungen (OECD, 2018). Die Verbindungen der hauptsächlich im Grundwasser gefundenen PFAS gehören der PFAS-Untergruppe der perfluorierten Alkylsäuren (engl. PFAAs = Perfluorinated alkylacids) an, die sich wiederum unterteilen lassen in perfluorierte Alkylcarbonsäuren (engl. PFCAs = Perfluorocarboxylic acids) und perfluorierte Alkylsulfonsäuren (engl. PFSA = Perfluorosulfonic acids). Innerhalb dieser Untergruppen (PFCAs, PFSA) unterscheiden sich die Moleküle nur durch ihre Anzahl an fluorierten Kohlenstoffatomen. Daher werden PFCAs mit einer fluorierten Kohlenstoffkette ≥ 7 als langkettige PFCAs bezeichnet. Ist die fluorierte Kohlenstoffkette < 7 spricht man von kurzkettingen PFCAs. Für die PFSA gibt es eine ähnliche Unterscheidung. Langkettige PFSA weisen eine fluorierte Kohlenstoffkette von ≥ 6 auf, Verbindungen mit kürzerer Kettenlänge werden als kurzkettinge PFSA bezeichnet (Buck et al., 2011). Eine Übersicht einzelner PFAS ist in Tabelle 1 gegeben.

Aufgrund der Vielzahl an PFAS belasteten Flächen in unterschiedlichen Regionen ist es notwendig, Werkzeuge zur Abschätzung des Freisetzungsverhaltens (Quelltermprognose) aus unterschiedlichen Böden zu entwickeln. Eine Erweiterung der Kenntnisse zum Verhalten von PFAS im Pfad Boden-Grundwasser (Transportprognose) ist auch wesentliche Voraussetzung für die Gefahrenabschätzung, die Formulierung sachgerechter Sanierungsziele und für die Ableitung von Bewertungsmaßstäben, hier insbesondere in Form von Materialwerten im Eluat für den Vorsorgebereich (z.B. im Kontext der Verwertung). Dabei wird in diesem Forschungsvorhaben besonderes Augenmerk auf die potentiell grundwassergefährdende Stoffgruppe der PFCAs und PFSA gelegt. Die verlässliche Bewertung des Quellterms (Charakterisierung und Prognose) und des Transportterms (Rückhaltung) dieser Substanzen sind von besonderer gesellschaftlicher und wirtschaftlicher Bedeutung, weil darauf neben der Sachverhaltsermittlung auch Entscheidungen über aktive oder passive Sanierungsmaßnahmen oder über den Fortgang von Baumaßnahmen in PFAS-kontaminierten Bereichen aufbauen. Ein möglichst fundiertes Verständnis zur Eingrenzung der Kontaminationen und ein grundlegendes Prozessverständnis von Stofffreisetzung und -transport sind Grundvoraussetzungen für eine gesellschaftliche Akzeptanz dieser Entscheidungen und für Investitionsentscheidungen der Wirtschaft.

Tabelle 1. Übersicht wichtiger PFAS. nC = Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül.

Substanz	Akronym	nC	Strukturformel
Perfluorbutansäure	PFBA	4	
Perfluorpentansäure	PFPeA	5	
Perfluorhexansäure	PFHxA	6	
Perfluorheptansäure	PFHpA	7	
Perfluoroctansäure	PFOA	8	
Perfluornonansäure	PFNA	9	
Perfluordecansäure	PFDA	10	
Perfluorbutanesulfonsäure	PFBS	4	
Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS	6	
Perfluorheptansulfonsäure	PFHpS	7	
Perfluoroctansulfonsäure	PFOS	8	
1H,1H,2H,2H- Perfluoroctansulfonsäure	6:2 FTSA (H4PFOS)	8	
Perfluoroctansulfonamid	FOSA	8	

2. Zielsetzung und Struktur des Forschungsprojekts

Ziel von SiWaPFC ist die Weiterentwicklung von Bewertungsmethoden für den Quell- und Transportterm von PFAS in Böden zur Prognose von Konzentrationen im Sickerwasser am Ort der Beurteilung an der Übergangszone ungesättigte/gesättigte Zone. Dabei wird ein zweistufiger Ansatz der Sickerwasserprognose, unterteilt in eine Quellterm- und Transporttermbetrachtung verfolgt.

Arbeiten zum **Quellterm**:

- **Probenauswahl:** Auswahl geeigneter Bodenproben aus Baden-Württemberg sowie Recherche und Beschaffung von Daten aus laufenden externen Vorhaben (z.B. Schadensfall in NRW, Datenbanken) und der Literatur.
- **Laborexperimente:** Materialcharakterisierung der Böden und Säulenversuche nach DIN 19528 zur Klärung methodischer Fragestellungen (kritische Kontaktzeit, Sorptions- und Memoryeffekte, etc.) und zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von PFAS. Weiterhin werden Sorptionsexperimente zur Bestimmung von Kenngrößen der Sorption durchgeführt. Ein methodischer Anpassungsbedarf des Säulenversuchs wird erforderlichenfalls durch den Projektleiter im einschlägigen Normungsgremium des DIN Normenausschuss Wasserwesen eingebracht.
- **Quantifizierung der Sorption/Stofffreisetzung:** Im Wesentlichen Modellierungsarbeiten zur Charakterisierung/Typisierung des Stofffreisetzungsverhaltens und zur Identifizierung der wesentlichen Einflussfaktoren und Kenngrößen für die Sickerwasserprognose (Quellterm/Transportterm).
- **Inputkatalog für BEMEB:** Alle Daten, neuen Erkenntnisse und hier entwickelten Neuerungen zum Sorptions- und Freisetzungsverhalten von PFAS werden in einem Inputkatalog für das Datenbank-basierte Anwendungstool BEMEB systematisch zusammengefasst.

Arbeiten zum **Transportterm**:

- Vergleich verschiedener **konzeptioneller Ansätze zur Sickerwasserprognose** für PFAS ausgehend von den Standardszenarien der Sickerwasserprognose (antizipierende Sickerwasserprognose, UBA Fachkonzept) für die Mantelverordnung des Bundes.
- Überprüfung der **Eignung des Software-Werkzeugs BEMEB unter Berücksichtigung der zwischenzeitlichen Weiterentwicklungen** zum Einsatz für PFAS-Transportprognosen in der ungesättigten Zone
- Ggf. **Erweiterung des Software-Werkzeugs BEMEB** zum Einsatz für PFAS-Transportprognosen in der ungesättigten Zone
- **Generelle Aussagen und Handlungsempfehlungen** zur Sickerwasserprognose für PFAS

3. Material & Methoden

Bodenproben

Die Bodenproben für das Projekt wurden vom Landratsamt Rastatt und von den Städten Baden-Baden und Mannheim vorgeschlagen. Die Flächen wurden für die Beprobung in mehrere 10 m x 10 m Teilflächen unterteilt. Diese wurden entlang der Diagonalen in gleichmäßigen Abständen mit dem Edelmann-Bohrer in Tiefen von 0-30 cm, 30-50 cm oder 0-50 cm beprobt. Zur Homogenisierung wurde die Probe mehrmals über einen Riffelteiler geteilt (siehe Abbildung 1).

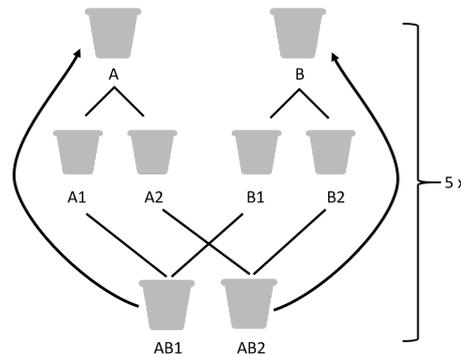


Abbildung 1. Schematische Darstellung zur Homogenisierung von Bodenproben im Projekt.

Säulenversuche

Die Säulenversuche wurden nach DIN 19528 (2009) durchgeführt. Dabei wurde die feldfrische Probe in einer Glassäule (Durchmesser 5 cm, Länge 30 cm) zwischen zwei Sandschichten (jeweils 2 cm \pm 0,5 cm) mit VE-Wasser und einer Kontaktzeit von 5 Stunden bei 20 °C (\pm 2 °C) im Aufwärtsstrom perkoliert. Im Anschluss wurde das Eluat auf Trübe, pH, Leitfähigkeit und gelösten organischen Kohlenstoff (DOC = dissolved organic carbon) untersucht. Für die LC-MSMS Analytik wurden die Eluate bei 8000 relative centrifugal force (rcf) für 10 Minuten zentrifugiert.

Bodenextraktion

Zur Bestimmung der Feststoffgehalte wurde die Bodenprobe bei 40 °C getrocknet, auf <2 mm gesiebt und anschließend in einer Laboballmühle gemahlen. 1 g der trocknen Bodenprobe wurde in 15 ml Polypropylen Vials gegeben und zweimal mit je 5 ml Methanol extrahiert. Dabei wurde das Vial zunächst 10 Sekunden auf dem Vortex-Schüttler geschüttelt und anschließend für 30 Minuten im Ultraschallbad gestellt und für weitere 30 Minuten auf dem Horizontalschüttler bei 220 rounds per minute (rpm) geschüttelt. Die Probe wurde anschließend bei 7000 rcf für 15 Minuten zentrifugiert. Die Überstände der beiden Extraktionen wurden vereint und bei 40 °C mit N₂ bis zur Trockene eingedunstet und anschließend in 1 ml H₂O/MeOH (v/v 50:50) wiederaufgenommen. Die Bestimmungsgrenze lag bei 0,4 µg/kg.

Sorptionsisothermen

Für die Sorptionsisothermen zur Bestimmung von Verteilungskoeffizienten Feststoff/Wasser (K_d) wurden die Standardböden 2.1 - 2.4 und 6S von der Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt (LUFÄ) Speyer verwendet. Die Experimente wurden in 50 ml Polypropylen Vials mit 0,01 M CaCl_2 Lösung durchgeführt und für 9 Tage geschüttelt. Anschließend wurden die Proben bei 7000 rcf zentrifugiert und der Überstand wurde für die Analytik aufbereitet. Dabei wurden fünf Konzentrationsniveaus zwischen 0,5 $\mu\text{g/l}$ und 50 $\mu\text{g/l}$ verwendet. Kontrollen und Verfahrensblanks in 0,01 M CaCl_2 wurden parallel durchgeführt.

Total Oxidizable Precursor (TOP) Assay

Der TOP Assay ist ein Summenparameter, mit dem PFAS-Vorläufer chemisch in analysierbare PFAS umgewandelt werden. Damit kann der TOP Assay einen größeren Teil einer PFAS Kontamination aufdecken, als den durch Einzelstoffanalytik von Bodenextrakten oder -eluatens identifizierbaren aktuell verfügbaren Teil. Allerdings lässt der TOP Assay keine Rückschlüsse auf die Identität der einzelnen Vorläuferverbindungen zu. Der TOP Assay wurde nach dem Protokoll aus Gökener et al. (2020) durchgeführt. Bei diesem Protokoll wird der TOP Assay direkt auf die Bodenprobe angewendet und nicht auf ein zuvor gewonnenes Extrakt. Für diesen so genannten TOPdirekt wurden 0,1 g Boden mit 100 μL internem Standard versetzt und anschließend 100 ml einer 200 mM $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und 500 mM NaOH Lösung auf den Boden gegeben und bei 85 °C im Ofen für 7 Stunden erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde ein pH von 7 ($\pm 0,5$) mit HCl eingestellt. Der anschließende Clean-up Schritt wurde mit SPE Kartuschen (Chromabond HR-XAW 200 mg, 3 ml, Macherey Nagel) durchgeführt. Die Kartuschen wurden mit 3 ml Methanol und 6 ml 0,1% NH_4OH in Methanol eluiert. Das Extrakt wurde bei 40 °C mit N_2 bis zur Trockene eingedunstet und anschließend in 1 ml $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ (v/v 50:50) wiederaufgenommen. Die Bestimmungsgrenze beim TOP Assay lag bei 4 $\mu\text{g/kg}$.

Batch-Versuche zur Bestimmung von Transformationsprodukten

Batchversuche oder auch Mikrokosmenversuche sind labortechnische Set-ups unter kontrollierten Bedingungen, in denen der Einfluss bestimmter Faktoren auf umweltrelevante Prozesse untersucht wird (Lee et al., 2014). Ergebnisse aus den BWPlus Partnerprojekten haben gezeigt, dass eine diverse Anzahl an PFAS Vorläufern in den Böden vorhanden ist. Studien in der Literatur haben gezeigt, dass der Abbau dieser Vorläufer in bewertungsrelevante PFAS möglich ist (Benskin et al., 2013; Harding-Marjanovic et al., 2015; Lee et al., 2014). Allerdings sind diese Abbauprobversuche auf

einige wenige Vorläufersubstanzen begrenzt. Daher wurden in diesem Projekt Böden aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden und Mannheim speziellen Batchversuchen, angelehnt an Schüttelversuch nach DIN 19529 (2015), unterzogen, um die Bildung von Transformationsprodukten aus Böden zu untersuchen. Für die Batch-Versuche wurde PFAS belasteter Boden zunächst im Säulenversuch bis zu einem Wasser/Feststoffverhältnis (WF) von 10 l/kg perkoliert, um den größten Teil der aktuell verfügbaren Stoffe auszuwaschen. Anschließend wurde das Bodenmaterial in 2,5 l Schottflaschen überführt und mit VE-Wasser bis zu einem WF von 2,5 l/kg wieder aufgefüllt. Die Flaschen wurden auf einem Horizontalschüttler 60 Tage lang bei 20 °C (± 2 °C) geschüttelt und regelmäßig beprobt und belüftet, um eine ausreichende Sättigung mit Sauerstoff zu gewährleisten. Dieser spezielle Schüttelversuch unterscheidet sich von der DIN 19529 (2015) im Wesentlichen durch ein etwas erhöhtes WF von 2,5 statt 2 l/kg, um mehr Eluatvolumen für die mehrmalige Beprobung und Analyse zu erhalten und durch eine längere Versuchsdauer und mehrmalige kontinuierliche Beprobung. Als Kontrolluntersuchung wurden einzelne Flaschen mit Bodenmaterial bei 120 °C autoklaviert, um mikrobiologische Aktivität auszuschließen. Dabei handelt es sich um eine invasive Methode, die auch die Bodenmatrix verändert. Die Autoklavierung ist jedoch eine schnelle, kostengünstige und verbreitete Methode zur Sterilisation (Hamid et al., 2020; Harding-Marjanovic et al., 2015).

Analytik

Wässrige Eluatproben wurden mittels SPE angereichert. Dazu wurden die Probe mit 40 µl internem Standard versetzt. Die Anreicherung erfolgte über SPE Kartuschen (Chromabond HR-XAW 30 mg, 1 ml, Macherey Nagel, Deutschland), die mit 4 ml 0,1 % NH₄OH in Methanol, 2 ml Methanol und 2 ml H₂O konditioniert sind. Anschließend wurde die wässrige Probe mittels gravimetrischen Flusses über die Kartusche gegeben. Die Kartusche wurde mit 2 ml H₂O gewaschen und mit 2 ml Methanol und 4 ml 0,1 % NH₄OH in Methanol eluiert. Das Extrakt wurde bei 40 °C mit N₂ bis zur vollständigen Trocknung eingengt und anschließend in 1 ml H₂O/MeOH (v/v 50:50) wiederaufgenommen. Wässrige Eluatproben, für die keine Anreicherung erforderlich war, wurden vor der Messung bei 7000 rcf zentrifugiert. Die Quantifizierung von Boden- und Eluatproben erfolgte mittels HPLC-MSMS. Eine HPLC 1260 und 1290 von Agilent Technologies, Deutschland wurde mit einem Triple Quadrupol 6470 und 6490 von Agilent Technologies, USA gekoppelt. Als stationäre Phase wurde eine Acquity BEH C18 (1.7 µm; 2.1 x 100 mm) Säule von Waters Corporation, USA mit einer Acquity BEH C18 VanGuard Vorsäule (1.7 µm; 2.1 x 5 mm) von Waters Corporation, USA verwendet. Als mobile Phase wurde eine Mischung aus Wasser und MeOH (A: 95/5 H₂O/MeOH (v/v), B: 95/5 MeOH/H₂O (v/v)) mit je 2 mM Ammoniumacetat als Puffer verwendet. Die Bestimmungsgrenze in wässrigen Proben betrug 0,01 µg/l, in Bodenproben 0,4 µg/kg und im TOP Assay 4 µg/kg.

4. Ergebnisse

4.1. Bodenuntersuchungen

Für die Untersuchungen wurden verschiedene Bodenproben aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden und Mannheim sowie einzelne Proben von Hintergrundflächen aus dem Bodendauerbeobachtungsprogramm der LUBW verwendet. Tabelle 2 zeigt eine Auflistung der untersuchten Böden und der wesentlichen Bodenkennwerte.

Tabelle 2. Übersicht zu den untersuchten Böden und Bodenkennwerten.

laufende Nummer	Boden	Tiefe (cm)	pH (CaCl ₂)	TOC (%)	Korngrößenverteilung		
					Sand (% 2-0,06 mm)	Schluff (% 63-2 µm)	Ton (% <2 µm)
1	Schw32	0-30	5,5	0,8	63.5	27.8	9.1
		30-50	5,6	0,4	64.0	25.2	10.6
2	A2 Sandweier	0-30	6,9	2,3	76.0	19.4	4.7
		30-50	6,8	0,8	86	10.2	3.4
3	BAD1_O5	0-30	6,5	1,2	29.6	54.8	15.9
		30-50	6,4	0,6	27.1	50.0	23.0
4	BB O2	0-30	7,1	6,6	40.0	45.2	14.9
		30-50	7,5	4,2	29.5	47	23.4
5	Si093	0-30	6,4	1,7	60.7	30.4	9
		30-50	6,5	0,9	60.3	27.6	12.4
6	BAD2E1	0-30	6,7	2,8	48.4	40.5	11.1
		30-50	6,4	1,9	49.6	29.5	20.9
7	Nie37	0-30	5,5	1,9	12.7	62.8	24.7
		30-50	6,2	0,8	10.1	61	29.7
8	WIMP1	0-50	7,2	1,6	34.95	42.5	22.7
9	NAW	0-50	7,0	3,9	44.4	24.5	30.9
10	Hü60	0-30	8,2*	1,9*	88,1*	8,3*	
11	BAD M4	0-30	7,5*	3,6*	69,6*	30,4*	
12	Aulendorf ⁺	0-30	6,1	2,5			
13	Lindenhof ⁺	0-30	5,5	3,4			
14	Sandtorf ⁺	0-30	6,7	0,9			
15	Stifterhof ⁺	0-30	6,1	1,3			

*Werte wurden von Projektpartnern ermittelt.

+ Böden aus Bodendauerbeobachtungsprogramm (LUBW).

4.1.1. Feststoffgehalte - eigene Untersuchungen

Die Feststoffgehalte der gesammelten Bodenproben wurden mittels zweifacher Methanol-Extraktion bestimmt. In allen untersuchten Ackerböden aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden und Mannheim konnten PFCAs von C4-C6 und C8-C10 nachgewiesen werden. In den Böden Si093 0-30 cm und 30-50 cm und Nie37 30-50 cm konnte kein PFHpA (C7) und in Nie37 30-50 cm auch kein PFUnA (C11) und PFDoA (C12) nachgewiesen werden. Ansonsten konnten auch die C11 und C12 Verbindungen der PFCAs im Feststoff der Böden nachgewiesen werden. Von den PFSAAs konnte PFOS bis auf die Böden Schw32 30-50 cm, Si093 0-30 cm und 30-50 cm und Nie37 30-50 cm in

allen anderen Böden nachgewiesen werden. Zusätzlich konnte im Boden BAD2E1 in geringen Mengen noch PFHpS nachgewiesen werden. FOSA konnte in vier Bodenproben (BAD2E1 0-30 cm und 30-50 cm, Hü60, BAD M4) und 6:2 FTSA (H4PFOS) in einem Boden (NAW) bestimmt werden. Die Summenkonzentration der PFAS (C4-C12 PFCAs, C4-C10 PFSA, FOSA und 6:2 FTSA (H4PFOS)) im Feststoff der einzelnen Böden ist in Abbildung 2 dargestellt. Die Böden weisen eine unterschiedliche Belastungshöhe auf, diese liegt teilweise fast zwei Größenordnungen auseinander. Die Summenkonzentrationen reichen von 9 bis 791 µg/kg. Der Median für die untersuchten Ackerböden lag bei 120 µg/kg. Für die kurzkettigen PFCAs wurden Konzentrationen im Median zwischen 1,5 und 3,3 µg/kg festgestellt. Für die langkettigen PFCAs sowie PFOS wurden Konzentrationen von bis zu 380 µg/kg gemessen. In einzelnen Böden lagen die Gehalte von PFDA und PFOS > 100 µg/kg, während sonst die Feststoffgehalte der langkettigen PFCAs und PFOS im Median bei 2,4 – 25 µg/kg lagen. FOSA wurde nur in Böden mit hohen PFOS Belastungen (Hü60, BAD M4, BAD2E1) in Konzentrationen von 9-24 µg/kg nachgewiesen. Aus den Feststoffgehalten der Böden lassen sich relative Verteilungen der einzelnen PFAS-Spezies an der Gesamtsumme berechnen (Abbildung 3). In den untersuchten Ackerböden dominieren vor allem die langkettigen PFAS, die eine relative Verteilung mit einem Median von 86% besitzen, während die kurzkettigen PFAS auf einen Median von 14% kommen. Die dominierenden Spezies (höchste gemessene Konzentration) im Feststoff sind in absteigender Reihenfolge PFDA (n=10), PFOA (n=5), PFOS (n=3). In den Böden untersuchten Hintergrundflächen (Aulendorf, Lindenhof, Sandtorf und Stifterhof) konnten keine PFAS Gehalte (>0,4µg/kg) im Feststoff bestimmt werden. Die einzelnen Feststoffgehalte sind in Tabelle 3 und Tabelle 4 dargestellt.

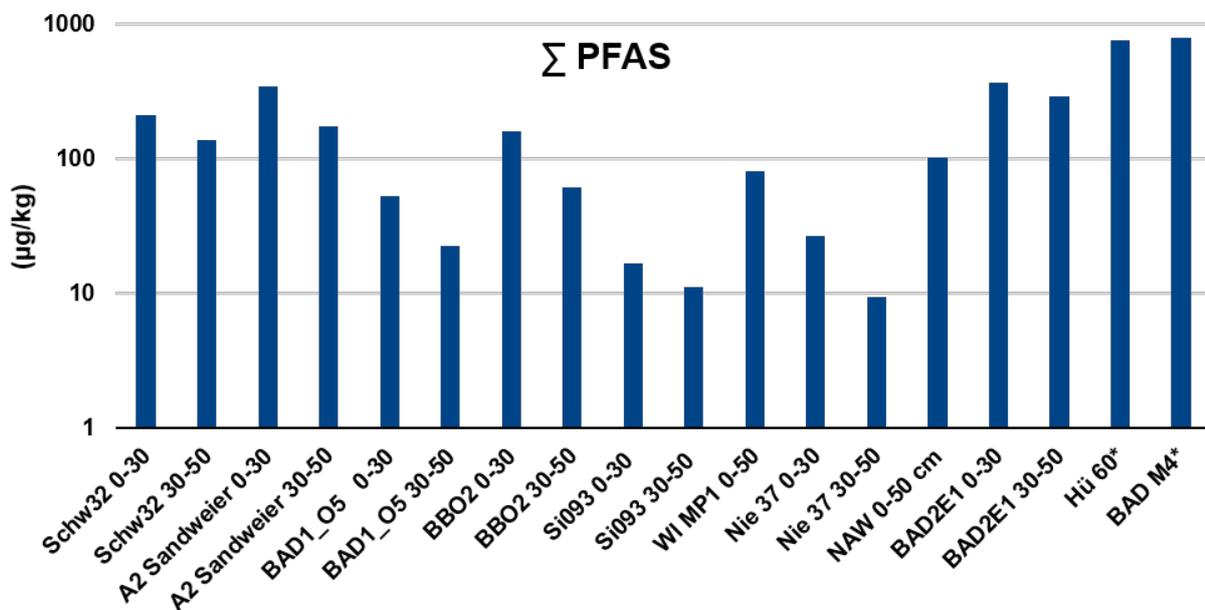


Abbildung 2. Summenkonzentration der PFAS im Feststoff der untersuchten Ackerböden aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden und Mannheim. (Summe PFAS = C4-C12 PFCAs, C4-C10 PFSA sowie FOSA und 6:2 FTSA (H4PFOS)). *Feststoffgehalte von Projektpartnern ermittelt.

