

Forschungsberichtsblatt BWPLUS

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

von

Peter Grathwohl, Bernd Susset, Klaus Röhler, Michael Finkel

Eberhard Karls Universität, Tübingen  
Fachbereich Geowissenschaften

Förderkennzeichen: BWPFC19001

Laufzeit: 12/2018 – 5/2022

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

Juli 2022

# 1. Kurzbeschreibung der Forschungsergebnisse

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/Baden-Baden und 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 den 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 eine 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.

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.

Langkettige PFAS können in der Transportprognose wie zahlreiche andere organische Stoffe standardmäßig über Retardationsmodelle behandelt 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. Langkettige PFAS werden retardiert und erreichen das Grundwasser viel später.

## 2. Welche Fortschritte ergeben sich für die Wissenschaft und/oder Technik durch die Forschungsergebnisse?

Ein grundlegendes Prozessverständnis der Freisetzungs- und Transportprozesse von Umweltkontaminationen mit PFAS ist entscheidend, um Auswirkungen auf Ökosysteme und die Umwelt abschätzen zu können.

Ziel dieser Studie war die Charakterisierung des Quellterms und des Transportterms von PFAS-Kontamination. 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 Eluatkonzentrationen daher nicht direkt mit im Feld zu erwartenden Konzentrationen gleichgesetzt werden. Aufgrund der Komplexität der PFAS-Stoffgruppe empfiehlt es sich, die derzeit gängigen Eluatuntersuchungen bei WF 2 l/kg (WF 2) 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.

Durch diese Kombination des TOP Assays und den Raten aus den Batch-Versuchen mit zuvor gewaschenen Böden können Zeiträume grob abgeschätzt werden, bis das Reservoir an Transformationsprodukten erschöpft ist. Inwieweit die mit diesem Vorgehen abgeleiteten Nachbildungsraten den realen Nachbildungsraten unter

Feldbedingungen entsprechen, z.B. in welchen Größenordnungen die Fehler liegen und ob sie diese tendenziell über oder unterschätzen, sollte Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein. Es wurde dadurch ein besseres Verständnis des Quellterms und des Transportterms im Rahmen der Sickerwasserprognose von PFAS erreicht und durch Publikationen, Vorträge und Poster der Fachöffentlichkeit zugänglich gemacht.

### 3. Nutzen, insbesondere praktische Verwertbarkeit der Ergebnisse und Erfahrungen

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 potenziell grundwassergefährdende Stoffgruppe der PFCAs und PFSAAs 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. Im Rahmen dieses Projektes wurde in diesem Kontext eine Handlungsempfehlung entwickelt, nach der schrittweise vorgegangen werden könnte. Zunächst könnte demnach mit dem WF 2 - Säulenkurztest nach DIN 19528 oder mit dem WF 2 - Schütteleluat nach DIN 19529 zur Beurteilung von Materialien nach der Novelle der 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 Vorläufersubstanzen vorliegen. Ist das nicht der Fall, folgt eine klassische Sickerwasserprognose bzw. Transportprognose mit Retardationsmodellen. Im Falle von Vorläufern empfiehlt es sich, die oben genannten weiteren Instrumente (TOP

Assay, Batch-Versuche zur Abschätzung von Produktionsraten) für die Verdachtsermittlung zu nutzen.

#### 4. Konzept zum Ergebnis- und Forschungstransfer auch in projektfremde Anwendungen und Branchen

Aufbauend auf dem Verbundvorhaben Sickerwasserprognose (BMBF-SiWaP, 1998 bis 2007) und dem UBA-Grenzwerteableitungskonzept für den Einsatz von mineralischen Ersatzbaustoffen unter Berücksichtigung des vorsorgenden Boden- und Grundwasserschutzes (UBA, 2007 bis heute) wurde eine antizipierende Sickerwasserprognose für bewertungsrelevante PFC (SiWaPFC) abgeleitet. Durch die Zugrundelegung des generischen Ansatzes eines Software-Werkzeugs BEMEB, welches durch UBA und BMUV anerkannt ist und für die Mantelverordnung eingesetzt wird, kann die Übertragbarkeit auf weitere Anwendungsfälle, die über den Raum Raststatt/Baden-Baden hinausgehen, untersucht werden.

Die Eignung von Säulenversuchen nach DIN 19528 für PFC wurde nachgewiesen (methodische Fragestellungen wie Probenahme ungestört/gestört, Kontaktzeit Wasser/Feststoff, etc.) und durch den Mitautor in Rahmen seiner Obmannschaft in die einschlägigen DIN-Gremien (z.B. DIN NAW UA 5) eingebracht.

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.

Der TOP Assay bietet eine vergleichsweise einfache Methode, um festzustellen, ob eine erweiterte Belastung im Boden durch PFAS-Vorläufer besteht. Es handelt sich dabei jedoch um ein nicht genormtes Verfahren und es gibt eine Vielzahl von methodischen Unterschieden, die großen Einfluss auf die Vergleichbarkeit der

Ergebnisse haben können. Zudem ist ungeklärt, ob der TOP Assay die Gesamtheit der PFAS Belastung vollständig erfassen kann. Er bietet jedoch die zurzeit beste Möglichkeit, um PFAS-Vorläufer in die Standortserkundung mit einzubeziehen und wird von immer mehr Laboratorien angeboten.

Es wird auf das BMUV, UBA und DIN zugegangen, um dahingehend Problembewusstsein zu schaffen.