

Executive Summary

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

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.