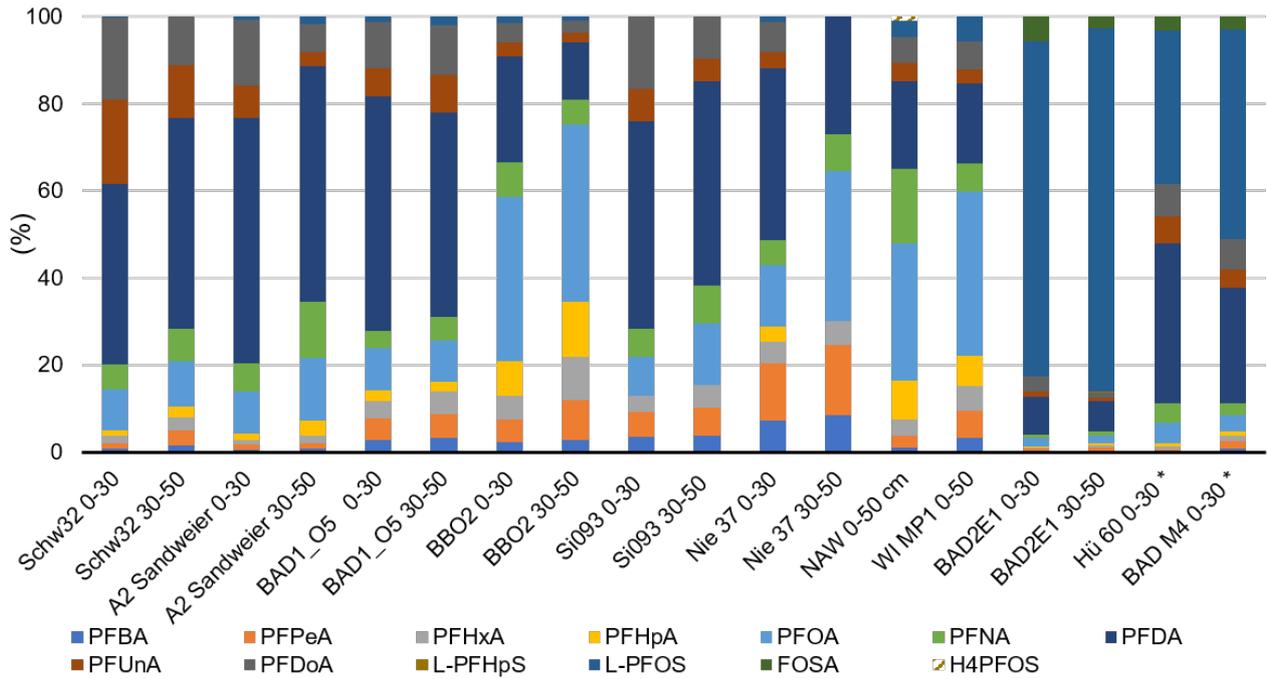


Abbildung 3. Relative Verteilung der Feststoffgehalte in den untersuchten Bodenproben aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden und Mannheim. *Feststoffgehalte wurden von Projektpartnern ermittelt.

Tabelle 3. Feststoffgehalte der Bodenproben aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden und Mannheim für die Tiefen 0-30 cm und 0-50 cm. *Werte wurden von Projektpartnern ermittelt. BG des Projektpartners 1 µg/kg. BG = Bestimmungsgrenze.

0-30 / 0-50 cm	Feststoffgehalte (µg/kg)										
	Schw32 0-30 cm	A2 Sandweier 0-30 cm	BAD1_O5 0-30 cm	BB02 0-30 cm	Si093 0-30 cm	BAD2E1 0-30 cm	Nie37 0-30 cm	WIMP1 0-50 cm	NAW 0-50 cm	Hü60* 0-30 cm	BAD M4* 0-30 cm
PFBA	1,5	1,9	1,5	3,7	0,6	0,9	2,0	2,7	1,1	<BG	7
PFPeA	3,1	4,2	2,7	8,4	0,9	1,9	3,5	5,2	2,8	5	14
PFHxA	3,3	4,1	2,1	8,8	0,6	1,5	1,3	4,6	4,0	6	10
PFHpA	3,0	4,6	1,4	13	<BG	1,1	0,9	5,7	9,0	4	7
PFOA	20	34	5,1	61	1,4	6,9	3,8	31	33	37	30
PFNA	12	22	2,2	13	1,1	2,8	1,5	5,3	18	34	21
PFDA	88	195	29	40	7,8	31	10,5	15	21	280	210
PFUnA	41	26	3,4	5,2	1,3	5,0	1,0	2,6	4,4	48	34
PFDoA	39	52	5,8	7,3	2,7	13	1,8	5,3	6,2	57	55
PFBS	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
PFPeS	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
PFHxS	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
PFHpS	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,4	<BG	<BG	<BG	<BG	380
PFOS	0,6	2,7	0,6	2,2	<BG	282	0,4	4,7	3,7	270	<BG
PFNS	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
PFDS	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
6:2 FTSA (H4PFOS)	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	1,1	<BG	<BG
FOSA	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	21	<BG	<BG	<BG	24	23

Tabelle 4. Feststoffgehalte der Bodenproben aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden und Mannheim für die Tiefen 30-50 cm.

30-50 cm Substanz	Feststoffgehalte (µg/kg)						
	Schw32	A2 Sandweier	BAD1_O5	BB02	Si093	BAD2E1	Nie37
PFBA	2,1	1,4	0,7	1,7	0,4	1,0	0,8
PFPeA	5	2,1	1,2	5,6	0,7	2,0	1,5
PFHxA	4,1	3,2	1,2	6,1	0,6	1,6	0,5
PFHpA	3,3	6,0	0,5	7,8	<BG	1,2	<BG
PFOA	14	25	2,1	25	1,5	5,3	3,3
PFNA	11	23	1,2	3,5	0,9	2,8	0,8
PFDA	66	95	11	8,1	5,1	20	2,6
PFUnA	17	5,7	1,9	1,3	0,6	2,1	<BG
PFDoA	16	11	2,6	1,7	1,1	3,5	<BG
PFBS	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
PFPeS	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
PFHxS	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
PFHpS	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
PFOS	<BG	2,8	0,4	0,6	<BG	243	<BG
PFNS	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
PFDS	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
6:2 FTSA (H4PFOS)	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
FOSA	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	9,0	<BG

4.1.2. Weitere verfügbare Feststoffgehalte aus Datenbanken des Landkreises Rastatt und der Stadt Baden-Baden

Zur Verifizierung der Datenlage wurde dem ZAG eine Datenbank des Landkreises Rastatt und der Stadt Baden-Baden durch die Arcadis GmbH zur Verfügung gestellt. Die Auswertung der Datenbanken zu PFAS-Gehalten im Feststoff (Methanol-Extraktion) und im 2:1 Eluat (nach DIN 19529 oder DIN 19528) ergab, dass vor allem kurzkettige PFAS über die Feststoffextraktion nicht vollständig erfasst werden (Abbildung 4), während in den 2:1 Schütteltests die kurzkettigen PFAS sehr häufig detektiert wurden. Diese Unterschiede sind auf die unterschiedlichen Bestimmungsgrenzen der einzelnen Verfahren zurückzuführen. Während für die wässrigen Eluate Bestimmungsgrenzen von 0,01 µg/l erreicht werden, liegen die Bestimmungsgrenzen im Feststoff in der Regel bei 1 µg/kg.

Die Feststoffgehalte der in diesem Projekt untersuchten Böden und die Auswertung der Datenbank zeigen, dass kurzkettige PFAS im Feststoff meist nur in geringen Konzentrationen (<10 µg/kg) nachgewiesen werden, während sie in 2:1 Eluaten sehr häufig detektiert werden. Das Belastungspotential von kurzkettigen PFAS für das Grundwasser wird daher mittels 2:1 Schütteltest oder Säulenversuchen bis WF 2 besser erfasst. Langkettige PFAS wie PFUnA und PFDoA wurden jedoch häufiger bei der Feststoffextraktion gefunden und seltener in den Eluaten. Diese Ergebnisse stimmen mit den Ergebnissen aus der Literatur überein.

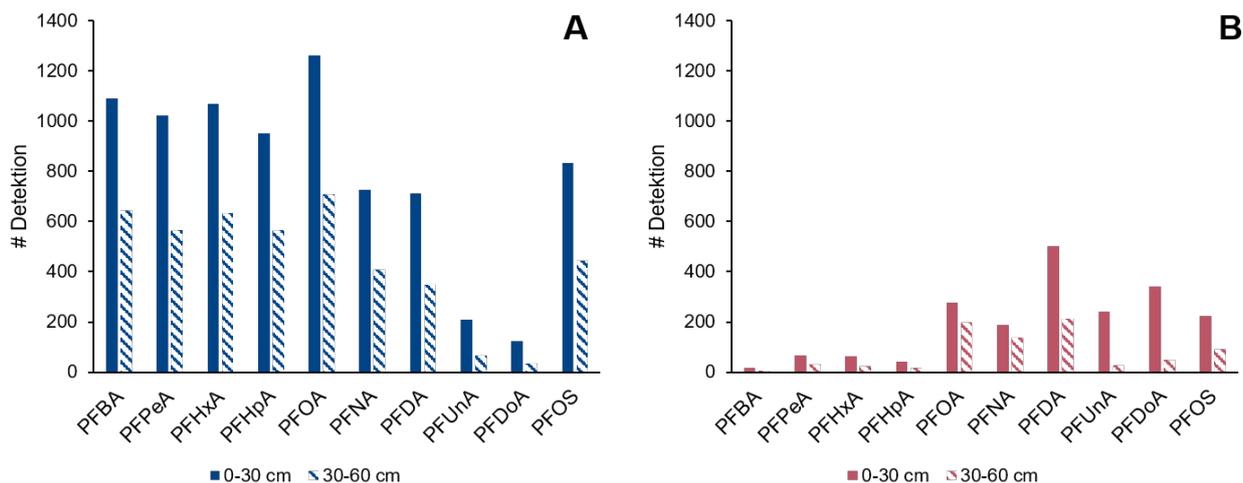


Abbildung 4. Anzahl der Detektionen von PFAS in (A) 2:1 Eluaten und (B) bei der methanolischen Feststoffextraktion in verschiedenen Böden und Tiefen aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden und Mannheim aus der Datenbank des Landkreises Rastatt und der Stadt Baden-Baden.

4.1.3. Total Oxidizable Precursor (TOP) Assay

Der TOP Assay ist ein Summenparameter, der durch chemische Oxidation PFAS-Vorläuferverbindungen in analysierbare PFAS umwandelt. Dabei wird eine $S_2O_8^{2-}$ haltige Lösung erhitzt, sodass Sulfat-Radikale gebildet werden, die im basischen Milieu zu OH-Radikalen weiter reagieren und anschließend die PFAS-Vorläuferverbindungen oxidieren (Houtz and Sedlak, 2012). Damit lässt sich das Ausmaß einer PFAS Verunreinigung neben den in der Einzelstoffanalytik nachweisbaren Substanzen erweitern und ein potenzielles Reservoir an PFAS Transformationsprodukten abschätzen. Allerdings lässt dieser Summenparameter keine Rückschlüsse auf die Identität der Vorläuferverbindungen zu. Er zeigt nur an, dass Vorläufer vorhanden sind, die potenziell in PFAAs umgewandelt werden können. Der TOP Assay wurde von Houtz and Sedlak (2012) veröffentlicht und seitdem gibt es zahlreiche Modifikationen der ursprünglichen Methode (Göckener et al., 2020; Janda et al., 2019; Kaiser et al., 2021). Daher kann es aufgrund von methodischen Unterschieden zu teils starken Schwankungen in den Ergebnissen kommen.

In Kombination mit den Untersuchungen in Kapitel 4.4 wurden für die zwei Böden A2 Sandweier 0-30 cm und Schw32 0-30 cm zusätzlich zur Bestimmung der Feststoffgehalte zwei TOP Assay Untersuchungen nach der Methode von Göckener et al. (2020) (TOPdirekt) durchgeführt. Die Ergebnisse (Abbildung 5) zeigen in beiden Böden eine erhebliche Zunahme der PFCA-Konzentrationen sowohl für kurz- als auch langkettige PFAS nach dem TOP Assay. Diese Ergebnisse stimmen mit den Ergebnissen aus der Literatur überein. Bugsel and Zwiener (2020) konnten zeigen, dass in kontaminierten Bodenproben aus der Region Rastatt/Baden-Baden und Mannheim polyfluorierte Alkylphosphatdiester (diPAPs) der Kettenlänge 4:2/6:2 bis zu 12:2/14:2 zu finden sind. So ist auch in diesen Böden die Bildung von PFCAs der Kettenlänge C10-C12 möglich. Allerdings kommt es beim TOP Assay zu Kettenverkürzungen bei den Transformationsprodukten, sodass es nicht möglich ist, von der Kettenlänge des Transformationsproduktes auf die Kettenlänge des Vorläufers zu schließen. So bildet z.B. das 8:2 diPAP im TOP Assay auch PFBA genau wie das 6:2diPAP (Houtz and Sedlak, 2012). Jedoch kann nur das 8:2 diPAP in PFOA umgewandelt werden, nicht aber das 6:2 diPAP (Houtz and Sedlak, 2012). Insgesamt zeigen die TOP Assay Ergebnisse, dass in bestimmten Böden im Raum Rastatt/Baden-Baden noch ein erhebliches Reservoir zur Bildung von PFCAs besteht. Es lässt sich aber nicht abschätzen, ob auch das gesamte Reservoir an PFAS- Vorläufern vom TOP Assay vollständig transformiert wird. Es bestehen also Unsicherheiten bezüglich Menge und Art der entstehenden Transformationsprodukte.

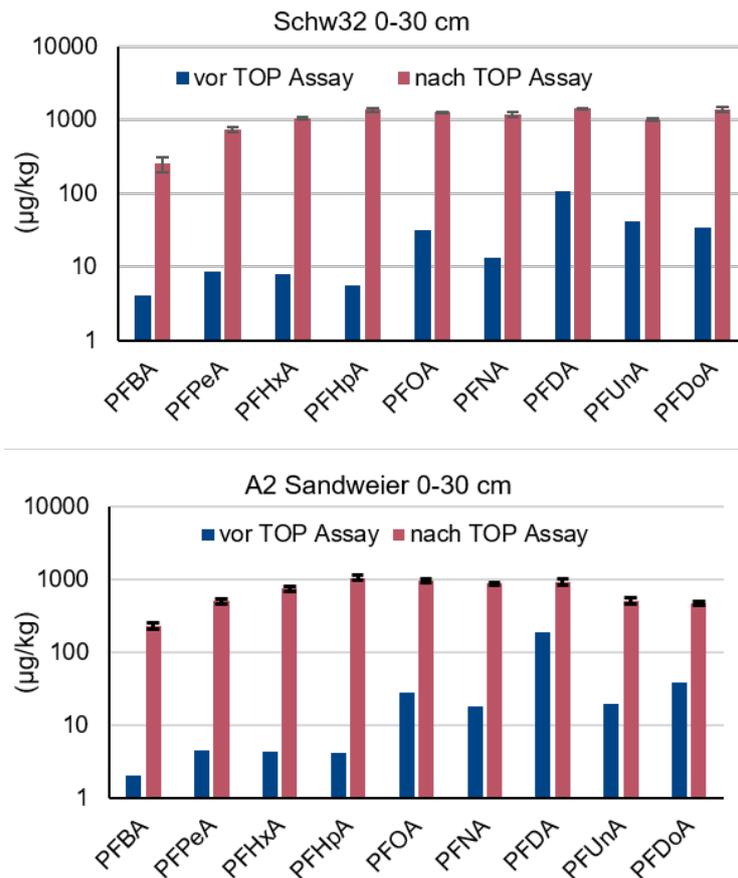


Abbildung 5. Vergleich der Feststoffgehalte vor und nach TOPdirekt-Assay für die Böden Schw32 0-30 cm und A2 Sandweier 0-30 cm.

4.2. Säulenversuche nach DIN 19528

Im folgenden Kapitel sind die Ergebnisse der Säulenversuche nach DIN 19528 (2009) dargestellt. Es wurden methodische Fragestellungen hinsichtlich der Eignung der DIN 19528 für PFAS untersucht (z.B. Kontaktzeit). Für die Säulenversuche wurden die Proben feldfrisch in die Säule eingebaut. Es erfolgte keine Siebung oder Trocknung. Schwer perkolierbare Böden (z.B. stark tonige Böden) wurden entsprechend der Vorgehensweise nach DIN 19528 mit 80 % Sand (Trockenanteil) gemischt, um eine gleichmäßige Perkolation zu ermöglichen.

4.2.1. Einfluss Kontaktzeit

Für die Fragestellung, ob die in der Norm festgelegte Kontaktzeit von 5 h zur Einstellung von hinreichenden Gleichgewichtsbedingungen von PFAS im Säulenversuch ausreicht, wurden Säulenversuche mit Bodenmaterial von „Hü60“ mit unterschiedlichen Kontaktzeiten von 5 und 15 Stunden durchgeführt. Die Ergebnisse in Abbildung 6 zeigen keinen nennenswerten Unterschied zwischen längerer (15 h) und der in DIN 19528 (5 h) festgelegten Kontaktzeit. Aufgrund eines vergleichbaren Elutionsverhaltens bei stark unterschiedlicher Kontaktzeit und vergleichbaren ausgetragenen Massen pro Masse Trockensubstanz für unterschiedliche Kontaktzeiten kann festgestellt werden, dass die Kontaktzeit von 5 h entsprechend der Festlegung nach DIN 19528 für

PFAS geeignet ist. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurde im Laufe der Projektlaufzeit der Versuch bei beiden Kontaktzeiten wiederholt. Auszüge aus dieser Wiederholuntersuchung sind in Abbildung 7 dargestellt. Zum einen zeigt der Vergleich der Ergebnisse aus der wiederholten Prüfung (vgl. Elutionsverläufe in Abb. 6 und 7) eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Säulenversuche zur Untersuchung von PFAS, zum anderen auch für verschiedene Versuchsbedingungen und es zeigen sich erneut keine Unterschiede bei Kontaktzeiten von 5 und 15 Stunden.

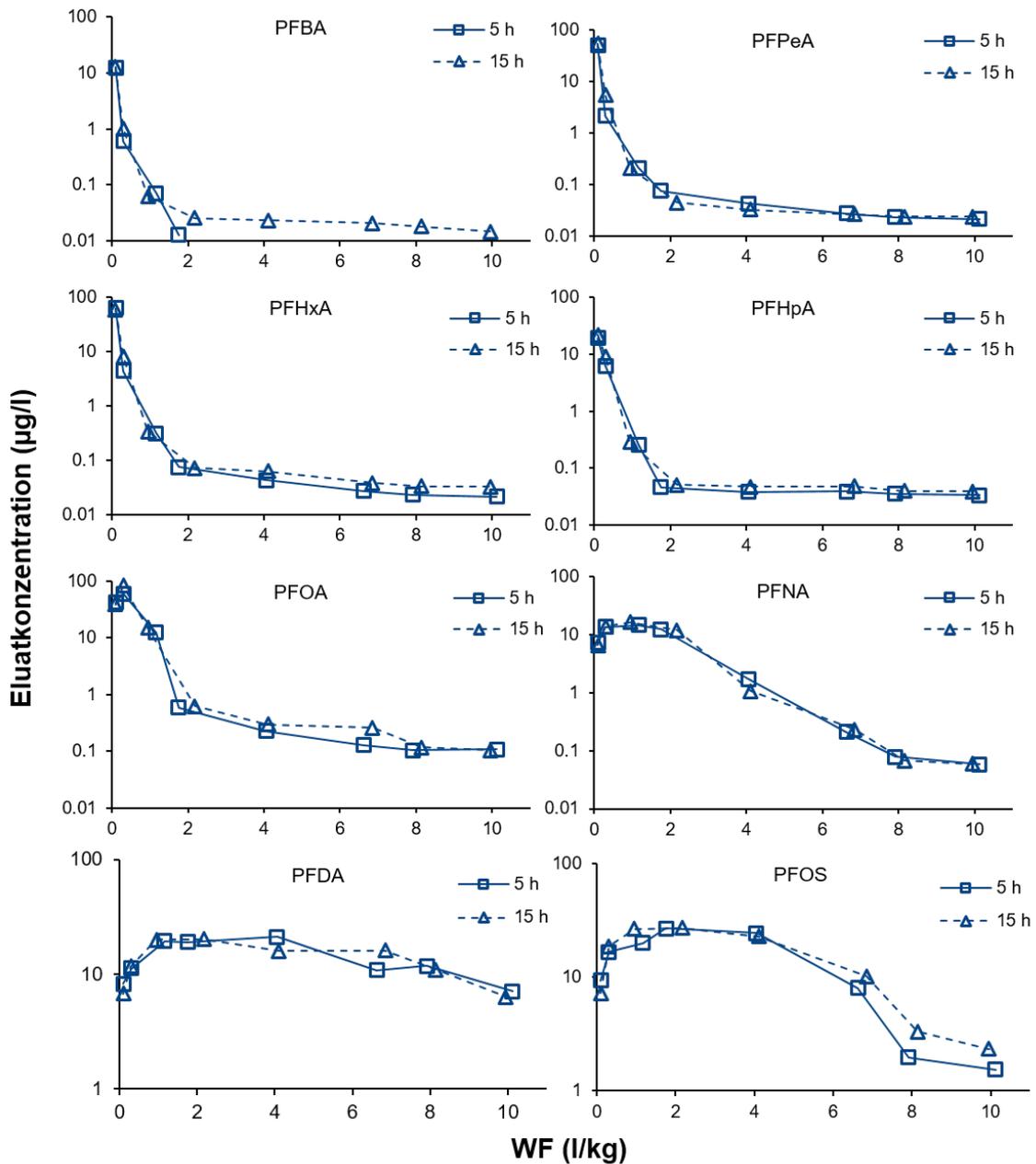


Abbildung 6. Einfluss der Kontaktzeit (5 und 15 Stunden) auf das Elutionsverhalten von PFAS mit einer Bodenprobe aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden.

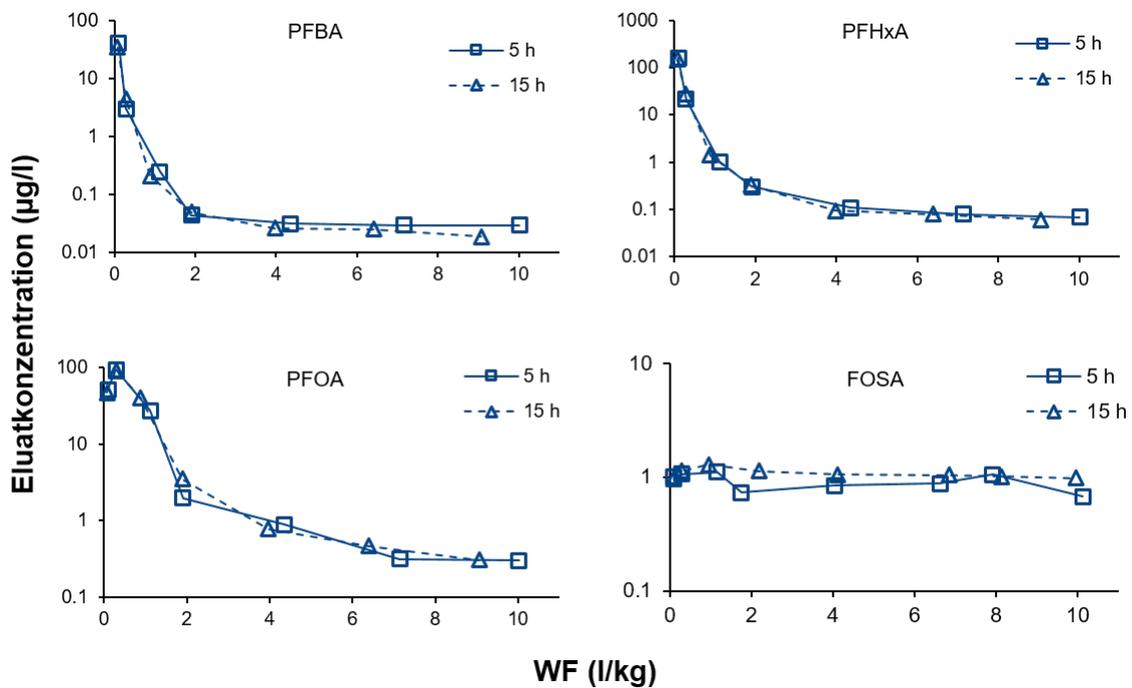


Abbildung 7. Ausgewählte Ergebnisse aus einer erneuten Durchführung von Säulenversuchen mit unterschiedlicher Kontaktzeit. Diese Ergebnisse, im Vergleich zu Abbildung 6, zeigen sehr gute Reproduzierbarkeiten von Säulenversuchen zur Untersuchung von PFAS auch bei diesen unterschiedlichen Versuchsbedingungen.

4.2.2. PFAS-Konzentrationen in Säuleneluat von Bodenproben aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden und Mannheim

Die kontaminierten Bodenproben aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden und Mannheim wurden nach der Prüfung unterschiedlicher Kontaktzeiten in ausführlichen Säulenversuchen bis WF 10 l/kg mit der in der DIN 19528 festgelegten Kontaktzeit von 5 Stunden untersucht. WF ist das Wasser/Feststoff-Verhältnis im Perkolationsverfahren und wird als Verhältnis des bis zur Probenahme insgesamt durch die Säule geströmten Flüssigkeitsvolumens (hier: Wasser in Liter) zur eingebauten Trockenmasse der Untersuchungsprobe (hier: Untersuchungsprobe in kg Trockenmasse) definiert. Einen Überblick über die PFAS-Konzentrationen im bis WF 2 kumulierten Säuleneluat zeigen Tabelle 6 und Tabelle 7. Die Berechnung von kumulierten Konzentrationen erfolgt entsprechend dem Verfahren nach DIN 19528, indem die ausgetragene Masse bei jeder Eluatfraktion aufsummiert und durch das insgesamt bis WF 2 erhaltene Eluatvolumen geteilt wird. Sie wird wie erläutert aus den Eluatfraktionen des ausführlichen Säulenversuchs berechnet oder mit einem Säulenkurztest bis WF 2 (1 Punkt Verfahren) direkt bestimmt. Die höchsten gemessenen kumulativen WF 2 Konzentration in den Säuleneluat der untersuchten Böden zeigen in nach Häufigkeit absteigender Reihenfolge die PFAS: PFOA (n=10), PFDA (n=5) und PFOS (n=3). Die höchste kumulative WF 2 Konzentration zeigt PFOS mit 29 µg/l. Generell dominieren jedoch die PFCAs die Eluatkonzentrationen der untersuchten Bodenproben deutlich (Abbildung 8). Die

kumulierten Konzentrationen bei WF 2 sind die bewertungsrelevanten Referenzkonzentrationen nach der kommenden Mantelverordnung und bestehenden Ländererlassen und werden zum Grenzwertvergleich herangezogen. In allen untersuchten Bodenproben konnten C4-C10 PFCAs im Säuleneluat nachgewiesen werden. Bis auf die Böden Nie37 und BB02 30-50 cm konnte in allen Böden auch PFUnA in mindestens einer Eluatprobe mit einer Konzentration von $\geq 0,01 \mu\text{g/l}$ gemessen werden. PFDoA wurde ebenfalls mit Ausnahme der Böden BB02, Si093, Nie37 und NAW in allen Böden in mindestens einer Eluatprobe oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen. PFOS war die am häufigsten detektierte PFSA, die in den Säuleneluaten aller Böden, mit Ausnahme von Nie37, nachgewiesen werden konnte. In Böden, in denen PFOS mit Feststoffgehalten $>200 \mu\text{g/kg}$ gemessen wurden (Hü60, BAD M4 und BAD2E1), konnten ebenfalls PFBS, PFHxS, PFHpS und FOSA im Säuleneluat bei WF 2 bestimmt werden. Ansonsten wurden PFBS, PFHxS, PFHpS nur in vereinzelt Säuleneluaten gemessen. Die PFSA's PFPeS, PFNS und PFDS konnten hingegen in keiner Eluatprobe gemessen werden. 6:2 FTSA (H4PFOS) konnte nur in Säuleneluaten der Böden NAW und BAD M4 nachgewiesen werden.

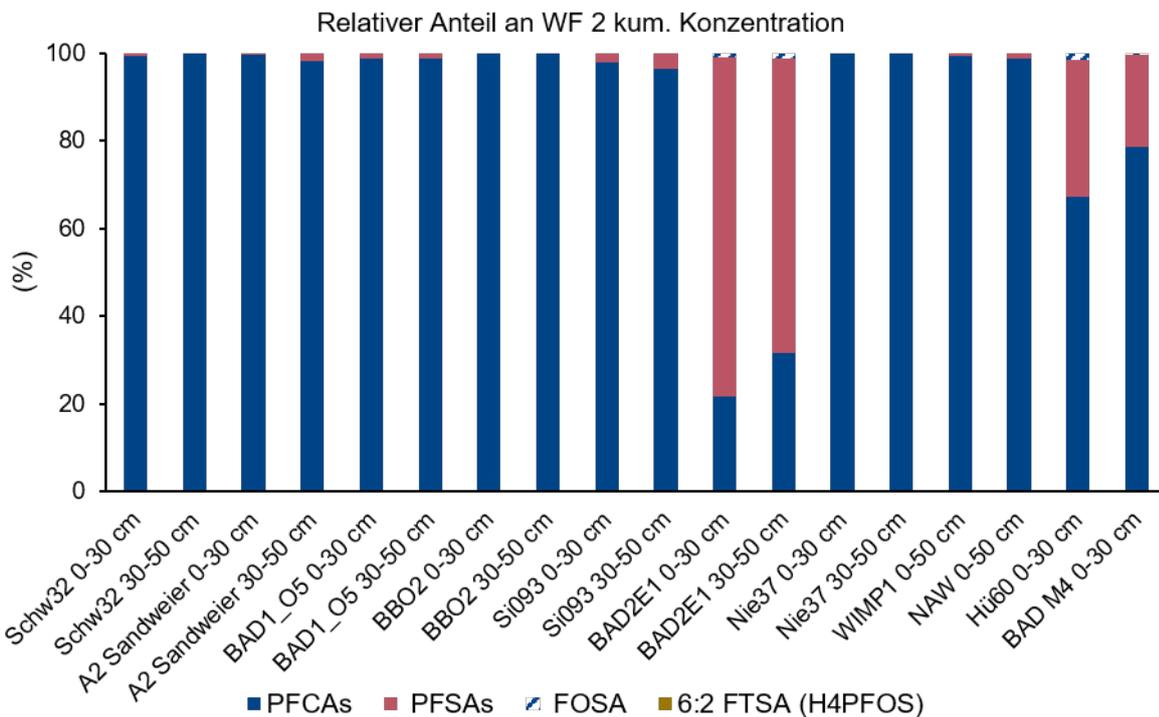


Abbildung 8. Relativer Anteil von C4-C12 PFCAs, C4-C10 PFSA's, FOSA und 6:2 FTSA (H4PFOS) an kumulierten WF 2 Konzentrationen aus ausführlichen Säulenversuchen mit Bodenproben aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden und Mannheim.

Zur Beurteilung einer nachteiligen Veränderung der Beschaffenheit des Grundwassers aus schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten und zur Beurteilung des Sickerwassers im Rahmen der Verdachtsermittlung wurden per Erlass des Umweltministeriums Baden-Württemberg vom

21.08.2018 für 13 PFAS Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS) und vorläufige GFS sowie die Quotientensumme (QS) aus sieben PFAS eingeführt. Die einzelnen GFS- sowie vorläufige GFS für PFAS sind in Tabelle 5 dargestellt. Wird ein GFS- oder vorläufiger GFS-Wert im Sickerwasser überschritten oder ist die QS >1, liegt der Verdacht einer schädlichen Bodenveränderung oder Altlast mit PFAS vor und zieht weitere Detail-Untersuchungen nach sich. In Abbildung 9 ist der Verlauf der QS (sieben bewertungsrelevante PFAS) für die untersuchten Ackerböden dargestellt. Es zeigt sich, dass die QS von 1 in den untersuchten Böden über weite WF überschritten wird. Nur bei den Böden Si093 0-30 cm, 30-50 cm und Nie 37 30-50 cm fällt die QS im Verlauf der Untersuchung unter 1. Der Boden BAD M4 weist mit einer anfänglichen QS von 950 die höchste QS Überschreitung auf. Die QS übersteigt zu Beginn des Säulenversuchs den Wert von 1 oftmals um mehrere Größenordnungen. Sind hohe Feststoffgehalte an PFOA, PFNA oder PFOS in den Böden gemessen worden, so wird die QS im Säulenversuch auch über weite WF hin überschritten und klingt nur sehr langsam ab. Kurzkettige PFAS unterschreiten ihre jeweilige GFS bis WF 4 l/kg, während PFOA, PFNA, PFDA und PFOS die GFS oftmals lange überschreiten.

Tabelle 5. GFS-Werte und vorläufige GFS-Werte für PFAS im Grundwasser zur Beurteilung einer nachteiligen Veränderung der Beschaffenheit des Grundwassers und im Sickerwasser zur Gefahrenverdachtsmittlung für eine schädliche Bodenveränderung oder Altlast.

Substanz	Akronym	GFS (µg/l)	vorläufige GFS (µg/l)
Perfluorbutansäure	PFBA	10	
Perfluorpentansäure	PFPeA		3
Perfluorhexansäure	PFHxA	6	
Perfluorheptansäure	PFHpA		0,3
Perfluoroctansäure	PFOA	0,1	
Perfluorononansäure	PFNA	0,06	
Perfluordecansäure	PFDA		0,1
Perfluorbutansulfonsäure	PFBS	6	
Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS	0,1	
Perfluorheptansulfonsäure	PFHpS		0,3
Perfluoroctansulfonsäure	PFOS	0,1	
6:2 Fluortelomersulfonsäure	6:2 FTSA (H4PFOS)		0,1
Perfluoroctansulfonamid	FOSA		0,1

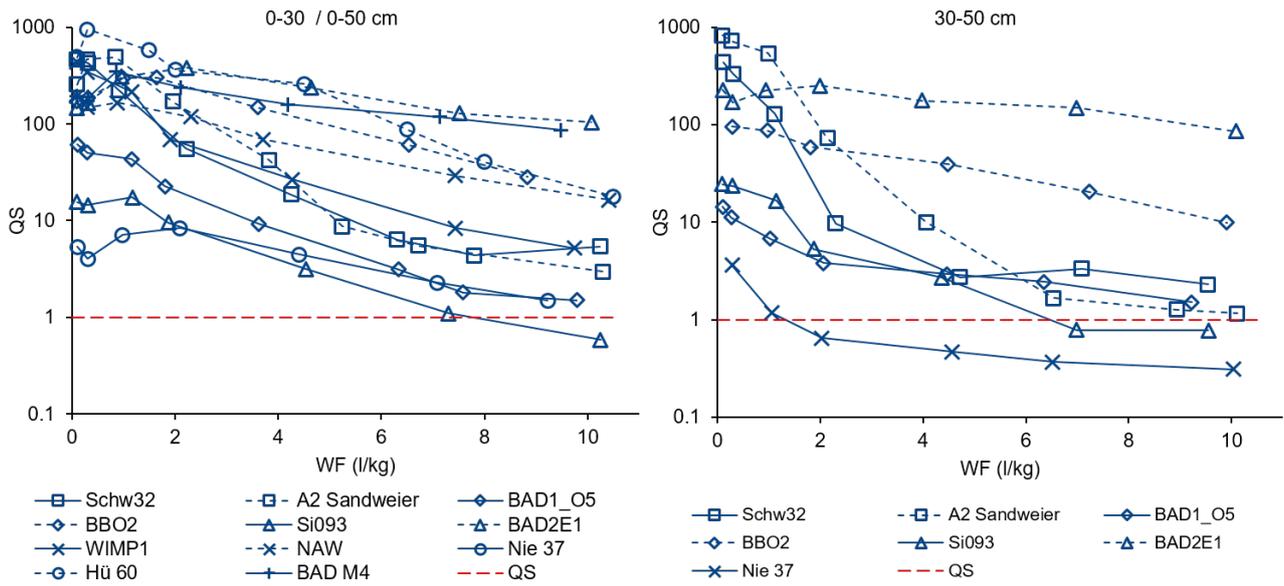


Abbildung 9. Verlauf der Quotientensumme (QS), bestehend aus sieben bewertungsrelevanten PFAS, in Säuleneluaten verschiedener Böden aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden und Mannheim.

Tabelle 6. Kumulierte WF 2 Konzentrationen in Säuleneluaten berechnet aus ausführlichen Säulenversuchen mit Bodenmaterial aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden und Mannheim für Bodenproben der Tiefe 0-30 cm und 0-50 cm.

0-30 / 0-50 cm	WF 2 l/kg kumuliert (µg/l)										
	Substanz	Schw32 0-30 cm	A2 Sandweier 0-30 cm	BAD1_O5 0-30 cm	BB02 0-30 cm	Si093 0-30 cm	BAD2E1 0-30 cm	Nie37 0-30 cm	WIMP1 0-50 cm	NAW 0-50 cm	Hü60 0-30 cm
PFBA	0,53	1,1	0,70	2,2	0,21	0,39	0,04	1,0	0,44	0,67	1,5
PFPeA	1,6	2,3	1,2	5,6	0,33	0,76	0,09	2,2	0,92	2,9	5,1
PFHxA	1,3	2,4	1,1	6,0	0,26	0,73	0,11	2,5	1,7	3,5	6,7
PFHpA	1,0	2,1	0,85	9,6	0,18	0,53	0,10	2,9	2,8	1,9	2,3
PFOA	8,7	15	2,2	26	0,77	2,7	0,54	16	10	14	12
PFNA	3,9	8,6	0,78	1,2	0,34	0,72	0,12	1,5	2,0	13	2,6
PFDA	18	13	2,6	0,3	0,48	2,1	0,16	0,63	0,47	19	3,2
PFUnA	1,2	0,60	0,13	<BG	0,013	0,1	<BG	0,04	0,03	0,23	0,17
PFDoA	0,65	0,12	0,03	<BG	<BG	0,05	<BG	0,02	<BG	0,09	0,04
PFBS	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
PFPeS	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
PFHxS	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,030	<BG	0,02	0,04	0,021	0,013
PFHpS	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,17	<BG	<BG	<BG	0,22	0,08
PFOS	0,24	0,12	0,12	0,04	0,05	29	<BG	0,16	0,16	25	9,0
PFNS	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
PFDS	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
6:2 FTSA (H4PFOS)	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,011	<BG	<BG
FOSA	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,32	<BG	<BG	<BG	1,2	0,12

Tabelle 7. Kumulierte WF 2 Konzentrationen in Säuleneluaten berechnet aus ausführlichen Säulenversuchen mit Bodenmaterial aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden und Mannheim für Bodenproben der Tiefe 30-50 cm.

30-50 cm	WF 2 l/kg kumuliert (µg/l)						
Substanz	Schw32	A2 Sandweier	BAD1_O5	BB02	Si093	BAD2E1	Nie37
PFBA	0,9	0,60	0,14	1,0	0,15	0,42	0,03
PFPeA	1,9	0,82	0,24	3,5	0,23	0,74	0,06
PFHxA	1,6	1,3	2,2	3,9	0,21	0,69	0,05
PFHpA	1,1	2,4	0,11	3,6	0,17	0,47	0,03
PFOA	5,5	8,8	0,39	7,0	0,62	2,4	0,10
PFNA	2,6	13	0,12	0,27	0,68	0,95	0,013
PFDA	10	12	0,34	0,09	1,0	3,4	0,017
PFUnA	0,50	0,20	0,02	<BG	0,04	0,09	<BG
PFDoA	0,21	0,07	<BG	<BG	<BG	0,04	<BG
PFBS	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
PFPeS	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
PFHxS	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,03	<BG
PFHpS	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,31	<BG
PFOS	<BG	0,8	0,02	<BG	0,1	19	<BG
PFNS	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
PFDS	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
6:2 FTSA (H4PFOS)	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
FOSA	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,364	<BG

4.2.3. Elutionsverhalten PFAS

Zur Untersuchung des Elutionsverhaltens wurden mit PFAS kontaminierte Bodenproben ausführlichen Säulenversuchen bis WF 10 l/kg unterzogen. Die Ergebnisse (Abbildung 10) zeigen ein rasches Abklingen von kurzkettigen Verbindungen ohne signifikante Rückhaltung, während sich mit zunehmender fluorierter Kettenlänge das Abklingverhalten verlangsamt. Die C4-C7 PFCA zeigen in den einzelnen Böden ein nahezu identisches Abklingverhalten. Die Anfangskonzentrationen (im Mittel 10 µg/l) gehen bis WF 2 um bis zu zwei Größenordnungen zurück. Für WF > 4 stellt sich für die C4-C7 PFCA jedoch ein relativ konstantes Tailing (gleichbleibende Konzentrationen) ein, anstatt unter die Bestimmungsgrenze abzufallen. PFOA zeigt ein ähnliches Abklingverhalten wie die C4-C7 PFCA Verbindungen und wird nur in geringem Maße retardiert. Liegen bei PFOA hohe Anfangskonzentrationen vor, klingen diese rasch ab und haben sich bis WF 2 um circa eine Größenordnung verringert. Jedoch fallen die PFOA Eluatkonzentrationen bis WF 10 nicht unter die Bestimmungsgrenze. PFNA Anfangskonzentrationen liegen meist deutlich unter dem Konzentrationsniveau von PFOA und klingen auch langsamer ab als PFOA. PFDA Konzentrationen liegen zu Beginn der Säulenversuche auf einem ähnlichen Niveau wie PFNA, allerdings klingen hier die Konzentrationen nur in einigen Böden langsam ab, während in den meisten Böden sich ein konstantes Konzentrationsniveau im Tailing einstellt. PFUnA und PFDoA Konzentrationen im Säuleneluat verhalten sich ähnlich wie PFDA und bleiben über die untersuchten WF Fraktionen weitestgehend auf konstantem Konzentrationsniveau. Dies zeigt, dass die sehr langkettigen (>C10) PFCA nur in einem sehr geringen Maß mobilisiert werden. Die am häufigsten detektierte PFSA, PFOS verhält sich im Säulenversuch ähnlich wie PFDA. PFOS Konzentrationen bleiben über weite WF relativ stabil. Bei PFOS zeigte sich bereits bezüglich der Feststoffgehalte ein sehr differenziertes Bild. In den Böden BAD2E1, Hü60 und BAD M4 konnten Gehalte von >200 µg/kg gemessen werden. Diese Böden zeigen auch im Säuleneluat stark erhöhte Konzentrationen, während in den restlichen Böden die gemessenen Feststoffkonzentrationen deutlich <10 µg/kg sind und keine Eluatkonzentrationen über 1 µg/l auftreten. PFOS ist demnach, verglichen mit der homologen PFCA PFNA, deutlich weniger mobil und verhält sich ähnlich wie PFDA.

Das Abklingverhalten spiegelt sich auch in der anschließenden Massenbilanz wider. Kurzkettige PFAS werden bis auf den Boden Nie37 vollständig aus dem Boden ausgetragen und im Eluat wiedergefunden. Mit zunehmender Kettenlänge der PFAS verbleiben immer größere Anteile im Boden und werden kaum ausgetragen. Um fehlende Massen im Eluat genauer zu untersuchen, wurden für fünf Böden die Säulen nach Abschluss des Säulenversuches geöffnet, die Säulenpackung entnommen und der Feststoffgehalt der Böden bestimmt (vgl. Abbildung 11). Dabei konnte die fehlende Masse der kurzkettigen PFAS in der Bodenprobe Nie37 im Feststoff wiedergefunden werden. Nie37 stellt jedoch eine Ausnahme dar. In allen anderen Böden konnten die kurzkettigen Substanzen vollständig im Eluat wiedergefunden werden. Aus Abbildung 11 wird

ebenfalls deutlich, dass die kurzkettingen PFAS teilweise eine Wiederfindung deutlich über 120% aufweisen und dass vereinzelt auch noch Gehalte im Feststoff nach dem Säulenversuch zu beobachten sind. Zusammen mit dem anhaltenden Tailing der Eluatkonzentrationen für $WF > 4$ sind dies Anzeichen auf eine zusätzliche Produktion von PFAS aus im Boden vorliegenden Vorläufern.

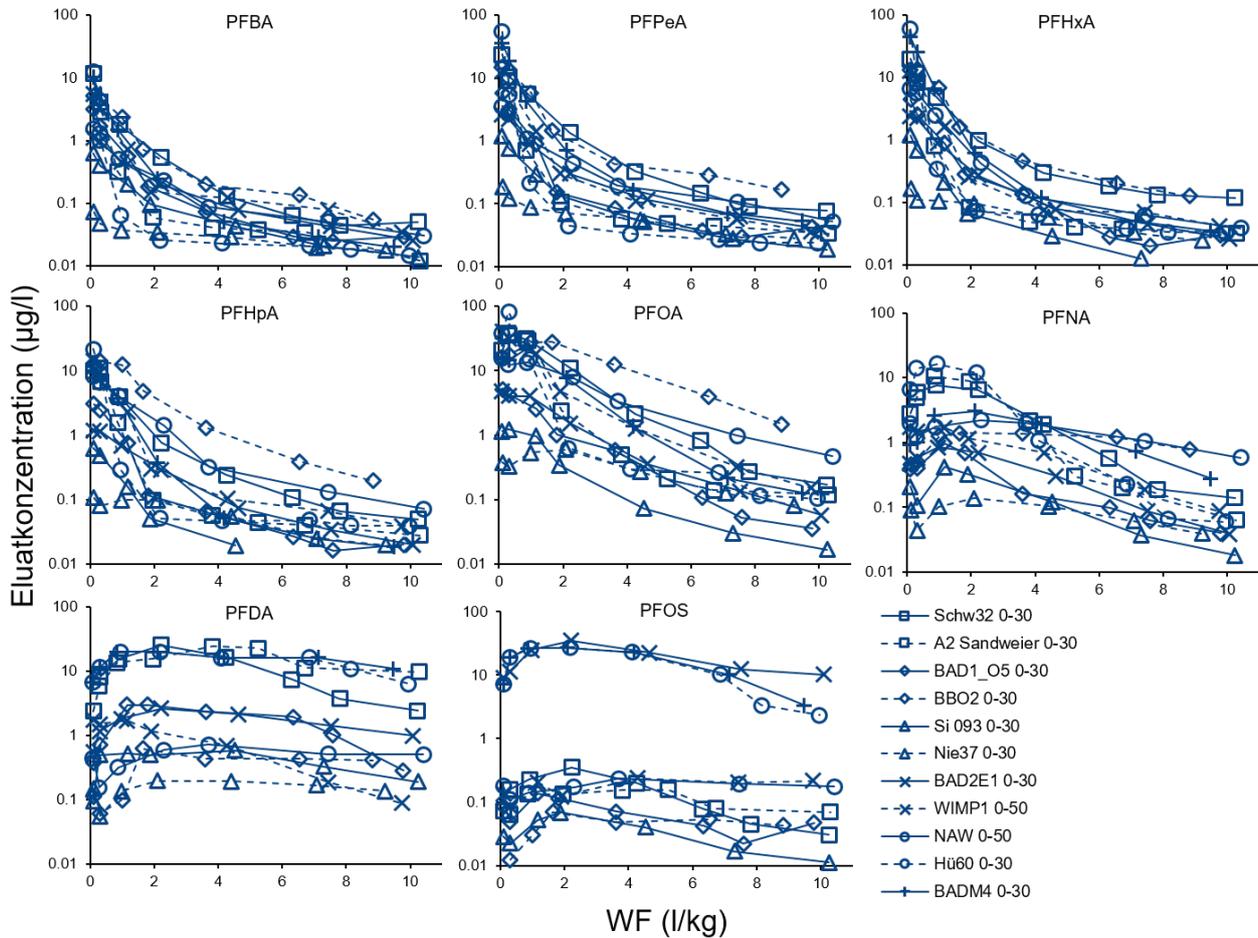


Abbildung 10. Abklingverhalten der Konzentrationen von PFAS Verbindungen in Säuleneluaten von kontaminierten Böden 0-30 cm und 0-50 cm aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden und Mannheim in ausführlichen Säulenversuchen.

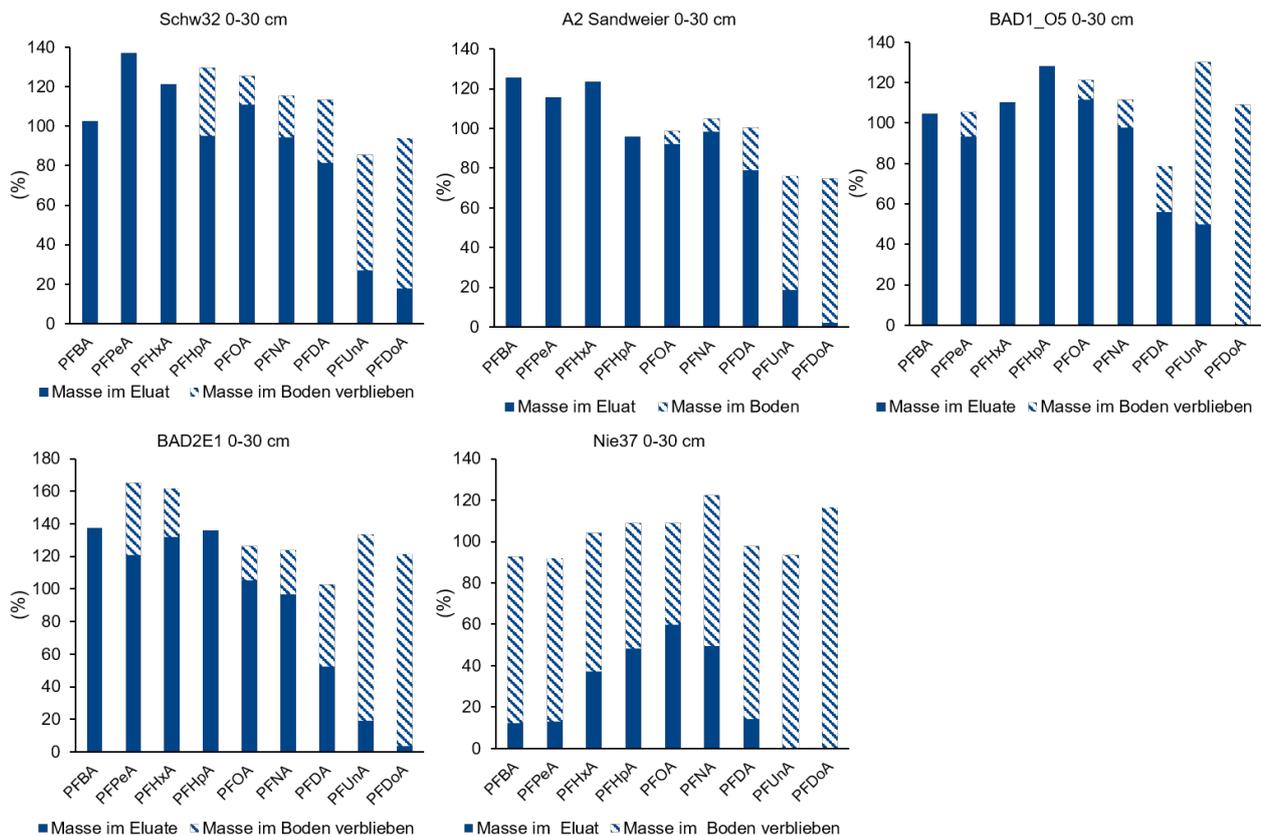


Abbildung 11. Wiederfindung der initialen Massen in Säulenpackungen nach dem Säulenversuch. Die Masse im Eluat beschreibt die kumulierte Masse, die bis WF 10 in den gesammelten Eluatfraktionen gefunden wurde. Die verbliebene Masse im Feststoff bezeichnet die Masse, die im Boden gefunden wurde, nachdem dieser im Säulenversuch bis WF 10 perkoliert wurde.

Um eine mögliche Korrelation zwischen einzelnen Bodenkenwerten und dem Elutionsverhalten (C_{org} , pH und Korngröße) festzustellen, wurden mittels Anpassung der analytischen Lösung der Advektions-Dispensions-Gleichung nach Grathwohl and Susset (2009), K_d und Retardationsfaktoren abgeleitet. Diese wurden dann mit dem Regressionsanalysetool von Excel auf mögliche statistisch signifikante Korrelationen hin untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 dargestellt und zeigen, dass ausschließlich für den organischen Kohlenstoffgehalt (C_{org}) und einer zunehmenden Retardation ein signifikanter Zusammenhang besteht. Dieser Zusammenhang ist für langkettige PFAS stärker ausgeprägt und zeigt erneut den Einfluss einer zunehmenden Kettenlänge auf das Retardationsverhalten der PFAS. Diese Ergebnisse decken sich mit anderen Ergebnissen aus der Literatur, die den C_{org} Gehalt als einen der wichtigsten Sorptionsparameter identifizieren (Fabregat-Palau et al., 2021; Higgins and Luthy, 2006; Martz et al., 2019; Milinovic et al., 2015). Li et al. (2018) dagegen fanden bei Ihrer K_d Literaturrecherche heraus, dass weitere Parameter (z.B. pH, Tongehalt, Anionenaustauschkapazität) die Sorption von PFAS beeinflussen, jedoch stellt der C_{org} Gehalt von Böden einen der wichtigsten Faktoren dar.

Generell zeigen die Ergebnisse der Säulenversuche, dass kurzkettige PFAAs in Böden rasch mobilisiert werden und es zu keiner signifikanten Rückhaltung kommt. Innerhalb einer PFAS Untergruppe (PFCAs, PFSAAs) nimmt das Abklingverhalten mit zunehmender fluorierter Kettenlänge für langkettige Substanzen ab. Außerdem zeigt sich zwischen den PFCAs und den PFSAAs auch der Einfluss der funktionellen Gruppe. Sulfonsäuren gleicher Kettenlänge werden stärker retardiert, als vergleichbare Carbonsäuren. Diese Ergebnisse decken sich mit anderen Ergebnissen aus der Literatur (Bräunig et al., 2019; Bugsel et al., 2022; Gellrich et al., 2012; Higgins and Luthy, 2006; Maizel et al., 2021; Vierke et al., 2014).

Tabelle 8. Ergebnisse der multiplen Regressionsanalyse zwischen dem aus Säulenversuchen abgeleiteten K_d -Werten und Bodenparameterkombinationen i) C_{org} und pH, ii) C_{org} und Tongehalt, iii) C_{org} , pH und Tongehalt und iv) C_{org} . P = Signifikanzwert.

	C_{org} + pH		C_{org} + % Tongehalt		C_{org} + pH + % Tongehalt		C_{org}	
	Signifikanz	R ²	Signifikanz	R ²	Signifikanz	R ²	Signifikanz	R ²
PFBA	NS	0,33	NS	0,33	NS	0,48	NS	0,22
PFPeA	NS	0,31	NS	0,39	NS	0,57	*	0,29
PFHxA	NS	0,36	NS	0,48	NS	0,57	*	0,35
PFHpA	NS	0,42	NS	0,46	NS	0,58	**	0,42
PFOA	NS	0,66	NS	0,70	NS	0,71	***	0,66
PFNA	NS	0,87	NS	0,89	NS	0,9	***	0,87
PFDA	*	0,81	NS	0,78	NS	0,85	***	0,74
PFOS	NS	0,68	NS	0,71	NS	0,79	***	0,64

NS = nicht signifikant.

* P < 0,05.

** P < 0,01.

*** P < 0,001.

Weiterführende Ergebnisse in Kapitel **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** und in der Literatur (Brusseau, 2018; Brusseau and Van Glubt, 2021; Lyu et al., 2018) zur Grenzflächenaktivität Luft/Wasser der PFAS zeigen, dass diese insbesondere für langkettige PFAS mit einer Kettenlänge von >C9, zu einer zusätzlichen Retardation in der ungesättigten Zone beitragen. In gesättigten Säulenversuchen kann der Einfluss der Luft/Wasser-Grenzfläche nicht untersucht werden, da die gesamte Säule mit Wasser gefüllt ist und die Luft verdrängt. Die Luft/Wasser-Grenzfläche kann jedoch vermutlich die Retention von PFAS mit einer Kettenlänge von >C9 erhöhen (stärkere Rückhaltung in der ungesättigten Zone). Der Einfluss der Luft/Wasser-Grenzfläche kann in Lysimetern und ungesättigten Säulenversuchen genauer untersucht werden.

4.2.4. Stopp-Flow-Versuche

Die Ergebnisse der Säulenversuche zeigen, dass vor allem kurzkettige PFAS ab > WF 4 in ein konstantes Tailing übergehen und es zu teilweise deutlichen Überschreitungen der Wiederfindung (> 120%) in der Massenbilanz kommen kann. Dies sind Hinweise auf eine mögliche Produktion von kurzkettigen PFAS aus Vorläufern. Solche Phänomene wurden auch in Säulenversuchen von Bräuning et al. (2019) vermutet, jedoch wurden diese bisher nicht weitergehend untersucht. Um dieser Hypothese nachzugehen, wurden Stopp-Flow-Versuche durchgeführt. Zunächst wurden die Säulenversuche regulär bis WF 10 durchgeführt. Im vorherigen Kapitel 4.2.3 konnte gezeigt werden, dass kurzkettige PFAS bis WF 10 vollständig aus dem Boden entfernt werden. Anschließend wurde der Fluss für 50 Tage unterbrochen und danach wieder angefahren. Die Stopp-Flow Ergebnisse (Abbildung 12. Stopp-Flow Untersuchungen. Der Boden wurde im Duplikat bis WF 10 im Säulenversuch gespült und anschließend wurde der Fluss für 50 Tage gestoppt. Anschließend wurde die Säule wieder angefahren. Bodenprobe WIMP1 0-50 cm. Abbildung 12) zeigen, dass es nach der 50-tägigen Standzeit der Säulen erneut zum Anstieg von kurzkettigen Verbindungen und der langkettigen Verbindung PFOA kommt. Dabei steigen die Konzentrationen der C4-C7 PFCAs von circa 0,03 - 0,04 µg/l auf 0,13 - 0,23 µg/l nach der Standzeit wieder an. Für PFOA ist ein Anstieg von circa 0,15 µg/l auf bis zu 0,80 µg/l zu beobachten. Die Substanzen PFNA, PFDA, PFUnA und PFOS zeigen keinen solchen Anstieg. Die Ergebnisse der Stopp-Flow Untersuchungen zeigen, dass eine PFAS Produktion durch Vorläufer wahrscheinlich ist. In der Literatur wird der Abbau von Vorläufern größtenteils auf mikrobiologische Aktivität unter aeroben Bedingungen zurückgeführt (Benskin et al., 2013; Hamid et al., 2020; Liu and Mejia Avendaño, 2013). Allerdings ist es in der dicht gepackten und wassergesättigten Säule schwierig, eine ausreichende Belüftung für die Mikroorganismen sicher zu stellen. Daher eignen sich Stopp-Flow Untersuchungen nicht für eine repräsentative Bestimmung von Transformationsprodukten aus Vorläufern.

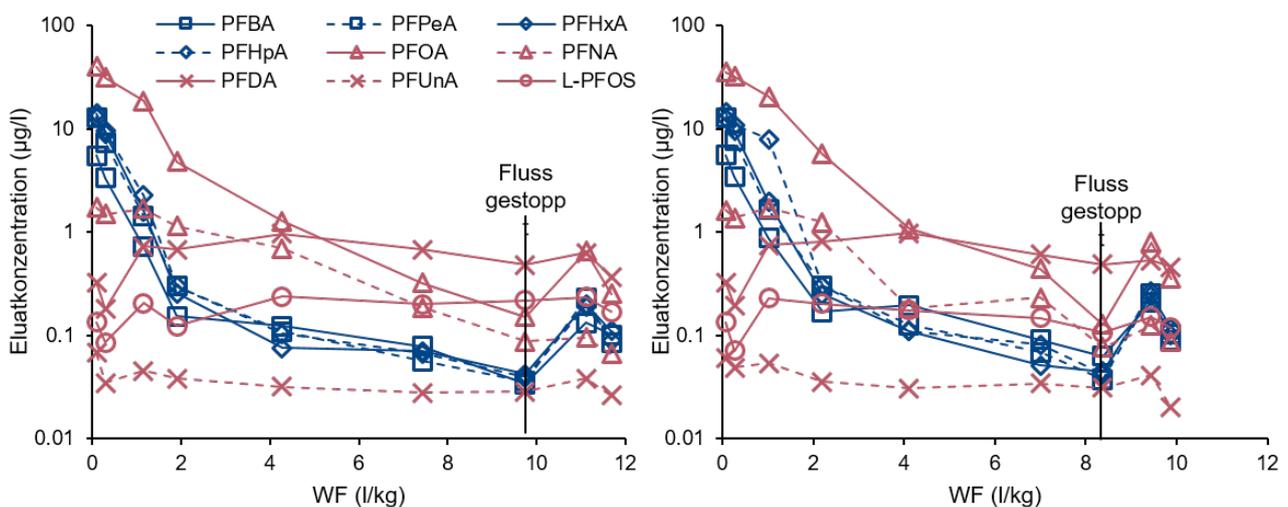


Abbildung 12. Stopp-Flow Untersuchungen. Der Boden wurde im Duplikat bis WF 10 im Säulenversuch gespült und anschließend wurde der Fluss für 50 Tage gestoppt. Anschließend wurde die Säule wieder angefahren. Bodenprobe WIMP1 0-50 cm.

4.2.5. Einfluss der Lagerung auf Konzentrationen von PFAS im Eluat

Im Hinblick auf die weiterführenden Untersuchungen in Kapitel 4.4 wurden vorbereitende Säulenversuche durchgeführt, um bereits im Boden vorhandene mobile PFAAs zu entfernen. Bei der Analyse der Eluate wurde festgestellt, dass die anfänglichen Eluatkonzentrationen im Säulenversuch nach circa 1,5 Jahren für die C4-C7 PFCAAs deutlich erhöht waren, verglichen mit Versuchen aus Anfang 2020 (Abbildung 13 & Abbildung 14). Die initialen Konzentrationen lagen dabei teilweise 3,5 Mal höher. Allerdings haben die hohen Anfangskonzentrationen auch Auswirkungen auf die bewertungsrelevanten kumulierten Referenzkonzentrationen bei WF 2 nach der kommenden Mantelverordnung und bestehenden Ländererlassen. Bei diesem Parameter werden die bis WF 2 ausgetragenen Massen aufsummiert und durch den Gesamtdurchfluss geteilt (vgl. Kapitel 4.2.2). Da die Anfangskonzentrationen in den Säulen ein Jahr später deutlich erhöht sind, erhöhen sich die kumulierten Konzentrationen bei WF 2 teilweise um den Faktor 4. Nach dem typischen Abklingen der Anfangskonzentrationen stellen sich ab >WF 4 wieder vergleichbare Tailing-Konzentrationen ein. Dies weist darauf hin, dass das Tailing durch Vorläuferabbau verursacht wird. Diese Effekte sind vor allem bei den kurzkettigen PFCAAs zu beobachten und betreffen langkettige PFAS in deutlich geringerem Ausmaß. Die Ergebnisse zeigen, wie wichtig eine einheitliche Durchführung von Untersuchungen an einer PFAS belasteten Bodenprobe ist, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten.

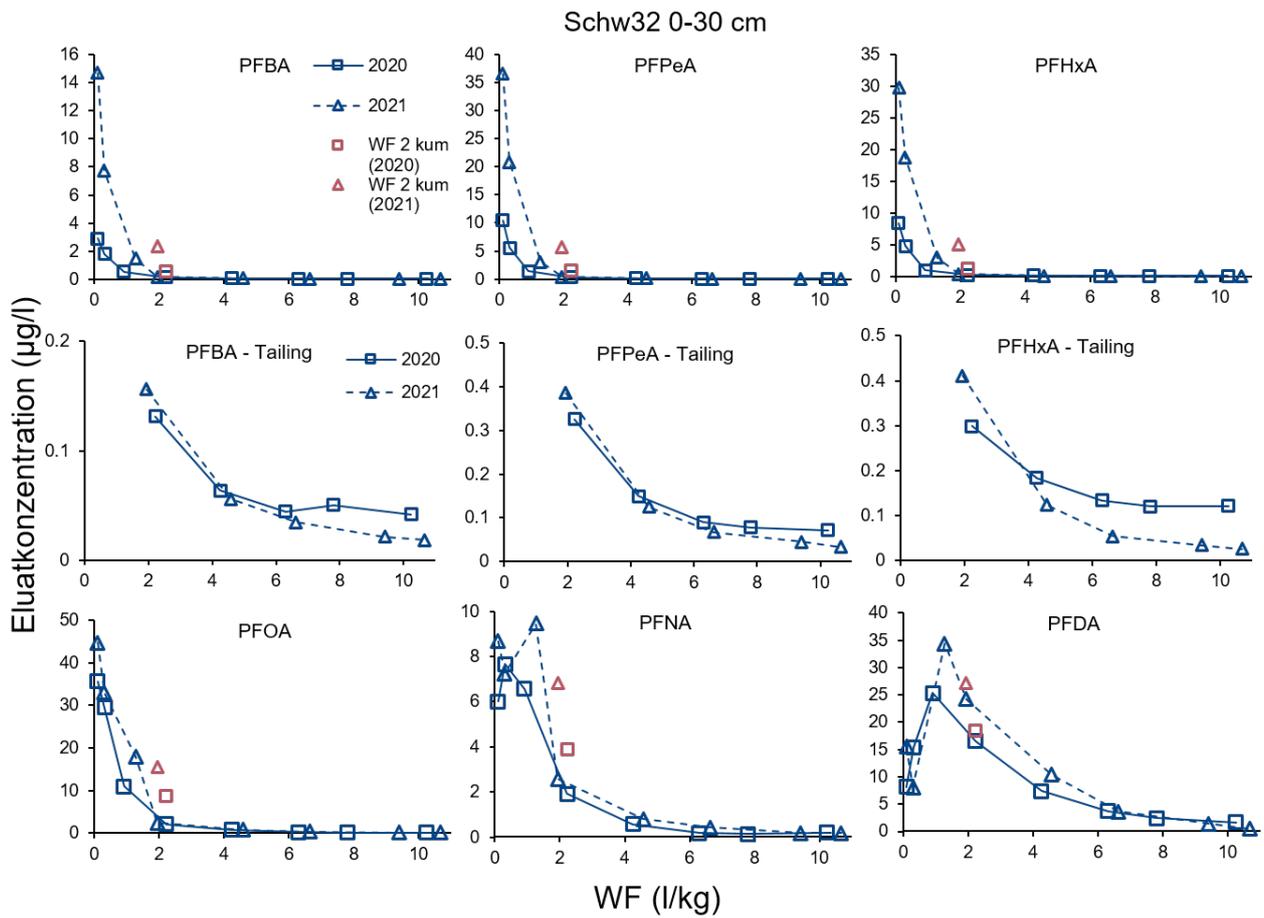


Abbildung 13. Einfluss der Lagerungszeit von mit PFAS kontaminierten Böden auf die Eluatkonzentrationen im Säulenversuch. Bodenprobe Schw32 0-30 cm.

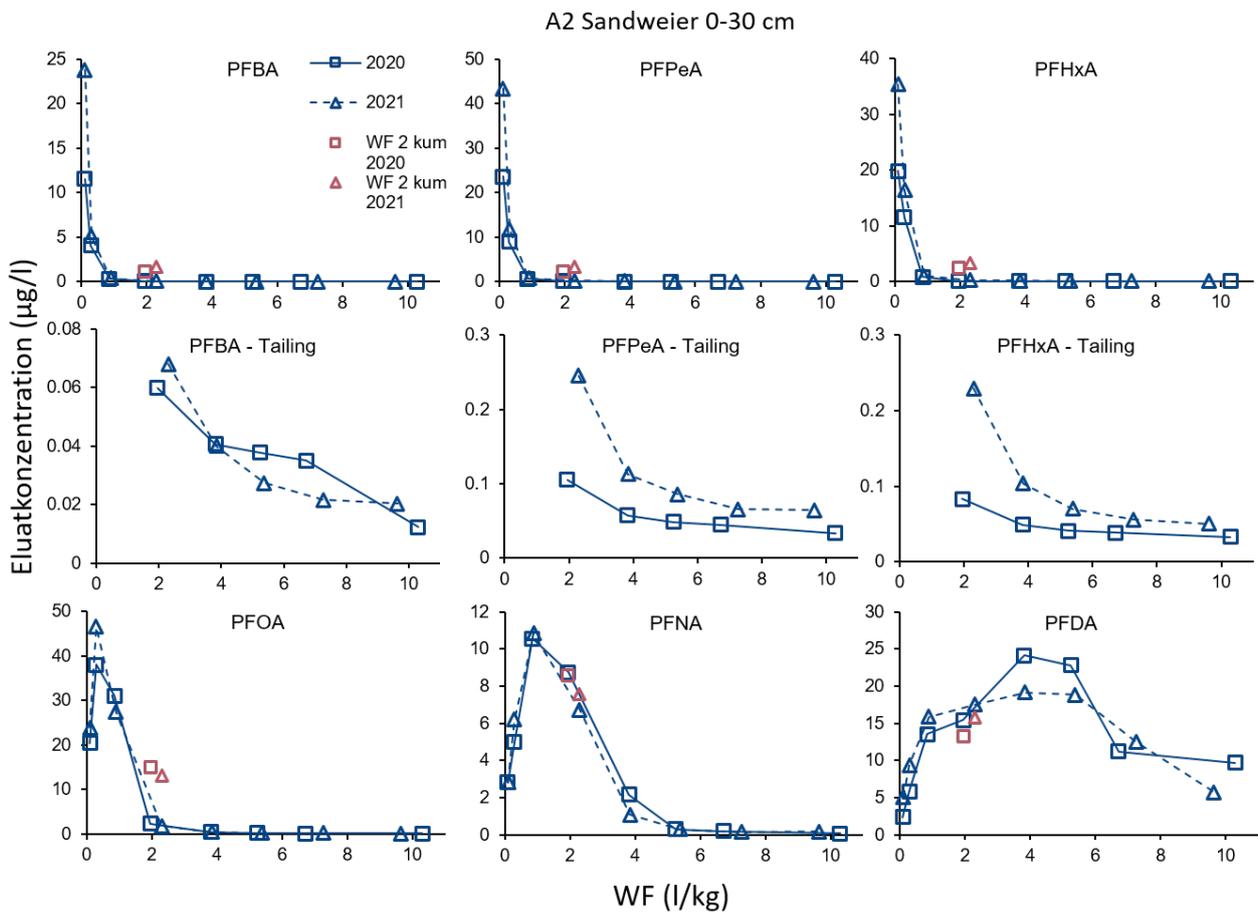


Abbildung 14. Einfluss der Lagerungszeit von mit PFAS kontaminierten Böden auf die Eluatkonzentrationen im Säulenversuch. Bodenprobe A2 Sandweier 0-30 cm.

4.2.6. Analytik

In den vielen Säulenversuchen konnte für langkettige PFAS ein initialer Anstieg der Konzentration zu Beginn des Versuchs festgestellt werden. Mögliche Nichtgleichgewichtsbedingungen zu Beginn des Säulenversuchs sind unwahrscheinlich, da dieses Phänomen auch bei deutlich längerer Kontaktzeit (siehe Kapitel 4.2.1) aufgetreten ist. Daraufhin wurden verschiedene Tests durchgeführt, um mögliche Ursachen am Versuchsaufbau ausschließen zu können. So wurden Säulenversuche ohne die abschließende obere Sandschicht, ohne Teflon-Septum und Tests an der abfließenden Stahlkapillare durchgeführt. Jedoch konnte keiner dieser Ansätze das Phänomen erklären. Als letzte Möglichkeit wurde die Grenzflächenaktivität der PFAS an der Luft/Wasser Grenzfläche in Betracht gezogen. Die PFCAs und PFSAAs besitzen neben ihrer hydrophoben fluorinierten Alkylkette, hydrophile Kopfgruppen (COO^- , SO_3^-), die für eine gute Wasserlöslichkeit der PFAS sorgen. Da der hydrophobe Teil des Moleküls

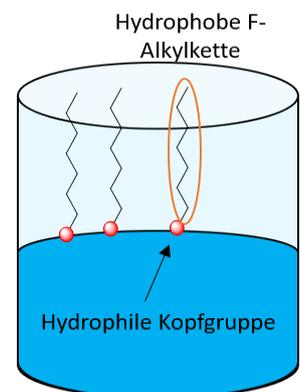


Abbildung 15. Schematische Darstellung der PFAS Ausrichtung in einem System mit Luft und Wasser.

der wässrigen Phase entgehen möchte, richtet sich dieser Teil weg von der wässrigen Phase, während die hydrophile Kopfgruppe sich zum Wasser hin orientiert (siehe Abbildung 15). Dabei steigt die Tendenz zur Anlagerung an der Luft-/Wasser-Grenzfläche mit zunehmendem hydrophoben Molekülanteil (fluorierte Kettenlänge). Zur Überprüfung der Annahme wurde ein Experiment in Glas- und Plastikgefäßen gleichen Volumens (50 ml) durchgeführt, bei denen eine PFAS-dotierte Lösung mit unterschiedlichen Füllständen (20 ml und 5 ml) in die Behälter gegeben wurde. Die Konzentration an der Luft-Wasser-Grenzfläche (C_{LW}) berechnet sich dann wie folgt:

$$C_{LW} = \frac{m_0 - C_w V}{A} \quad (\text{Gl. 1})$$

m_0 , C_w , V , und A als initiale Masse (ng), Konzentration im Wasser (ng/ml), Wasservolumen (ml) und Querschnittsfläche des Sammelbehälters (cm^2). Daraus ergibt sich, dass je geringer das Wasservolumen in der Sammelflasche ist, desto höher ist die PFAS-Konzentration an der Grenzfläche. Abbildung 16 zeigt, dass mit zunehmender Kettenlänge und geringerem Füllstand im Probenahmegefäß die Wiederfindung der Substanzen absinkt, während für kurzkettige PFAS und PFHxS keine Verluste zu beobachten sind. Der initiale Anstieg für langkettige PFAS kann daher wahrscheinlich auf deren Tensideigenschaften zurückgeführt werden. Probenahmen bei kleinen WF liefern nur geringe Wasservolumina, die in der Regel in gleichdimensionierten Flaschen gesammelt werden. Je geringer das Eluatvolumen und je größer die Sammelbehälter, umso größer sind die Verlusteffekte. Dieser Effekt könnte sich durch die Vorlage von organischem Lösemittel (z.B. Methanol) verhindern lassen. Allerdings stören hohe Methanolgehalte die Aufarbeitung mit Festflüssig-Extraktion (SPE), sodass die geforderten Bestimmungsgrenzen nicht erreicht werden können. Es handelt sich bei den initialen Anstiegen nicht um ein methodisches Problem des Säulenversuchs nach DIN 19528, sondern um ein analytisches Problem, dass bei jeder Probenahme auftreten kann. Generell ist zu empfehlen, PFAS Eluate in schmalen und möglichst komplett gefüllten Behältern aufzufangen. So können die Grenzflächeneffekte minimiert werden.

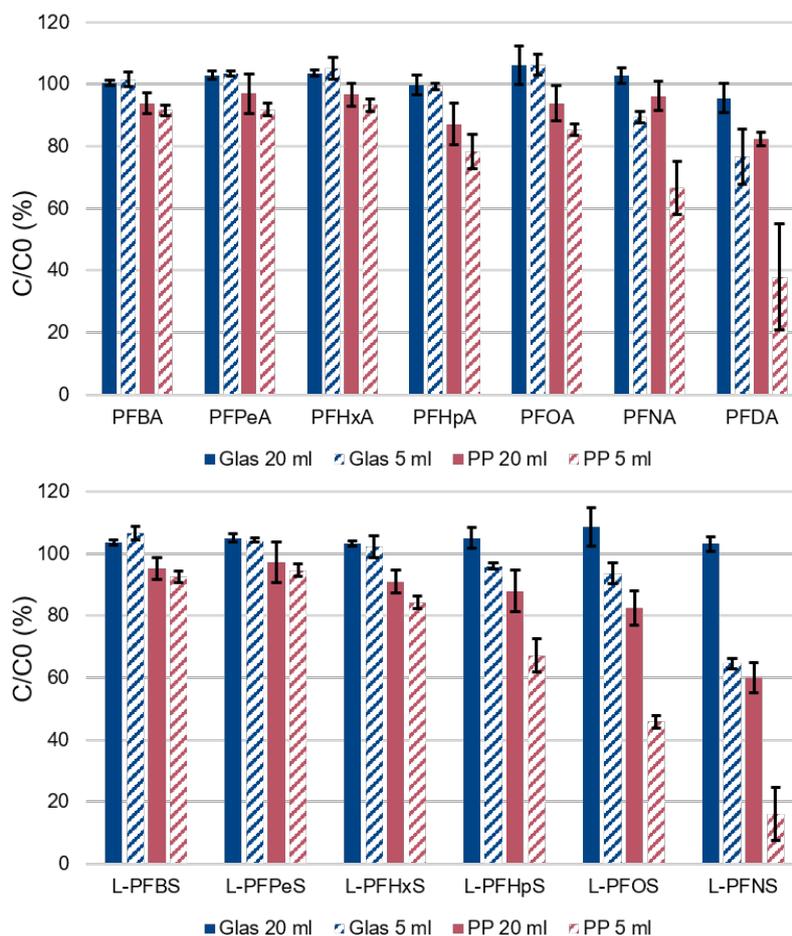


Abbildung 16. Ergebnisse der Untersuchungen zur Grenzflächenaktivität von PFAS an der Luft/Wasser Grenzfläche in verschiedenen Sammelbehältern und Füllständen.

4.2.7. Hintergrundflächen

Im Laufe des Projektzeitraumes wurde in der Beiratssitzung 2019 beschlossen, dass neben Böden aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden und Mannheim, die mutmaßlich mit Papier-Kompostgemischen beaufschlagt wurden, auch Böden untersucht werden sollen, auf denen nachweislich keine Beaufschlagung mit PFAS-haltigem Material stattfand. Diese Böden werden auch als Hintergrundflächen bezeichnet. Auf diesen Flächen werden Bodendauerbeobachtungsflächen (BDFs) der LUBW betrieben. Die Proben wurden in einem Abstand zu den tatsächlichen BDFs auf einer 10 m x 10 m großen Fläche mit einem Edelmann-Bohrer bis zu einer Tiefe von 0-30 cm genommen. Die Gehalte in den Hintergrundflächen sind im Vergleich zu den belasteten Böden aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden und Mannheim vergleichsweise gering. So konnten wie in Kapitel 4.1 beschrieben, keine PFAS im Feststoff der Hintergrundflächen bestimmt werden. In den wässrigen Eluaten konnten PFAS in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden. Die höchsten kumulativen Konzentrationen und die höchste Anzahl von Einzelverbindungen wurden im WF 2 Säuleneluat des Bodens Sandtorf gefunden (Tabelle 9). Daneben konnten noch in Aulendorf kumulative Konzentrationen von PFBA im WF 2

Säuleneluat von 0,021 µg/l festgestellt werden. Ansonsten lagen die kumulativen Konzentrationen im WF 2 Säuleneluat unterhalb von 0,01 µg/l. Es konnten jedoch in der Probe Aulendorf in einer Eluatfraktion auch PFOA und PFBS in der Probe Lindenhof PFOS und in der Probe Stifterhof PFBA und PFOA nachgewiesen werden. Damit unterscheiden sich die Hintergrundflächen von den mit PFAS beaufschlagten Flächen im Raum Rastatt/Baden-Baden und Mannheim hinsichtlich der Verteilung der PFAS (C4-C10 PFCAs in allen Eluaten aus Rastatt/Baden-Baden und Mannheim) und den Konzentrationen.

Tabelle 9. Kumulative Konzentrationen im WF 2 Eluat aus ausführlichen Säulenversuchen mit verschiedenen Hintergrundflächen in Baden-Württemberg.

Analyt	Kumulative Konzentration bei WF 2 (µg/l)			
	Sandtorf	Aulendorf	Lindenhof	Stifterhof
PFBA	0,025	0,021	<0,01	<0,01
PFPeA	0,052	<0,01	<0,01	<0,01
PFHxA	0,034	<0,01	<0,01	<0,01
PFHpA	0,013	<0,01	<0,01	<0,01
PFOA	0,058	<0,01	<0,01	<0,01
PFNA	0,018	<0,01	<0,01	<0,01
PFDA	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
PFUnA	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
PFDoA	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
PFBS	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
PFPeS	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
PFHxS	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
PFHpS	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
PFOS	0,040	<0,01	<0,01	<0,01
PFNS	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
PFDS	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
FOSA	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
6:2 FTSA (H4PFOS)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

4.3. Kenngrößen der Sorption

4.3.1. Sorptionsisothermen

Eine Kenngröße der Sorption stellt der K_d -Wert dar, der die Verteilung eines Stoffes zwischen der wässrigen Phase und einem Feststoff angibt. Sorptionsisothermen sind eine Möglichkeit K_d -Werte zu bestimmen. Dabei werden Feststoff und Wasser in einem definierten Verhältnis zueinander so lange in Kontakt gebracht, bis sich ein Gleichgewicht zwischen der festen und wässrigen Phase eingestellt hat. Aus der Literatur werden zum Erreichen des Gleichgewichts bei Sorptionsisothermen für PFAS unterschiedliche Angaben gemacht und reichen von 2 bis 10 Tagen (Campos Pereira et al., 2018; Enevoldsen and Juhler, 2010; Higgins and Luthy, 2006; Zhang et al., 2013). In den hier durchgeführten Sorptionsversuchen mit 5 Standardböden der LFU Speyer, die die in Tabelle 10

gelisteten Bodenkennwerte aufweisen, wurde daher eine Kontaktzeit von 9 Tagen gewählt. Diese liegt damit am oberen Ende der in der Literatur beschriebenen Kontaktzeit. Eine weitere wichtige Größe bei der Bestimmung bildet das WF. Da in der Analytik Messunsicherheiten um 20% auftreten, muss ein Mindestanteil an der Substanz sorbieren, damit eine Sorption tatsächlich festgestellt werden kann. Es sollte daher angestrebt werden, dass $\geq 50\%$ der Masse sorbiert vorliegt. Damit ergibt sich für K_d -Werte von 1 l/kg ein entsprechendes WF von 1 l/kg (Gl. 2).

$$\frac{m_s}{m_w} = \frac{C_s m_d}{C_w V_w} = \frac{K_d m_d}{V_w} = \frac{K_d}{WF} \quad \text{Gl. 2}$$

Mit m_s = Anteil sorbierte Masse, m_w = Massenanteil in wässriger Phase, C_s = Konzentration im Feststoff ($\mu\text{g}/\text{kg}$), C_w = Konzentration in der wässrigen Phase ($\mu\text{g}/\text{l}$), m_d = Masse des Feststoffs (kg), V_w = Wasservolumen (l).

Da Boden-/Wassergemische bei einem WF von 1 oft Suspensionen bilden, die nicht mehr ausreichende Mengen für die Analytik liefern, wurde in den Versuchen ein WF von 2 gewählt. K_d -Werte von kurzkettigen PFAAs sowie PFOA und PFHxS, die in Säulenversuchen keine signifikante Rückhaltung zeigten, können so allerdings nicht bestimmt werden, da die Sorption für diese Substanzen zu gering war. Die abgeleiteten K_d -Werte aus den Sorptionsisothermen sind in Tabelle 11 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen erwartungsgemäß keine messbaren K_d -Werte für die kurzkettigen PFAAs. Auch PFOA und PFHxS zeigten in den Versuchen kaum Sorption am Feststoff. Für die langkettigen Substanzen PFDA, PFOS und FOSA konnten über 1 l/kg gemessen werden. Sie zeigen auch, dass diese mit zunehmender fluorierter Kettenlänge stärker sorbieren. Diese Ergebnisse decken sich mit den Ergebnissen aus den Säulenversuchen und der Literatur (Fabregat-Palau et al., 2021; Li et al., 2018).

Tabelle 10. Bodenkennwerte der Standardböden der LUFA Speyer.

Typ Nummer	2.1	2.2	2.3	2.4	6S
Bodentyp	Sand	Loamy Sand	Silty Sand	Sandy Loam	Clayey Loam
Korngrößenverteilung (%)					
2-0.63 mm	2.4	0.9	2.3	1.3	2.1
0.63-0.2 mm	54.6	41.1	28.6	5.5	9.3
0.2-0.063 mm	29.6	30.6	26.4	20.8	9.9
<0.063 mm	13.4	27.5	42.6	72.4	78.8
Kationenaustauschkapazität (meq/100g)	2,9	8,4	5,7	17,2	18,7
C_{org} (%)	0.58	1.72	0.64	1.81	1.56
pH (0.01 M CaCl_2)	4.6	5.5	5.9	7.5	7.3

Tabelle 11. K_d -Werte aus Sorptionsisothermen.

Boden	2.1	2.2	2.3	2.4	6S
Bodentyp	Sand	Loamy Sand	Silty Sand	Sandy Loam	Clayey Loam
	K_d (l/kg)				
PFBA	<1	<1	<1	<1	<1
PFPeA	<1	<1	<1	<1	<1
PFHxA	<1	<1	<1	<1	<1
PFHpA	<1	<1	<1	<1	<1
PFOA	<1	<1	<1	1,0	<1
PFNA	<1	1,6	<1	2,1	2,1
PFDA	2,7	3,7	1,2	5,4	8,6
PFBS	<1	<1	<1	<1	<1
PFHxS	<1	<1	<1	1,2	<1
PFOS	4,2	7,7	2,6	14,8	7,4
6:2 FTSA (H4PFOS)	<1	2,6	<1	<1	<1
FOSA	8,2	24,9	9,3	13,1	23,2

4.3.2. Ableitung aus Modellanpassungen

Da für kurzkettige PFAS wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben keine K_d -Werte bestimmt werden können, wurden mit Hilfe von Anpassungen der analytischen Lösung der Advektions-Dispersionsgleichung (ADG) (Gl. 3) aus Grathwohl and Susset (2009) an Elutionskurven aus ausführlichen Säulenversuchen K_d -Werte abgeleitet.

$$\frac{C}{C_0} = 1 - 0,5 \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{K_d - WF}{2 \sqrt{\frac{\alpha}{x} \left(\frac{\eta}{\rho} + K_d \right) WF}} \right) + \exp \frac{x \left(1 - \frac{1}{R} \right)}{\alpha} \operatorname{erfc} \left(\frac{K_d + WF}{2 \sqrt{\frac{\alpha}{x} \left(\frac{\eta}{\rho} + K_d \right) WF}} \right) \right] \quad \text{Gl. 3}$$

Mit der aktuellen Konzentration C ($\mu\text{g l}^{-1}$), der Anfangskonzentration C_0 ($\mu\text{g l}^{-1}$), dem Verteilungskoeffizienten zwischen Feststoff und Wasser K_d (l kg^{-1}), dem Wasser-/Feststoffverhältnis WF (l kg^{-1}), der longitudinalen Dispersivität α (m), der Sickerstrecke x (m), der Porosität η (-), der Trockenraumdichte ρ (kg l^{-1}) und dem Retardationsfaktor R (-). Als Fitting Parameter wurden in Gl. 3 der K_d -Wert, die longitudinale Dispersivität α und die Feststoffkonzentration im Boden verwendet. Grundannahmen der Gl. 3 sind Gleichgewichtsbedingungen und lineare Sorption. Ergebnisse aus

den Sorptionsisothermen und der Literatur zeigen lineare Sorption für PFAS (Johnson et al., 2007; Miao et al., 2017; Milinovic et al., 2015). Zur Ableitung von K_d -Werten wurde der Fokus der Modellierung auf das Abklingen der Eluatkurven gelegt. Das Tailing durch Vorläuferabbau kann vom Modell nicht abgebildet werden. Das Modell berücksichtigt das Transportverhalten von Stoffen, die bereits im Boden vorhanden sind und nicht noch durch Vorläuferabbau produziert werden, verfügt in diesem Sinne also nicht über einen Produktionsterm. Des Weiteren ist für das Ableiten von K_d -Werten das initiale Abklingen von Interesse und nicht der Vorläuferabbau. Abbildung 17 zeigt exemplarisch die Ergebnisse der Anpassung der ADG an Messdaten aus Säulenversuchen. Die ADG kann dabei das initiale Abklingen der kurzkettigen PFAS sowie PFOA und PFNA beschreiben. Für die langkettigen Substanzen, bei denen zunächst ein initialer Anstieg beobachtet wurde, wurden die ersten Datenpunkte bei der Modellanpassung nicht berücksichtigt. Jedoch kann auch das nachfolgende Abklingen langkettiger PFAS mit der ADG beschrieben werden. Die durch die Modellierung abgeleiteten K_d -Werte liegen für die kurzkettigen PFAS im Bereich zwischen 0,1 – 1,3 l/kg, während für langkettige PFAS bis zu 22 l/kg beobachtet werden (siehe Tabelle 12).

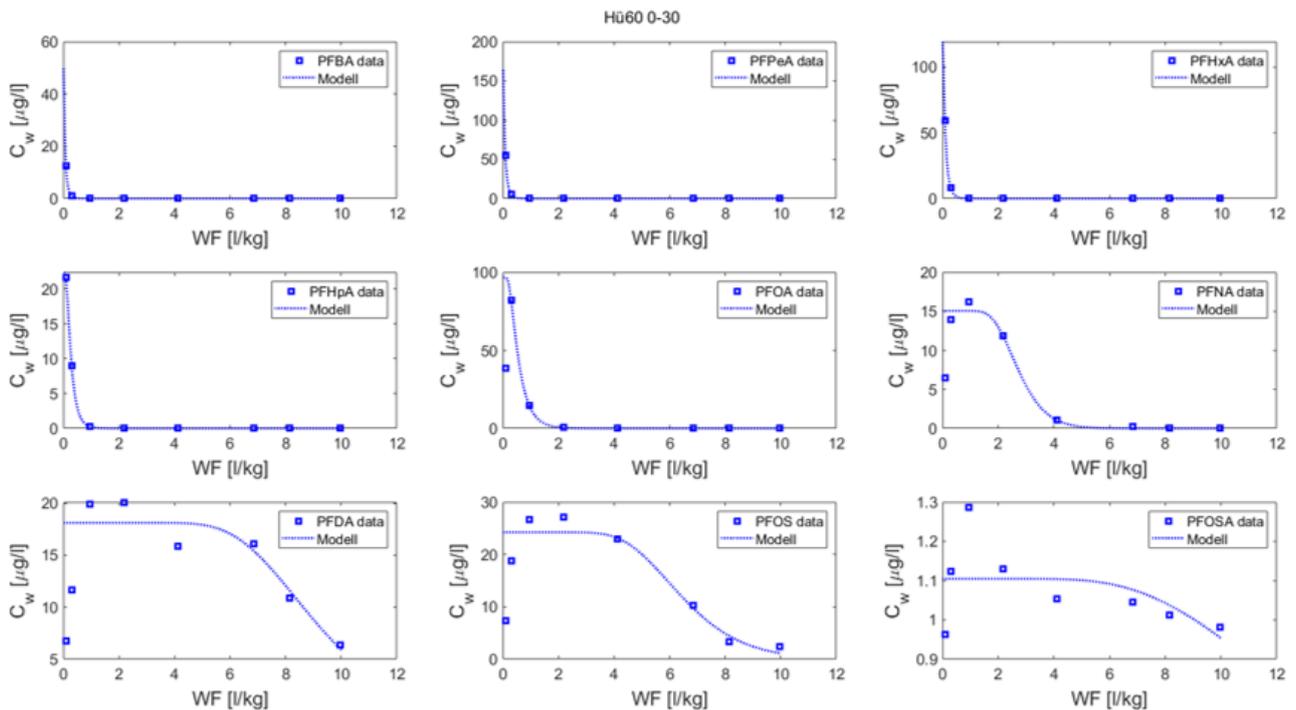


Abbildung 17. Vergleich der Modellanpassung an Daten aus Säulenversuchen.

Tabelle 12. K_d -Werte aus Modellanpassung der ausführlichen analytischen Lösung der Advektions-Dispersionsgleichung nach Grathwohl and Susset (2009) an ausführliche Säulenversuche.

Substanz	K_d (l/kg)							
	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFOS
Schw32 0-30 cm	0,5	0,4	0,4	0,4	0,8	1,8	3,6	2,9
Schw32 30-50 cm	0,3	0,3	0,3	0,4	0,5	1,4	2,2	2,1
A2 Sandweier 0-30 cm	0,3	0,3	0,4	0,7	1,2	3,0	8,4	10,3
A2 Sandweier 30-50 cm	0,1	0,3	0,1	0,3	0,5	1,4	3,0	3,3
BAD1_O5 0-30 cm	0,4	0,4	0,4	0,9	1,4	2,5	7,3	5,6
BAD1_O5 30-50 cm	1,2	1,2	1,3	1,2	1,4	1,4	10	-
BB02 0-30 cm	1,2	1,2	1,3	1,6	4,8	12,1	18,6	-
BB02 30-50 cm	1,2	1,2	1,3	1,6	4,8	12,1	18,6	-
Si093 0-30 cm	1,2	1,0	0,4	1,0	3,8	3,8	9,3	5,8
Si093 30-50 cm	0,9	0,4	0,4	1,0	3,8	3,8	9,1	3,6
BAD2E1 0-30 cm	1,1	0,9	1,0	1,4	2,1	5	9,3	7,3
BAD2E1 30-50 cm	0,8	0,6	0,5	0,8	1,1	2,7	7,8	10,7
WIMP1 0-50 cm	0,4	0,4	0,5	0,5	1,3	4,2	11,1	20
NAW 0-50 cm	0,9	0,8	0,9	1,1	2,9	9,1	19,9	22,4
Hü60 0-30 cm	0,1	0,1	0,1	0,3	0,6	2,8	9,2	6,6
BAD M4 0-30 cm	0,4	0,4	0,3	0,9	1,9	5,5	19	12

4.4. Batch-Versuche zur Bestimmung von Transformationsprodukten

Das Tailing der kurzkettigen PFCAs im Säulenversuch sowie die Ergebnisse der Stopp-Flow Untersuchungen deuten auf eine Produktion von kurzkettigen PFCAs und PFOA aus Vorläufern hin. Der Abbau von Vorläufern ist stark von mikrobiologischer Aktivität beeinflusst (Benskin et al., 2013; Hamid et al., 2020; Lee et al., 2014; Liu and Mejia Avendaño, 2013). Während der Säulenversuch als Zeitraffer dient, um das Abklingen der Konzentrationen vorherzusagen, laufen mikrobielle Abbaureaktionen in Echtzeit und können nicht künstlich beschleunigt werden. Daher ist es fraglich, ob die im Säulenversuch oder im Schütteltest hergestellten WF 2 Eluate eine aussagekräftige Größe der zu erwartenden PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser darstellen. Dazu wurden im Verlaufe der Projektlaufzeit Batch-Versuche zur Bestimmung von Transformationsprodukten aus Vorläufern

durchgeführt. Für die Batch-Versuche wurden einzelne Bodenproben mit Hilfe der AG Zwiener, Universität Tübingen (Projekt FluorTECH) einem Screening mittels hochauflösender Massenspektrometrie (HR-MS) unterzogen. So wurden die Flächen A2 Sandweier und Schw32 mit hohen Vorläuferbelastungen ausgemacht. Eine exakte Quantifizierung der Vorläufer erfolgte jedoch nicht.

Vor den eigentlichen Batch-Versuchen wurden die Böden der Tiefe 0-30 cm von A2 Sandweier und Schw32 im Säulenversuch bis WF 10 eluiert, sodass die kurzkettingen PFCAs aus dem Boden bereits entfernt waren, bevor die Batch-Versuche starten. Für die Kontrollen wurde der Boden durch Autoklavieren bei 120 °C für 2 Stunden sterilisiert. Anschließend wurden die 2,5 Liter Schottflaschen mit VE-Wasser bis zu einem WF von 2,5 l/kg aufgefüllt. Für die Kontrollen wurde autoklaviertes VE-Wasser verwendet. Die Flaschen wurden für 60 Tage auf einem Horizontalschüttler geschüttelt und regelmäßig beprobt und belüftet, um eine kontinuierliche Versorgung mit Sauerstoff zu gewährleisten.

Die Ergebnisse der Batch-Versuche sind in Abbildung 18 dargestellt. Für die kurzkettingen PFCAs sowie PFOA kann im Batch-Versuch in beiden Böden eine lineare Zunahme der Eluatkonzentration beobachtet werden. Dabei steigen die Eluatkonzentrationen von PFPeA und PFOA im Boden Schw32 von zunächst 0,08 – 0,13 µg/l auf 17 - 16 µg/l respektive an. Auch für die anderen C4-C7 PFCA Verbindungen kann eine deutliche Zunahme in den biotischen (aktive Mikrobiologie) Proben beobachtet werden. Für die langkettige PFNA kann ebenfalls in beiden Böden eine Zunahme beobachtet werden. Diese ist jedoch nicht so ausgeprägt wie bei C4-C8 PFCAs. Für PFDA, PFUnA sowie PFOS kann hingegen keine zeitliche Zunahme der Eluatkonzentration beobachtet werden. In allen sterilisierten (inaktive Mikrobiologie) Kontrollen kann eine erhöhte Hintergrundkonzentration der PFCAs gemessen werden, die im Versuchsverlauf jedoch konstant bleibt. Diese Hintergrundkonzentrationen sind wahrscheinlich auf den Autoklavierungsprozess zurückzuführen. In der Literatur ist die Umwandlung von Fluortelomeralkohol (FTOH)- Vorläufern durch Hydrolyse bei 60 °C für 16 Stunden beschrieben (Nikiforov, 2021). Es ist nicht auszuschließen, dass es beim Autoklavieren (120 °C) zusammen mit der Bodenmatrix zu einer weiteren Umsetzung von Vorläufern kommt. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass es durch Vorläuferabbau zu einer Produktion von C4-C9 PFCAs innerhalb des Untersuchungszeitraums von 60 Tagen kommen kann. Dieser Abbau ist hauptsächlich mikrobiell gesteuert, da es in den sterilen Kontrollen zu keiner Konzentrationszunahme gekommen ist. Dies deckt sich mit Ergebnissen aus der Literatur (Benskin et al., 2013; Hamid et al., 2020; Lee et al., 2014). Welche Mikroorganismen für die Abbauprozesse verantwortlich sind, ist jedoch unklar.

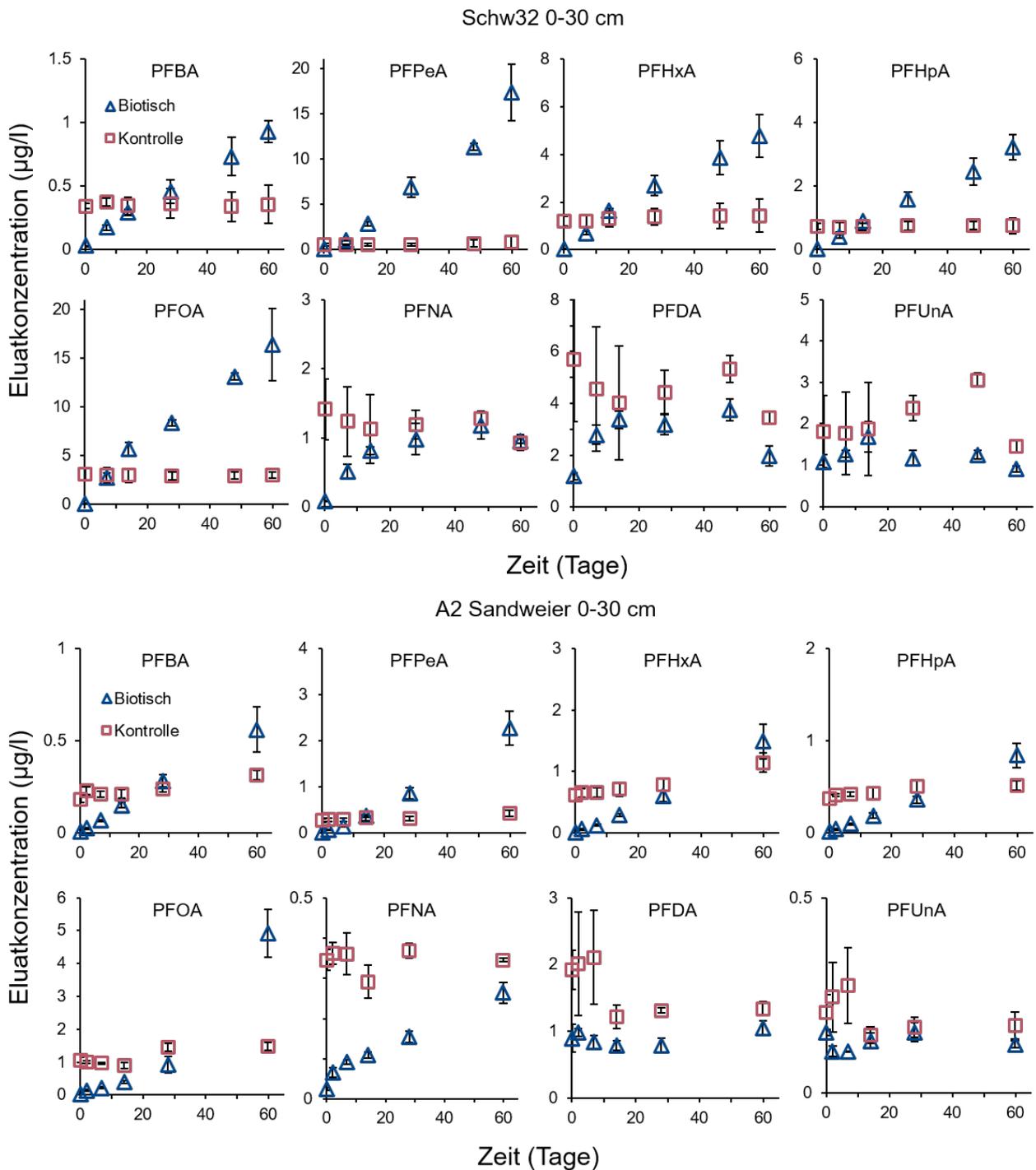


Abbildung 18. Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen für PFCAs im Wasser während der Batch-Versuche zur Bestimmung der Transformationsprodukte aus Böden aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden und Mannheim. Blaue Dreiecke markieren Proben mit aktiver Mikrobiologie. Rote Quadrate markieren Kontrollproben, die durch Autoklavierung sterilisiert wurden. Fehlerbalken aus Triplikaten. Bodenprobe Schw32 0-30 cm oben und Bodenprobe A2 Sandweier 0-30 cm unten.

Aus den Batch-Versuchen lassen sich Raten für die Entstehung der Transformationsprodukte pro kg Boden berechnen (Tabelle 13). Es zeigt sich, dass unterschiedliche Standorte teilweise deutlich unterschiedliche Produktionsraten aufweisen. Dies kann mehrere Ursachen haben und unter

anderem mit der Heterogenität unterschiedlicher Vorläufer am jeweiligen Standort und mit unterschiedlichen Bodenkennwerten zusammenhängen. Genaue Angaben zur Charakterisierung der Vorläufer an den beiden Standorten Schw32 und A2 Sandweier liegen jedoch nicht vor. Es wäre zu erwarten, dass langkettige PFAS langsamer gebildet werden als kurzkettige PFAS, da langkettige Vorläufer weniger wasserlöslich sind und sich damit die Bioverfügbarkeit verringert. Jedoch ist nicht bekannt wie groß der Anteil an besser wasserlöslichen Zwischenprodukten ist und ob weitere PFCA Vorläuferverbindungen (neben den diPAPs) in den einzelnen Böden vorhanden sind. Die Produktionsrate aus den Batch-Versuchen kann sich somit aus mehreren einzelnen Abbauraten zusammensetzen, wobei die schnellste Rate die Gesamtrate dominiert. Die in den Batch-Versuchen ermittelten Raten sind nicht repräsentativ für die Produktion der PFCAs aus einer bestimmten Vorläuferverbindung, sondern setzen sich aus mehreren Ratenkonstanten aus verschiedenen Vorläufern und Zwischenprodukten zusammen.

Tabelle 13. Produktionsraten von PFCAs aus Batch-Versuchen mit Bodenmaterial aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden und Mannheim.

Substanz	Schw32 0-30 cm				A2 Sandweier 0-30 cm			
	R ²	Produktionsrate (µg kg ⁻¹ d ⁻¹)			R ²	Produktionsrate (µg kg ⁻¹ d ⁻¹)		
		Mittelwert	Untere 95%	Obere 95%		Mittelwert	Untere 95%	Obere 95%
PFBA	0,99	0,03	0,03	0,04	1,00	0,02	0,02	0,02
PFPeA	0,98	0,62	0,51	0,73	0,99	0,09	0,07	0,10
PFHxA	0,98	0,17	0,14	0,20	1,00	0,06	0,05	0,06
PFHpA	1,00	0,12	0,10	0,13	1,00	0,03	0,03	0,03
PFOA	0,99	0,57	0,48	0,67	0,91	0,18	0,10	0,26
PFNA	0,61	0,03	0	0,06	0,96	0,01	0,01	0,01

Es wurden zudem die Produktionsraten aus den Batch-Versuchen mit dem Tailing aus den Säulenversuchen verglichen. Dafür wurden die kumulierte Masse im Eluat > WF 4 herangezogen. Der Vergleich (Abbildung 19) Abbildung 19. Vergleich der Produktionsraten aus den Batch-Versuchen mit Daten aus dem Tailing der Säulenversuche (SV-Tailing) lässt jedoch nicht den Schluss zu, dass im Batch-Versuch immer höhere Produktionsraten erreicht werden. Die Batch-Versuche lassen jedoch eine bessere Kontrolle der Versuchsbedingungen zu (Versorgung mit Sauerstoff). Generell müssen die Laborraten als maximale Raten angesehen werden, da im Labor ideale Bedingungen (Temperatur, Feuchtegehalte, etc.) vorherrschen. Diese können unter Feldbedingungen schwanken und Einfluss auf die Kinetik der Raten haben.

Im Batch- und Säulenversuch machen C4-C8 PFCAs den Hauptanteil an Transformationsprodukten aus. Über die Produktionsrate lassen sich Verteilungsmuster der einzelnen PFAS-Spezies berechnen. Diese wurden mit dem Verteilungsmuster aus dem LUBW Modell (LUBW, 2017) verglichen (Abbildung 20) und stimmen qualitativ überein. Damit ist es wahrscheinlich, dass es sich bei der festgestellten Grundwasserverunreinigung mit PFAS nicht um einen Auswaschungsprozess von C4-C8 PFCAs aus den auf die Felder gelangten Kompostgemischen und deren Transport in das

Grundwasser handelt, sondern diese auf den langwierigen Abbau von in den Kompostgemischen enthaltenen Vorläufern zurückzuführen ist. Zur Vorhersage der Konzentration im Sicker- und Grundwasser ist es daher erforderlich, Raten der Transformationsprozesse abschätzen zu können.

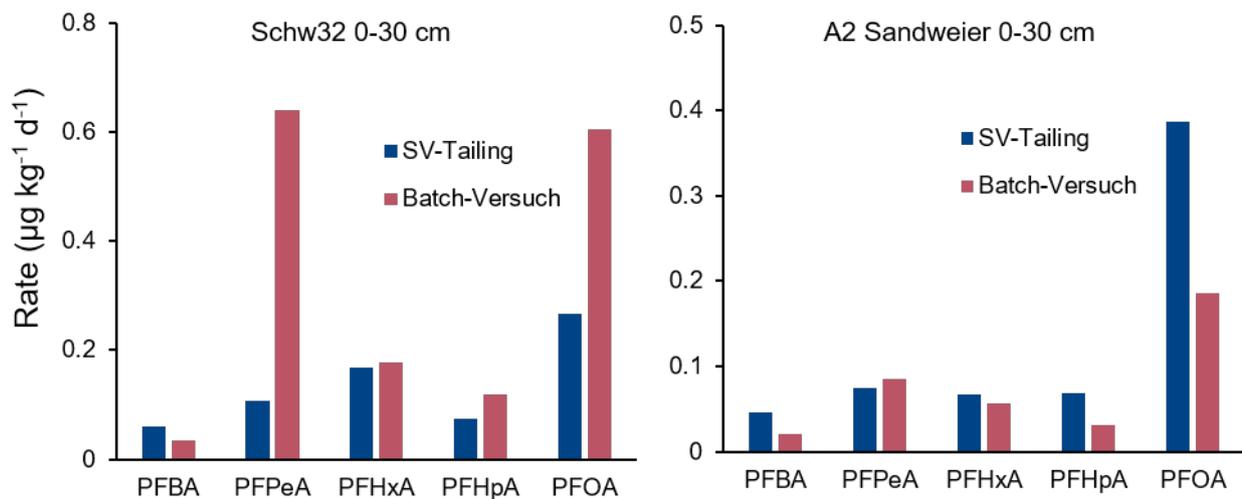


Abbildung 19. Vergleich der Produktionsraten aus den Batch-Versuchen mit Daten aus dem Tailing der Säulenversuche (SV-Tailing).

Kann das Vorläufer-Reservoir verlässlich abgeschätzt werden, könnten mit den Raten aus den Batch-Versuchen auch Zeiträume der PFAS-Nachlieferung abgeschätzt werden (siehe Kapitel 4.6.2). Eine mögliche Methode zur Abschätzung des PFAAs-Reservoirs stellt der total oxidizable precursor (TOP) Assay dar. Dabei handelt es sich jedoch um ein nicht genormtes Verfahren. Die Vergleichsuntersuchungen innerhalb der BWPLUS-Projekte, durchgeführt im Projekt FluorTECH, zeigen deutliche Unterschiede bei den TOP Assay Ergebnissen in Abhängigkeit der Art der Durchführung.

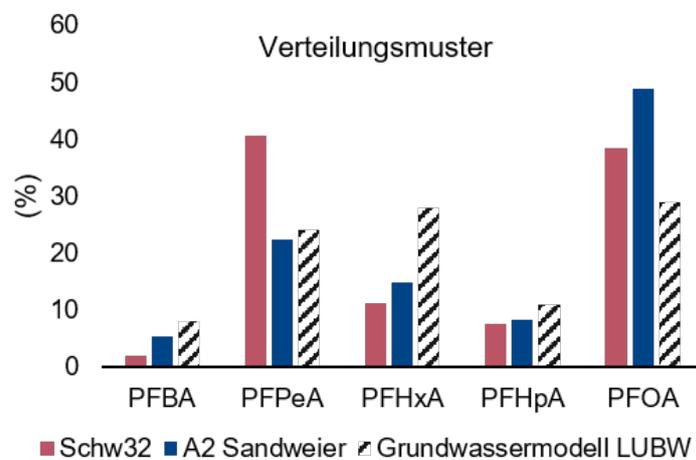


Abbildung 20. Verteilungsmuster in den Batch-Versuchen zur Bestimmung von Transformationsprodukten und den hauptsächlich im Grundwasser gefundenen PFAS.

4.5. Langzeitdaten aus Brilon-Scharfenberg, Nordrhein-Westfalen

Im Jahr 2006 wurde in Brilon-Scharfenberg, Nordrhein-Westfalen eine 10 ha große Ackerfläche entdeckt, die erheblich mit PFAS belastet war. Auf dieser Fläche wurden Summenkonzentrationen von PFOA und PFOS im Oberboden von bis zu 6300 µg/kg gemessen (Arenholz et al., 2011). Im Zuge der Sanierungsmaßnahmen wurde 2007 ein Drainagesystem angelegt, um das Sickerwasser aufzufangen und anschließend über mehrere Aktivkohlefilter zu reinigen, bevor das Wasser wieder in den nahegelegenen Fluss Steinbecke geleitet wird. Seitdem wird das Sickerwasser einem kontinuierlichen Monitoring unterzogen. Diese Monitoring-Daten wurden freundlicherweise von der Landesanstalt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) zur Verfügung gestellt und sind in Abbildung 21 dargestellt. Für die Substanzen PFOA und PFOS begann das Monitoring im Januar 2007, während weitere PFAS im Januar 2008 folgten. Abbildung 21 zeigt für PFOA zunächst noch ein Abklingen der Konzentration, woran sich ein Tailing der PFOA und PFOS-Konzentrationen anschließen. Für die kurzkettigen PFAS sowie PFNA und PFDA zeigt sich dasselbe Tailingverhalten. Die Konzentrationen bleiben über 12 Jahre in einem gewissen Schwankungsbereich relativ konstant. Während für PFOS ein langsames Abklingen zu erwarten ist, zeigen jedoch allen voran PFOA und die kurzkettigen PFAAs ungewöhnlich langanhaltende Tailings. In Großlysimeterexperimenten des Landesbetriebes Hessisches Landeslabor, in welchen als Ausgangsstoff ein technisches Gemisch von PFOA und PFOS eingebaut wurde, das nachweislich ohne Vorläufer, jedoch mit kurzkettigen PFAAs verunreinigt war, konnten die kurzkettigen PFAAs bereits nach einem Jahr nicht mehr im Sickerwasser nachgewiesen werden (Stahl et al., 2013). Daher ist in Brilon-Scharfenberg davon auszugehen, dass das Tailing dieser Substanzen durch den Abbau von Vorläufern verursacht wird. Bisher fanden in Brilon-Scharfenberg keine Untersuchungen zu Vorläufern statt.

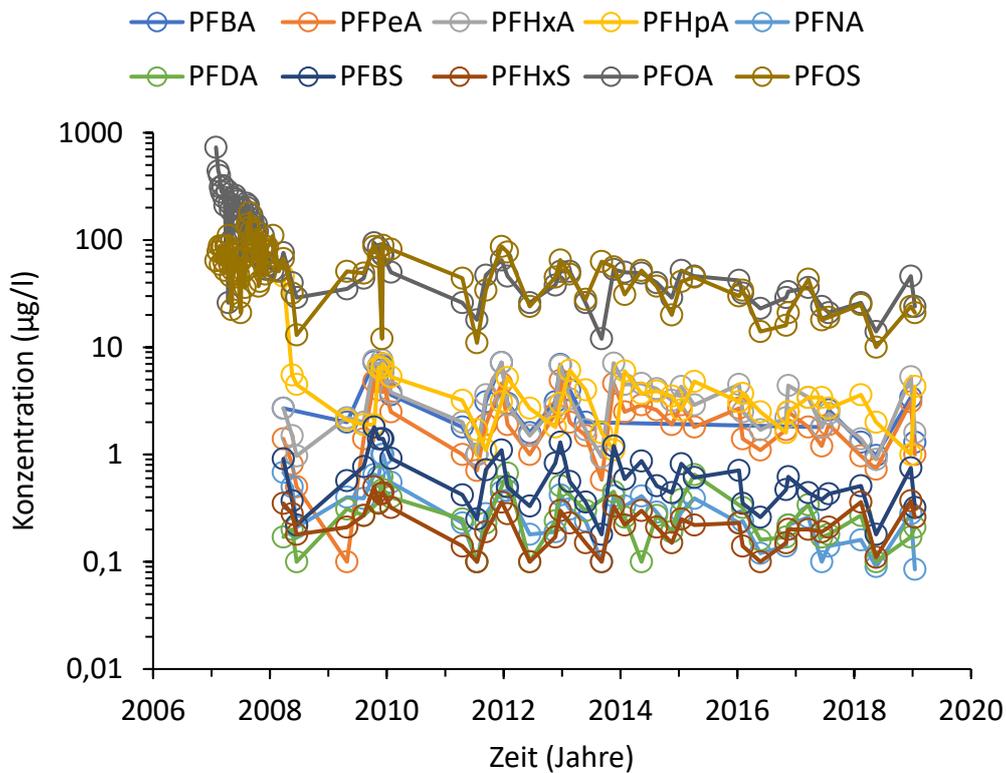


Abbildung 21. Langzeitmonitoring von PFAS im Zulauf der Aktivkohlefilteranlage in Brilon-Scharfenberg, Nordrhein-Westfalen. Geändert aus Röhler et al. (2021).

Die Schwankungen in den Daten des Langzeitmonitorings in NRW wurden statistisch auf Saisonalität untersucht. Dazu wurden die Daten nach Jahreszeiten (Frühling, Sommer, Herbst, Winter) sortiert und anschließend ein Kruskal-Wallis Test durchgeführt. Der Kruskal-Wallis-Vergleichstest bestätigte einen statistischen Unterschied zwischen den saisonalen Daten für alle nachgewiesenen PFAS, außer für PFHpA und die langkettigen Verbindungen: PFNA und PFOS (Röhler et al., 2021). Im Allgemeinen waren die Konzentrationen der kurzkettigen PFAS im Herbst und Winter höher, was auf die Produktion und Akkumulation dieser Verbindungen im Frühjahr und Sommer und die Mobilisierung während den regenstarken Monaten im Herbst und Winter schließen lässt (Abbildung 22) (Röhler et al., 2021). Ein ähnliches Szenario ist auch in Rastatt/Baden-Baden zu erwarten. Dort liegen nachweislich Vorläufer vor, die, wie in Kapitel 4.4 gezeigt werden konnte, biologisch abgebaut werden können. Es liegt nahe, dass die Mikrobiologie durch Temperatur und Feuchtegehalte beeinflusst wird und es so zu jahreszeitlichen Schwankungen im Feld kommt.

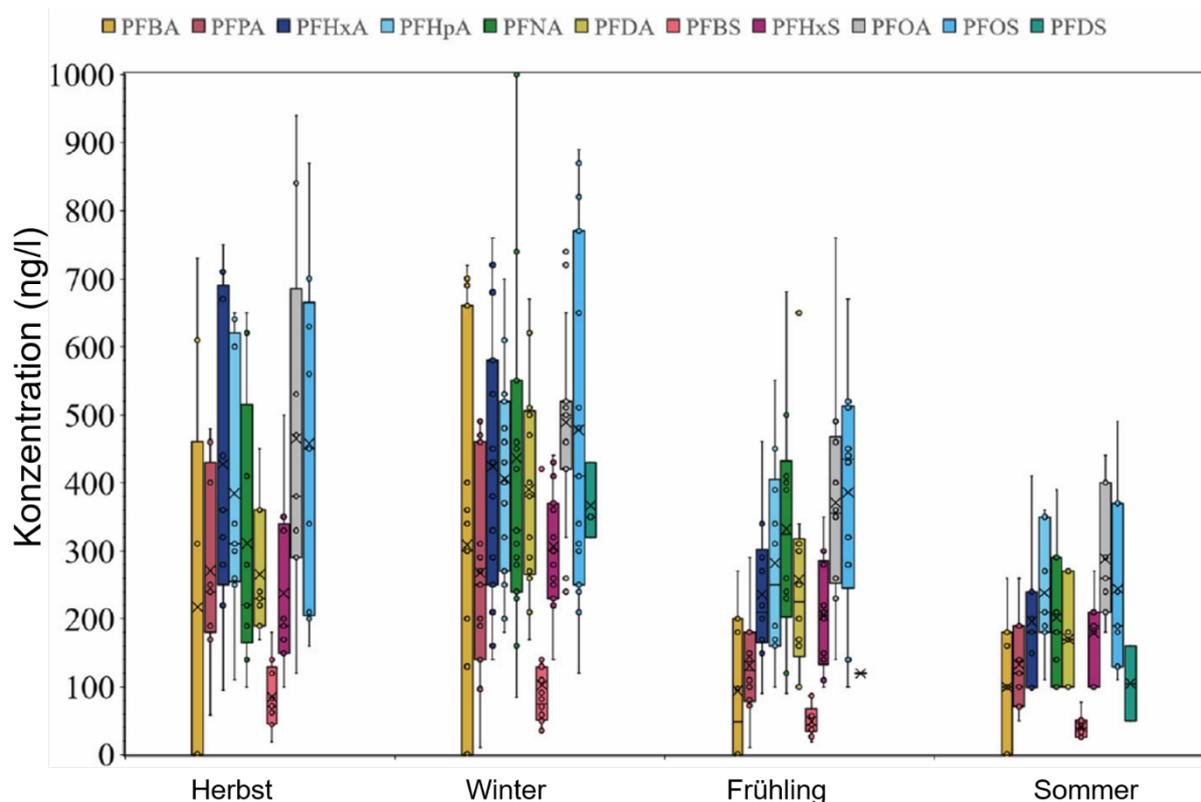


Abbildung 22. Variationen der PFAS-Konzentrationen über die Jahreszeiten in Brilon-Scharfenberg Nordrhein-Westfalen unter Verwendung von Daten, die von Februar 2008 bis Januar 2019 gesammelt wurden. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die PFBA-, PFPeA-, PFBS-, PFHxA- und PFHpA-Konzentrationen durch 10 und PFOS und PFOA durch 100 geteilt. Geändert aus (Röhler et al., 2021).

4.6. Transportprognose

4.6.1. Konzeptionelles Modell zur PFAS Nachlieferung aus Vorläufern

Die Modellierungen mit BEMEB für kurz-kettige PFAS für die Standardszenarien der Mantelverordnung zeigen, dass diese aufgrund ihrer hohen Mobilität nach den Randbedingungen der antizipierenden Sickerwasserprognose gemäß UBA-Fachkonzept (UBA Texte 26/2018) für die MantelIV nicht nachhaltig zurückgehalten werden (Rückhaltung in ein Meter Sand oder Lehm/Schluff/Ton über mehr als 200 Jahre). Für eine Bewertung muss demnach weniger das Durchbruchverhalten betrachtet werden. Vielmehr geht es darum, aus den im Labor festgestellten PFAS-Produktionsraten realistische Konzentrationen im Feld abzuschätzen, die dann mit dem Sickerwasser am Ort der Beurteilung vor Einmischung in das Grundwasser gleichgesetzt werden können, da eine nennenswerte Rückhaltung fehlt.

Ausgehend vom PFAS-Verteilungsmuster aus den Batch-Versuchen (orientiert an Schüttelversuchen nach DIN 19529), welches sich mit denen im Grundwasser gefundenen PFAS Substanzen deckt, ist davon auszugehen, dass die Freisetzung der kurz-kettigen PFAS sowie PFOA

aus dem Abbau der Vorläufersubstanzen resultiert. Die PFAS werden über den Abbau von Vorläufern im Boden produziert (Input) und über das Sickerwasser wieder aus dem Boden ausgetragen (Output). Die zeitliche Konzentrationsänderung im Boden ist dann:

$$\frac{dC}{dt} = P \rho - \frac{q}{h} C_w \quad \text{Gl. 4}$$

P , ρ , q , h bezeichnen die Produktionsrate der PFAS aus Vorläufern ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{a}^{-1}$), Trockenraumdichte (kg m^{-3}), Grundwasserneubildungsrate ($\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{a}^{-1}$) und Bodenmächtigkeit (m). Die Konzentration im System setzt sich dabei aus der Konzentration der PFAS im Feststoff (C_s), sowie der Konzentration im Sickerwasser zusammen (C_w). Dabei kann die Konzentration im Feststoff über den Verteilungskoeffizienten K_d und der Sickerwasserkonzentration ausgedrückt werden (siehe Gleichung 5).

$$\frac{dC}{dt} = \frac{d(C_s \rho + C_w \theta)}{dt} = \frac{dC_w (K_d \rho + \theta)}{dt} = P \rho - \frac{q}{h} C_w \quad \text{Gl. 5}$$

θ und K_d bezeichnen den volumetrischen Wassergehalt des Bodens (-) und Verteilungskoeffizienten ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$). Gl. 5 kann für die Konzentration im Sickerwasser gelöst werden:

$$C_w(t) = \frac{P \rho h}{q} \left(1 - e^{-\frac{q t}{h(K_d \rho + \theta)}} \right) \quad \text{Gl. 6}$$

$$C_{w,t=\infty} = \frac{P \rho h}{q} \quad \text{Gl. 7}$$

Für lange Zeiträume stellt sich ein stationärer Zustand (Gleichung 7) ein und die Konzentration im Sickerwasser wird bestimmt durch die Produktionsrate und Sickerwasserneubildungsrate. Eine Transportprognose auf der Basis von Modellrechnungen für kurzkettinge PFAS ist deshalb nicht zielführend/erforderlich, da diese nicht nachhaltig zurückgehalten werden und sich im Feld nach einem raschen Durchbruch (je nach Sickerwasserrate in den Standardbodenkonstellationen nach ErsatzbaustoffV zwischen einigen Monaten bis etwa maximal 10 Jahre) konstante Konzentration aus der Produktion einstellen (Vorläuferabbau). In Abbildung 23 sind, beispielhaft für drei Substanzen mit unterschiedlichen K_d -Werten, die Zeiträume zum Erreichen des stationären Zustands (konstante Sickerwasserkonzentration) dargestellt. Für Verbindungen mit niedrigen K_d -Werten, wie kurzkettingen PFAS sowie PFOA, erfolgt ein rasches Erreichen des

Gleichgewichtszustandes. Mit zunehmendem K_d verzögert sich das Erreichen des stationären Zustandes. Es wird dabei nur das mit dem Sickerwasser ausgetragen, was aus dem Abbau der Vorläufer entsteht.

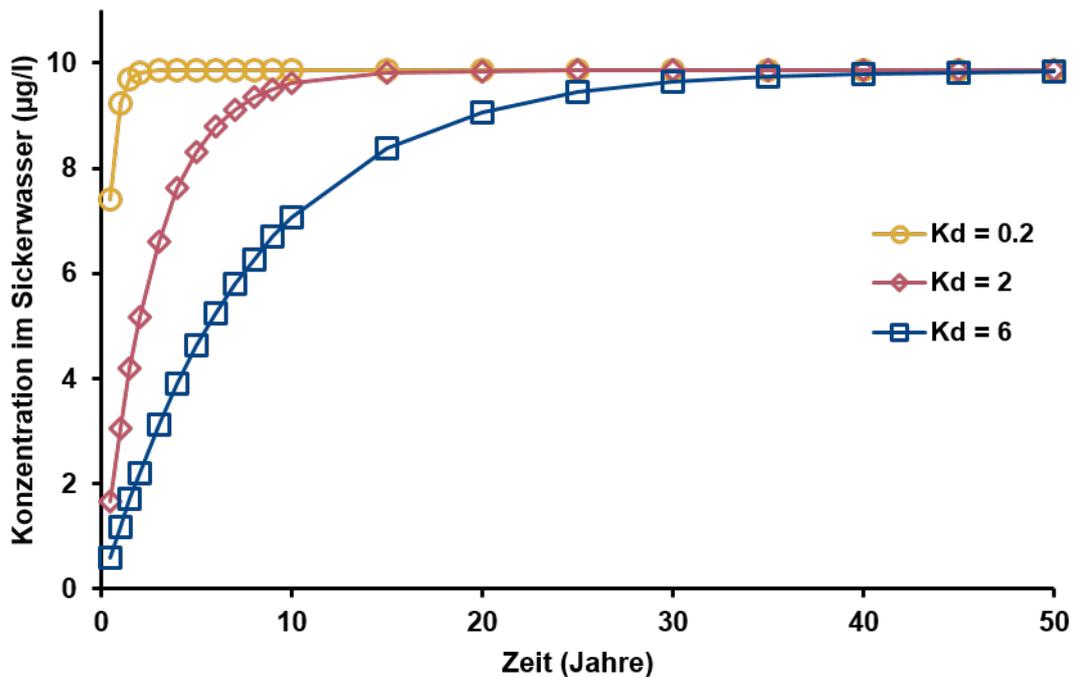


Abbildung 23. Zeitlicher Verlauf der Sickerwasserkonzentration aus der Produktion durch Vorläufer aus Modellberechnungen.

4.6.2. Abschätzung der Zeiträume

Die durchgeführten Versuche haben gezeigt, dass es sich bei der Belastung der landwirtschaftlichen Flächen nicht um eine einmalige Belastung mit denen in Tabelle 5 aufgeführten bewertungsrelevanten PFAS handelt, sondern dass diese durch die kontinuierliche Produktion aus PFAS-Vorläufern hervorgerufen wird. Das bedeutet, dass die Konzentrationen im Säuleneluat nicht die sich langfristig einzustellenden Konzentrationen im Feld abbilden, da im Säulenversuch nur das bis zum Zeitpunkt der Probenahme bestehende Reservoir der bewertungsrelevanten PFAS aus dem Boden ausgewaschen wird. Der Säulenversuch dient dabei als Zeitrafferversuch, mit dem zukünftige Quellkonzentrationen vorhergesagt werden sollen. Die biologische Transformation der PFAS-Vorläufer verläuft jedoch im Labor in Echtzeit, sodass vor allem die Konzentrationen von kurzkettigen PFAAs im Säulenversuch im Tailing nicht repräsentativ für die Sickerwasserkonzentrationen im Feld sind. Die Kontaktzeit im Säulenversuch ist zwei bis drei Größenordnungen geringer als im Feld. Daher sind im Feld höhere Konzentrationen im Sickerwasser zu erwarten, da dort mehr Zeit zur Verfügung steht, um bewertungsrelevante PFAS aus PFAS-Vorläufern zu „produzieren“, die anschließend mit derselben Menge Wasser ausgetragen werden (siehe Kapitel 4.6.1). Im Folgenden

sollen mit Hilfe der Produktionsraten (Kapitel 4.4) und den Ergebnissen aus dem TOP Assay (Kapitel 4.1) Zeiträume bis zur Erschöpfung des PFAS-Reservoirs abgeschätzt werden.

In Kapitel 4.4 konnten in dem 60-tägigen Batch-Versuch relativ konstante Produktionsraten für die C4-C8 PFAS beobachtet werden. Im Labor stellt sich vermutlich eine maximale Produktionsrate ein und stellt den schnellstmöglichen Abbau des potenziellen Reservoirs an Vorläufern für C4-C8 PFCAs dar. In Abbildung 24 sind die Zeiträume für die Böden Schw32 0-30 cm und A2 Sandweier 0-30 cm dargestellt, bis das durch den TOP Assay prognostizierte Reservoir der C4-C8 PFCAs mit den in Kapitel 4.4 ermittelten Produktionsraten erreicht ist. Zur Berechnung der Zeiträume wurde die Konzentration ($\mu\text{g kg}^{-1}$) der einzelnen PFAS aus dem TOP Assay durch deren Produktionsrate ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{a}^{-1}$) aus den Batch-Versuchen geteilt. Abbildung 24 zeigt, dass es für die verschiedenen Böden und einzelnen Substanzen unterschiedliche Zeitskalen gibt, bis das Reservoir aus Vorläufern erschöpft ist. Dabei können einzelne Substanzen innerhalb der nächsten 6 Jahre abklingen, da die Produktion aus Vorläufern endet, während bei anderen Substanzen das Reservoir erst nach mehreren Jahrzehnten erschöpft ist. Diese Unterschiede resultieren aus den unterschiedlichen Produktionsraten, die im Labor ermittelt wurden und den Ergebnissen des TOP Assays. Beim TOP Assay kann es unter anderem zu mehreren Kettenverkürzungen kommen (Houtz and Sedlak, 2012). Daher können die einzelnen Reservoirs für die PFAS Einzelspezies mittels TOP Assay nicht genau ermittelt werden. Es wäre zu erwarten, dass die Zeit bis zur Erschöpfung des PFCAs-Reservoirs mit der Kettenlänge zunimmt. Jedoch zeigen die Ergebnisse aus Kapitel 4.4, dass PFOA mitunter die höchste Produktionsrate besitzt. Dabei überlagern sich Abbauraten unterschiedlicher Vorläufer und Zwischenprodukte, wobei die schnellste Rate dominiert. Es ist jedoch möglich, dass verschiedene Vorläufer vorhanden sind und die Transformationsprodukte sich zeitlich überlagern. Erfolgt der Abbau der Vorläufer nach erster Ordnung, d.h. diese ist abhängig von der Konzentration des vorliegenden Vorläufers, dann verlängern sich die Zeiträume bis zum Ende der PFCAs Produktion weiter (siehe Abbildung 25). Zur Berechnung der Ratenkonstante λ (a^{-1}) wurde die Produktionsrate ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{a}^{-1}$) durch die TOP Assay Konzentration ($\mu\text{g kg}^{-1}$) geteilt.

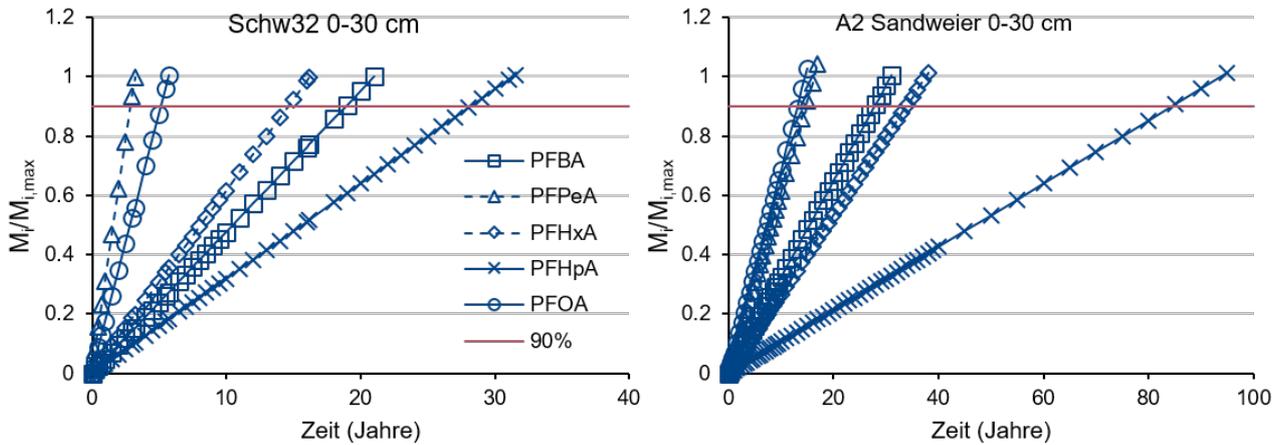


Abbildung 24. Abschätzung der Zeiträume bis das Reservoir an PFAS aufgebraucht ist, unter der Annahme, einer linearen Produktion. Das maximale Reservoir ($M_{i,max}$) wurde über den TOP Assay abgeschätzt. Die rote Linie markiert das Erreichen von 90% des Reservoirs.

Die Abschätzung der Zeiträume, bis keine PFCAs aus Vorläufern nachproduziert werden, ist deshalb schwierig. Außerdem basieren die zur Berechnung herangezogenen Produktionsraten auf Laborexperimenten unter idealen Bedingungen. Zudem ist fraglich, ob die Abschätzung des Vorläuferreservoirs mittels TOP Assay für Feldbedingungen zutrifft. Die hier vorliegenden Ergebnisse können daher nur als Anhaltspunkte gelten.

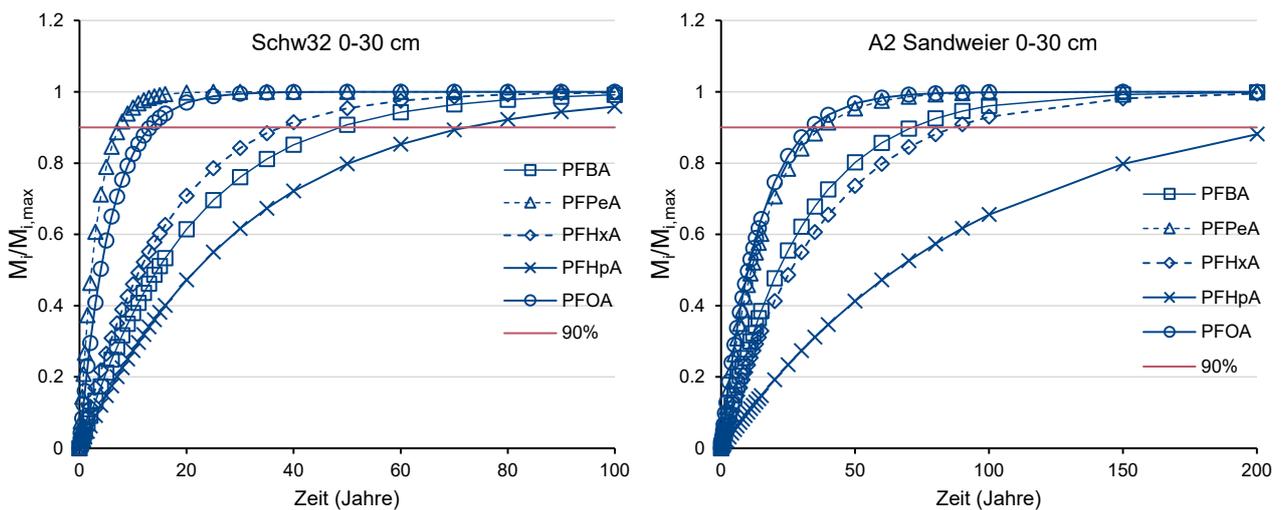


Abbildung 25. Abschätzung der Zeiträume bis das Reservoir an PFAS aufgebraucht ist, unter der Annahme, dass die Produktion über ein Rate 1. Ordnung erfolgt. Das maximale Reservoir ($M_{i,max}$) wurde über den TOP Assay abgeschätzt. Die rote Linie markiert das Erreichen von 90% des Reservoirs.

5. Fazit

5.1. Grundsätzliches

- Säulenversuche nach DIN 19528 und Schüttelversuche nach DIN 19529 eignen sich für die Untersuchungen von im Boden bereits vorliegenden bewertungsrelevanten PFAS (13 Einzelstoffe aus Erlass 2018).
- Kurzkettige PFCAs und PFSA's eluieren schnell und sind bis WF 4 l/kg weitestgehend aus dem Boden ausgetragen. Für langkettige PFAS verlangsamt sich die Elution mit zunehmender Kettenlänge. PFUnA und PFDoA verbleiben bis WF 10 l/kg größtenteils im Boden.
- In einfachen Batch-Versuchen kann unter aeroben Bedingungen die Bildung von Transformationsprodukten aus Vorläufern näherungsweise bestimmt werden.

5.2. Bodenuntersuchungen

- Die PFAS Belastungen der einzelnen Bodenproben aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden und Mannheim sind heterogen und liegen in der Summe zwischen circa 10 µg/kg – 800 µg/kg.
- In den untersuchten Böden dominieren die langkettigen PFAS die Feststoffgehalte, wobei die PFCAs den Hauptanteil an den Belastungen ausmachen. Abgesehen von PFOS, werden kaum PFSA's in den Böden gefunden. Die Einzelsubstanzen mit den höchsten Feststoffgehalten sind PFDA, PFOA und PFOS.
- Der TOP Assay liefert wertvolle Daten zu weiteren PFAS Belastungen durch Vorläufer.

5.3. Säulenversuche

- Böden mit Vorläuferbelastungen ergeben im Säulenversuch i.d.R. Eluatkonzentrationen (wegen GFS-Überschreitungen und/oder Quotientenregel), die zu einem Gefahrenverdacht führen. Für die Böden aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden und Mannheim sind besonders die PFAS Einzelsubstanzen PFOA, PFNA, PFDA, PFHpA und PFOS aufgrund ihrer vergleichsweise niedrigen GFS bzw. vorläufigen GFS-Werte, prioritär. Generell dominieren die PFCAs die Eluatkonzentrationen.
- Die Konzentrationen kurzkettiger PFAS und PFOA werden im kumulativen WF 2-Eluat voraussichtlich unterschätzt, da deren Konzentration von der verfügbaren Zeit für deren Produktion aus Vorläufern abhängt. Es ist nicht auszuschließen, dass die tatsächlichen Konzentrationen im Feld (aus Produktion aus Vorläufern) ebenfalls die GFS überschreiten.

- Die Elution von 13 bewertungsrelevanten PFAS im Säulenversuch aus PFAS belastetem Boden aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden und Mannheim verläuft anfangs nahe/im Gleichgewicht und weist typische Konzentrationsbereiche von 0,5-50 µg/l auf. Mit zunehmender Lagerungszeit von Boden mit Vorläufern werden höhere Eluatkonzentrationen von kurzkettigen PFAS beobachtet (Hinweis auf Produktion aus Vorläuferabbau während der Lagerung). Mit zunehmender Kettenlänge ≥ 9 steigt der im Boden verbleibende Anteil an PFAS.
- Im Säulenversuch stellen sich für kurzkettige PFAS ab einem WF > 4 l/kg konstante Eluatkonzentrationen im Tailing ein, statt unter die Bestimmungsgrenzen abzuklingen, was auf den Abbau von Vorläufern hinweist. Aus den jeweiligen Konzentrationsniveaus lassen sich ebenfalls Produktionsraten abschätzen.
- Es ist anzunehmen, dass das Konzentrationsniveau der 13 bewertungsrelevanten PFAS auch vom saisonalen Probenahmezeitpunkt abhängt und beeinflusst wird von Faktoren wie z.B. Trocken-/Nassphasen und der Temperatur.
- Die Retardation von langkettigen PFAS nimmt mit zunehmendem C_{org} -Gehalt im Boden zu.
- Stopp-Flow-Versuche eignen sich nicht zur Abschätzung von Produktionsraten, da keine ausreichende Belüftung sichergestellt werden kann. Biologische Abbauprozesse für PFAS finden überwiegend unter aeroben Bedingungen statt (Liu and Mejia Avendaño, 2013).
- Bei langkettigen PFAS wirken sich deren Tensideigenschaften bei geringen Probevolumina auf die Analytik aus (Minderbefunde durch Anreicherung an der Wasser-/Luft-Grenzfläche). Generell empfiehlt sich für langkettige PFAS das Eluat in schmalen Behältern aufzufangen (kleine Oberfläche) und diese möglichst voll zu füllen.

5.4. Batch-Versuche zur Bestimmung von Transformationsprodukten

- Durch die Kombination von Säulenversuchen und mehrwöchigen Batch-Versuchen lassen sich bei gesicherter Sauerstoffzufuhr reproduzierbar Transformationsprodukte und -raten für kurzkettige PFCAs, PFOA und teilweise PFNA bestimmen. Inwieweit diese repräsentativ für die Produktionsrate unter Feldbedingungen sind, ist noch durch weitere Versuche zu ermitteln. Vermutet wird eine Maximalabschätzung der Produktionsrate durch optimale Temperatur, Feuchte und Belüftung.
- Die Durchführung von sterilen (Autoklavieren) Batch-Versuchen zeigt, dass die Abbauprozesse hauptsächlich durch biologische Aktivität gesteuert werden.
- Unterschiedliche Vorläufer, die das gleiche finale Transformationsprodukt liefern, können dieses in unterschiedlichen Raten produzieren. Die im Batch-Versuch bestimmte Rate setzt sich aus der Summe verschiedener Raten zusammen und wird dabei von der schnellsten Rate dominiert.

- Die Verteilungsmuster der Transformationsprodukte im Säulenversuch, Batch-Versuch und im Grundwasser sind vergleichbar.
- Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass, zusätzlich zu PFOA, auch weitere langkettige PFAS aus Vorläufern freigesetzt werden, die gemessen werden können, wenn die Versuchsdauer der Batch-Versuche deutlich erhöht wird.
- Bei bekanntem PFAS-Reservoir und bekannter Produktionsrate aus den Batch-Versuchen kann das langfristige Freisetzungsverhalten bis zum Abklingen der Kontamination angenähert werden.

5.5. Langzeitmonitoring Brilon-Scharfenberg, Nordrhein-Westfalen

- Das Langzeitmonitoring der PFAS belasteten Ackerfläche in Brilon-Scharfenberg zeigt über einen Zeitraum von 12 Jahren relativ stabile PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser, die wahrscheinlich durch Vorläufer verursacht werden. Im Vergleich dazu zeigt eine Lysimeterstudie von Stahl et al. (2013), die ohne Vorläufer durchgeführt wurde, dass kurzkettige PFAS bereits nach einem Jahr nicht mehr im Sickerwasser nachgewiesen werden konnten. Daher ist anzunehmen, dass die konstanten PFAS-Konzentrationen in Brilon-Scharfenberg durch Vorläuferabbau verursacht werden. Daten zu Vorläufern in Brilon-Scharfenberg fehlen jedoch.
- Saisonale Schwankungen zeigen Einfluss von äußeren Faktoren (z.B. Temperatur, Trocken/Nassphasen) auf die Sickerwasserkonzentrationen.

5.6. Sickerwasserprognose

5.6.1. Quellterm

- Die Referenzkonzentration bei WF 2 l/kg im Säuleneluat (einschlägige Regelwerke, wie bestehende Erlasse, Mantelverordnung ab 01. August 2023) ist bei Vorliegen von PFAS-Vorläufern zur Abschätzung einer mittleren Quelltermkonzentration im Feld für kurzkettige PFCAs sowie PFOA nicht geeignet, da für diese Substanzen eine zeitabhängige Konzentration aus Transformationsraten abgeleitet werden muss.
- Für Substanzen $\geq 10C$ kann die WF 2 - Eluatkonzentration herangezogen werden, allerdings kann für diese Substanzen eine Nachlieferung durch Vorläufer nicht ausgeschlossen werden. Die Datenlage ist nicht ausreichend, um diese Frage abschließend zu klären.
- Generell eignen sich WF 2 - Eluate zur Feststellung, ob eine Belastung mit PFAS vorliegt. Es sind jedoch weitere Parameter (z.B. TOP Assay, Produktionsraten) nötig, um Zeiträume für die PFAS Belastungen und deren Konzentrationen im Feld zu prognostizieren.

5.6.2. Transportterm

- Eine Transportprognose auf der Basis von Modellrechnungen für kurz-kettige PFAS und PFOA ist nicht aussagekräftig, da diese nicht nennenswert zurückgehalten werden. Im Feld erfolgt ein rascher Durchbruch (je nach Sickerwasserrate in den Standardbodenkonstellationen nach ErsatzbaustoffV zwischen einigen Monaten bis etwa maximal 10 Jahre) und beim Vorliegen von Vorläufern stellen nach der anfänglichen Auswaschung im Boden vorhandener mobiler PFAA sich am Ort der Beurteilung konstante Konzentrationen ein.
- Langkettige PFAS könnten in der Transportprognose wie zahlreiche andere organische Stoffe behandelt werden. Die Retardation lässt sich über das K_d/f_{oc} - Konzept grob abschätzen. Die bislang durchgeführten Laborversuche zeigen hier Unsicherheiten von etwa einer Größenordnung. Für langkettige PFAS sind aufgrund niedrigerer Produktionsraten im Boden die Konzentrationen im Sickerwasser um den Faktor 10-1000 geringer (vgl. mit PFOA).

6. Bewertung und Ausblick

Die Ergebnisse im Forschungsvorhaben haben gezeigt, dass Säulenversuche nach DIN 19528 grundsätzlich zur Untersuchung des Auswaschungsverhaltens von im Boden vorhandenen bewertungsrelevanten PFAS geeignet sind. Jedoch ist die Aussagekraft von WF 2 - Eluaten bei PFAS-Belastung mit Vorläufern für eine langfristige Prognose stark eingeschränkt, da sich im Säulenversuch zwei Prozesse (Auswaschung und Produktion aus Vorläufern) überlagern. Während die Auswaschkonzentration über das WF prognostiziert werden kann, so ist dies für die Produktion aus Vorläufern nicht möglich, da diese in Echtzeit entstehen. Bei Produktion von bewertungsrelevanten PFAS aus Vorläufern können die Konzentrationen im Säulenversuch daher nicht mit im Feld zu erwartenden Konzentrationen gleichgesetzt werden. Jedoch können WF 2 - Säulenversuche (DIN 19528) oder Schütteleluate (DIN 19529) als Instrument zur PFAS - Schadensfallserkundung eingesetzt werden. Es kann noch nicht abschließend beurteilt werden, ob die Referenzkonzentration bei WF 2 im Säulen- oder Schütteleluat aus den einschlägigen Regelwerken (bestehende Erlasse, Mantelverordnung ab 01. August 2023) per Konvention zur Abschätzung einer mittleren Quelltermkonzentration im Feld im Sinne einer worst-case Analyse im Rahmen der Gefahrenbeurteilung geeignet ist. Hierzu fehlen weitere Datensätze, die dahingehend statistisch auszuwerten wären.

Aufgrund der Komplexität der PFAS-Stoffgruppe empfiehlt es sich, die WF 2 - Eluatuntersuchungen mit weiteren Instrumenten (TOP Assay, Batch-Versuche zur Bestimmung von Transformationsprodukten) zu kombinieren, um Ausmaß und Dauer der PFAS - Kontamination genauer zu charakterisieren. Abbildung 26 zeigt hierzu eine Handlungsempfehlung, nach der

schrittweise vorgegangen werden könnte. Demnach könnte mit dem WF 2 - Säulenkurztest nach DIN 19528 zur Beurteilung von Materialien nach der Novelle der BBodSchV (Artikel 2 der MantelIV) zunächst geprüft werden, ob eine GFS/vorläufige GFS der PFAS überschritten ist. Erfahrungsgemäß wird bei einer bestehenden Kontamination des Bodens aber die Eluatkonzentration in aller Regel die Kriterien überschreiten. Im Rahmen einer dann erforderlichen Detailuntersuchung könnte mit dem TOP Assay geprüft werden, ob Vorläufer vorliegen. Ist das nicht der Fall, folgt eine klassische Sickerwasserprognose bzw. Transportprognose (Retardationsmodelle). Im Falle von Vorläufern empfiehlt es sich, die oben genannten weiteren Instrumente für die Verdachtsermittlung zu nutzen (z.B. Bestimmung der Produktionsraten).

Dabei gibt es jedoch einige Punkte zu berücksichtigen, die für die Aussagekraft der Bewertung relevant sind:

- Der TOP Assay bietet eine relativ einfache Methode, um festzustellen, ob eine erweiterte Belastung im Boden durch PFAS-Vorläufer besteht. Es handelt sich dabei jedoch um ein nicht genormtes Verfahren. Eine Vielzahl von methodischen Unterschieden kann großen Einfluss auf die Vergleichbarkeit der Ergebnisse haben. Zudem ist ungeklärt, ob der TOP Assay die Gesamtheit der PFAS Belastung vollständig erfassen kann. Er bietet jedoch zurzeit eine gute Möglichkeit, um PFAS Vorläufer in die Standortserkundung mit einzubeziehen und wird von immer mehr Laboren angeboten.
- Die Batch-Versuche zur Bestimmung von Transformationsprodukten stellen ein einfaches Instrument zur Abschätzung von Produktionsraten aus Vorläufern dar. Diese können wahrscheinlich auch auf weitere PFAS Schadensfälle mit anderem Ursprung (z.B. Feuerlöschschäume) angewendet werden. Die Raten müssen jedoch vermutlich als maximale Raten angesehen werden, da sie unter idealen Bedingungen ermittelt werden. Zur Abschätzung von Produktionsraten für langkettige PFAAs ist eine Verlängerung der Versuchslaufzeit sinnvoll.

Der Fall Rastatt/Baden-Baden und Mannheim zeigt, dass es weiterhin erheblichen Forschungsbedarf bei der Ermittlung von Produktionsraten von bewertungsrelevanten PFAS aus Vorläufern gibt. Dazu empfiehlt es sich, Labor- mit Freilanduntersuchungen zu verbinden, um eine Übertragbarkeit auf Feldbedingungen zu ermöglichen.

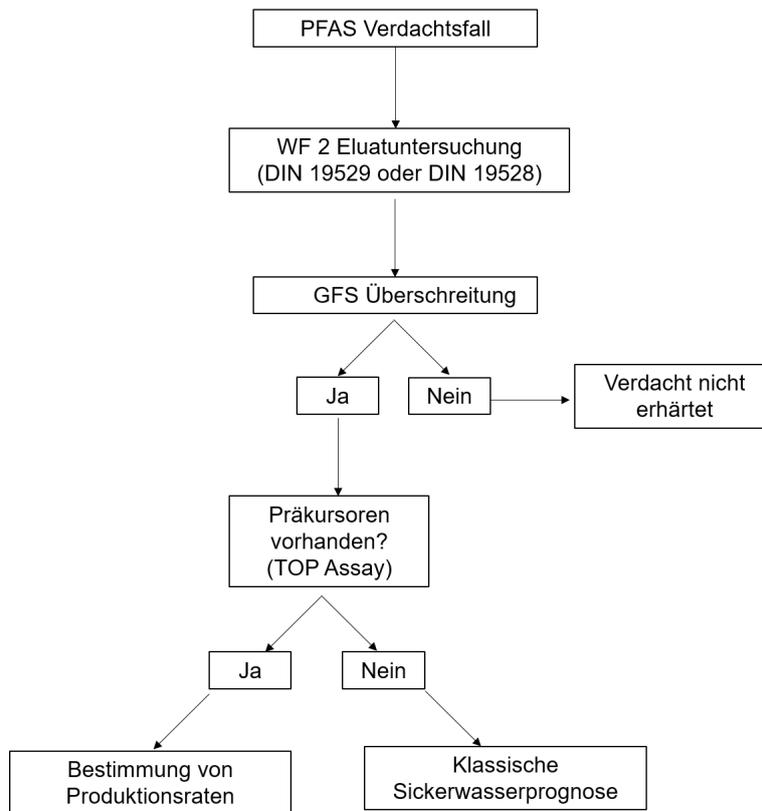


Abbildung 26. Handlungsempfehlung bei PFAS - Verdachtsfalluntersuchungen.

7. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Während der Projektlaufzeit standen die vier BWPLUS PFAS-Projekte im regen Austausch über die Projektkoordinatoren, die sich in regelmäßigen Abständen über die Projektfortschritte und Herausforderungen innerhalb der Projekte austauschten. Weitergehend arbeitete das hier geförderte Projekt SiWaPFC eng mit den Kollegen aus dem Projekt FluorTECH zusammen, um eine analytische Methode zur Quantifizierung der bewertungsrelevanten PFAS zu erstellen. Zu diesem Zwecke wurden Absprachen mit der AG Ziener (Universität Tübingen) über analytische Standards und Material für die HPLC MSMS Geräte getroffen, um Kosten zu senken und Synergieeffekte zu steigern. Ebenfalls mit Hilfe der AG Ziener (Universität Tübingen) wurde ein Screening einiger Bodenproben durchgeführt, um passende Böden für die Batch-Versuche in Kapitel 4.4 zu finden. Des Weiteren stellte das Projekt FluorTECH über das TZW die Feststoffgehalte der Böden Hü60 und BAD M4 zur Verfügung. Das Projekt PFAS-Immo stellte die Bodenkenwerte für die Böden Hü60 und BAD M4 zur Verfügung. So konnte Aufwand reduziert und Kosten gesenkt werden.

8. Veröffentlichungen, Wissenstransfer

8.1. Vorträge

- Grathwohl, P.; Röhler, K.; Haluska, A. A.; Annable, M.; Cho, J.; Susset, B.; *Leaching of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) from Agricultural Soils to Groundwater*, Groundwater Quality Conference, 09.-12. September 2019 Lüttich, Belgien.
- Röhler, K.; Susset, B.; Grathwohl, P.; *Elutionstests zur Abschätzung des Langzeitverhaltens von PFC auf kontaminierten Flächen*, Fortbildungsverband Boden und Altlasten Baden-Württemberg: Zukunftsthemen in Boden, Altlasten und Grundwasser, 01. Oktober 2019, Stuttgart, Deutschland.
- Röhler, K.; Haluska, A.A.; Liu, B.; Susset, B.; Grathwohl, P.; *SiWaPFC – Antizipierende Sickerwasserprognose für bewertungsrelevante PFC*, DECHEMA: Symposium Strategien zur Boden- und Grundwassersanierung, 29.-30. November 2021 Frankfurt am Main, Deutschland.
- Röhler, K.; Haluska, A.A.; Liu, B.; Susset, B.; Grathwohl, P.; *SiWaPFC – Elutionstests zur Abschätzung des Langzeitverhaltens von PFC auf kontaminierten Flächen*, Fortbildungsverband Boden und Altlasten Baden-Württemberg: Zukunftsthemen in Boden, Altlasten und Grundwasser, 02. Dezember 2021 Online Veranstaltung.
- Röhler, K.; Haluska, A.A.; Susset, B.; Grathwohl, P.; *PFAS leaching tests for groundwater risk assessment*, Universität Tübingen: PFAS-Σ-IT, 04.-05. April 2022 Tübingen, Deutschland.
- Röhler, K.; Haluska, A.A.; Susset, B.; Grathwohl, P.; *Sickerwasserprognose für bewertungsrelevante Per- und Polyfluorierte Chemikalien*, Arbeitskreis Grundwasserschutz e.V. & Überwachungsgemeinschaft "Bauen für den Umweltschutz" e.V.: 22. Karlsruher Altlastenseminar 2022, 24.-25. Mai 2022 Karlsruhe, Deutschland.

8.2. Poster

- Röhler, K.; Susset, B.; Grathwohl, P.; *Leaching Behavior of PFAS (Per-and polyfluoroalkyl Substances) from Contaminated Agricultural Soils in Saturated Column Tests*, American Geophysical Union: Fall Meeting, 13.-17. Dezember 2021 New Orleans, USA/Online-Veranstaltung.

8.3. Schriftliche Beiträge

- Röhler, K., Haluska, A.A., Susset, B., Liu, B. and Grathwohl, P., 2021. *Long-term behavior of PFAS in contaminated agricultural soils in Germany*. Journal of Contaminant Hydrology, 241: 103812.
- Röhler, K.; Haluska, A.A.; Susset, B.; Grathwohl, P.; *Sickerwasserprognose für bewertungsrelevante Per- und Polyfluorierte Chemikalien*, Arbeitskreis Grundwasserschutz e.V. & Überwachungsgemeinschaft "Bauen für den Umweltschutz" e.V.: 22. Karlsruher Altlastenseminar 2022, Seminarband 24.-25. Mai 2022 Karlsruhe, Deutschland.

9. Literaturverzeichnis

- Arenholz, U. et al., 2011. LANUV– Fachbericht 34 Verbreitung von PFT in der Umwelt: Ursachen-Untersuchungsstrategie-Ergebnisse-Maßnahmen. Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV): Germany.
- Benskin, J.P. et al., 2013. Biodegradation of N-Ethyl Perfluorooctane Sulfonamido Ethanol (EtFOSE) and EtFOSE-Based Phosphate Diester (SAmPAP Diester) in Marine Sediments. *Environmental Science & Technology*, 47(3): 1381-1389.
- Bräunig, J., Baduel, C., Barnes, C.M. and Mueller, J.F., 2019. Leaching and bioavailability of selected perfluoroalkyl acids (PFAAs) from soil contaminated by firefighting activities. *Science of The Total Environment*, 646: 471-479.
- Buck, R.C. et al., 2011. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 7(4): 513-541.
- Bugsel, B., Bauer, R., Herrmann, F., Maier, M.E. and Zwiener, C., 2022. LC-HRMS screening of per- and polyfluorinated alkyl substances (PFAS) in impregnated paper samples and contaminated soils. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 414(3): 1217-1225.
- Bugsel, B. and Zwiener, C., 2020. LC-MS screening of poly- and perfluoroalkyl substances in contaminated soil by Kendrick mass analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 412(20): 4797-4805.
- Campos Pereira, H., Ullberg, M., Kleja, D.B., Gustafsson, J.P. and Ahrens, L., 2018. Sorption of perfluoroalkyl substances (PFASs) to an organic soil horizon – Effect of cation composition and pH. *Chemosphere*, 207: 183-191.
- Enevoldsen, R. and Juhler, R.K., 2010. Perfluorinated compounds (PFCs) in groundwater and aqueous soil extracts: using inline SPE-LC-MS/MS for screening and sorption characterisation of perfluorooctane sulphonate and related compounds. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 398(3): 1161-1172.
- Fabregat-Palau, J., Vidal, M. and Rigol, A., 2021. Modelling the sorption behaviour of perfluoroalkyl carboxylates and perfluoroalkane sulfonates in soils. *Science of The Total Environment*, 801: 149343.
- Gellrich, V., Stahl, T. and Knepper, T.P., 2012. Behavior of perfluorinated compounds in soils during leaching experiments. *Chemosphere*, 87(9): 1052-1056.
- Göckener, B. et al., 2020. Transfer of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) from Feed into the Eggs of Laying Hens. Part 1: Analytical Results Including a Modified Total Oxidizable Precursor Assay. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 68(45): 12527-12538.
- Grathwohl, P. and Susset, B., 2009. Comparison of percolation to batch and sequential leaching tests: Theory and data. *Waste Management*, 29(10): 2681-2688.
- Hamid, H., Li, L.Y. and Grace, J.R., 2020. Aerobic biotransformation of fluorotelomer compounds in landfill leachate-sediment. *Science of The Total Environment*, 713: 136547.
- Harding-Marjanovic, K.C. et al., 2015. Aerobic Biotransformation of Fluorotelomer Thioether Amido Sulfonate (Lodyne) in AFFF-Amended Microcosms. *Environmental Science & Technology*, 49(13): 7666-7674.
- Higgins, C.P. and Luthy, R.G., 2006. Sorption of Perfluorinated Surfactants on Sediments. *Environmental Science & Technology*, 40(23): 7251-7256.
- Houtz, E.F. and Sedlak, D.L., 2012. Oxidative Conversion as a Means of Detecting Precursors to Perfluoroalkyl Acids in Urban Runoff. *Environmental Science & Technology*, 46(17): 9342-9349.
- Janda, J. et al., 2019. Closing the gap–inclusion of ultrashort-chain perfluoroalkyl carboxylic acids in the total oxidizable precursor (TOP) assay protocol. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 21(11): 1926-1935.
- Johnson, R.L., Anschutz, A.J., Smolen, J.M., Simcik, M.F. and Penn, R.L., 2007. The Adsorption of Perfluorooctane Sulfonate onto Sand, Clay, and Iron Oxide Surfaces. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52(4): 1165-1170.
- Kaiser, A.-M., Saracevic, E., Schaar, H.P., Weiss, S. and Hornek-Gausterer, R., 2021. Ozone as oxidizing agent for the total oxidizable precursor (TOP) assay and as a preceding step for

- activated carbon treatments concerning per- and polyfluoroalkyl substance removal. *Journal of Environmental Management*, 300: 113692.
- Lee, H., Tevlin, A.G., Mabury, S.A. and 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. *Environmental Science & Technology*, 48(1): 340-349.
- Li, Y., Oliver, D.P. and Kookana, R.S., 2018. A critical analysis of published data to discern the role of soil and sediment properties in determining sorption of per and polyfluoroalkyl substances (PFASs). *Science of The Total Environment*, 628-629: 110-120.
- Liu, J. and Mejia Avendaño, S., 2013. Microbial degradation of polyfluoroalkyl chemicals in the environment: A review. *Environment International*, 61: 98-114.
- LUBW, 2017. Grundwassermodell Mittelbaden. LUBW Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg, Karlsruhe.
- Maizel, A.C., Shea, S., Nickerson, A., Schaefer, C. and Higgins, C.P., 2021. Release of Per- and Polyfluoroalkyl Substances from Aqueous Film-Forming Foam Impacted Soils. *Environmental Science & Technology*, 55(21): 14617-14627.
- Martz, M., Heil, J., Marschner, B. and Stumpe, B., 2019. Effects of soil organic carbon (SOC) content and accessibility in subsoils on the sorption processes of the model pollutants nonylphenol (4-n-NP) and perfluorooctanoic acid (PFOA). *Science of The Total Environment*, 672: 162-173.
- Miao, Y., Guo, X., Dan, P., Fan, T. and Yang, C., 2017. Rates and equilibria of perfluorooctanoate (PFOA) sorption on soils from different regions of China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 139: 102-108.
- Milinic, J., Lacorte, S., Vidal, M. and Rigol, A., 2015. Sorption behaviour of perfluoroalkyl substances in soils. *Science of The Total Environment*, 511: 63-71.
- Nikiforov, V.A., 2021. Hydrolysis of FTOH precursors, a simple method to account for some of the unknown PFAS. *Chemosphere*, 276: 130044.
- OECD, 2018. Toward a New Comprehensive Global Database of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs).
- Röhler, K., Haluska, A.A., Susset, B., Liu, B. and Grathwohl, P., 2021. Long-term behavior of PFAS in contaminated agricultural soils in Germany. *Journal of Contaminant Hydrology*, 241: 103812.
- Sharifan, H. et al., 2021. Fate and transport of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the vadose zone. *Science of The Total Environment*, 771: 145427.
- Stahl, T., Riebe, R.A., Falk, S., Failing, K. and Brunn, H., 2013. Long-Term Lysimeter Experiment To Investigate the Leaching of Perfluoroalkyl Substances (PFASs) and the Carry-over from Soil to Plants: Results of a Pilot Study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(8): 1784-1793.
- Vierke, L., Möller, A. and Klitzke, S., 2014. Transport of perfluoroalkyl acids in a water-saturated sediment column investigated under near-natural conditions. *Environmental Pollution*, 186: 7-13.
- Zhang, C., Yan, H., Li, F., Hu, X. and Zhou, Q., 2013. Sorption of short- and long-chain perfluoroalkyl surfactants on sewage sludges. *Journal of Hazardous Materials*, 260: 689-699.