



Transportverhalten von PFAS aus Papierschlämmen in Großlysimetern

Ann-Sophie Heldele (Ann-Sophie.Heldele@lfu.bayern.de), Korbinian Freier (Korbinian.Freier@lfu.bayern.de), Hanna Ulrich (Hanna.Ulrich@lfu.bayern.de)

Abstract

Im Raum Rastatt/Baden-Baden liegen weitläufige Bodenbelastungen mit PFAS auf landwirtschaftlichen Flächen vor. In den Oberböden sind hohe Konzentrationen an PFAS-Vorläuferverbindungen nachweisbar. Zum Verhalten dieser Vorläuferverbindungen in der Umwelt und insbesondere im Boden bestehen derzeit allerdings noch Wissensdefizite. Großlysimeterversuche mit Bodenkernen aus dem Raum Rastatt sollen Informationen zum Transport- und Mobilisierungsverhalten dieser Verbindungen geben. Die Ergebnisse zeigen, dass die Vorläuferverbindungen nicht mit dem Sickerwasser ausgetragen werden. Stattdessen findet im Oberboden ein stetiger Abbau zu den persistenten Perfluorcarbonsäuren (PFCA) statt, die im Sickerwasser in hohen Konzentrationen detektiert werden können. Durch die permanente Nachlieferung der PFCA aus dem Abbau der Vorläuferverbindungen ist abzusehen, dass die Belastungen im Sickerwasser und Grundwasser über einen langen Zeitraum nicht zurückgehen werden.

Einführung

Im Raum Rastatt/Baden-Baden liegt eine großräumige PFAS-Kontamination von landwirtschaftlich genutzten Böden vor, ausgelöst durch die Aufbringung von Komposten mit PFAS-haltigen Papierschlämmen als Bodenverbesserer. Bei den nachgewiesenen PFAS handelt es sich im großen Umfang um Vorläuferverbindungen (Precursor), die unter Umweltbedingungen zu persistenten Endprodukten abgebaut werden.

Um Informationen zum Transport- und Mobilisierungsverhalten der PFAS-Vorläuferverbindungen im Sickerwasser unter natürlichen Witterungsverhältnissen zu erhalten, werden seit August 2019 Großlysimeterversuche durchgeführt. Dazu wurden vier Großlysimeter im Raum Rastatt/Baden-Baden von zwei verschiedenen repräsentativ ausgewählten Ackerflächen entnommen, die eine geeignete Bodenstruktur (geringer Skelettanteil und gute Durchlässigkeit) und eine hohe PFAS-Belastung aufwiesen.

Aufgrund der in Bayern wie auch in Baden-Württemberg existierenden großflächigen PFAS-Belastungen bestand ein großes Interesse, die vorliegende Studie im Rahmen einer länderübergreifenden Projektkooperation zwischen dem Bayerischen Landesamt für Umwelt (LfU) und dem Regierungspräsidium Karlsruhe durchzuführen.

Methoden

Die monolithischen Bodenkörper der Lysimeter haben eine Fläche von 1 m² und eine Höhe von 2 m. Durch die Beprobung

des Sickerwassers nach der Bodenpassage von 2 m kann eine mögliche Verlagerung der PFAS mit dem versickernden Niederschlagswasser erfasst werden. Im Vergleich mit den Gehalten dieser Stoffe im Boden können so Vorhersagen über die zeitliche Entwicklung und die zu erwartenden Grundwasserkontaminationen gemacht werden.



Abb. 1 Lysimeterkeller Wielenbach. Bild 1 Außenansicht, Bild 2 Innenansicht

Für die Lysimeterentnahme wurden zwei unterschiedliche Standorte ausgewählt. Bei dem ersten Standort handelt es sich um eine landwirtschaftliche Fläche in der Nähe des Ortsteils Steinbach (Ortsteil der kreisfreien Stadt Baden-Baden), bei dem zweiten Standort um eine landwirtschaftliche Fläche in der Nähe der Gemeinde Hügelsheim (Landkreis Rastatt). Bei der Auswahl der Flächen wurde auf unterschiedliche Bodentypen geachtet. Am Standort Steinbach findet sich eine flach pseudovergleyte Normvega aus Auenschluff über tiefen spätwürmzeitlichen Hochflutlehmen über sehr tiefem Niederterassenschotter. Die Bodenform des Standorts Hügelsheim ist eine tief reliktsch vergleyte Braunerde aus schwach kiesführenden, spätwürmzeitlichen Hochflutsanden (Lehmsanden) über (tiefen) stark kiesführenden Lehmsanden über sehr tiefen, carbonhaltigen Kieslehmsanden (Niederterrasse).

An jedem Standort wurden zwei Lysimeter entnommen. Bei der Entnahme wurde ein Stahlzylinder mit einer speziellen Bodenfräse in den Boden getrieben. Durch die spezielle Technik werden die Bodenmonolithe dabei nicht deformiert. Anschließend wurden die Bodenmonolithe in der Lysimeteranlage Wielenbach aufgestellt. Ihnen wurden die Bezeichnungen Stein 1, Stein 2, Hüg 3 und Hüg 4 zugeordnet. In der Lysimeterstation werden die Lysimeter mit einer für die Region typischen Fruchtfolge bewirtschaftet.

Während der Lysimeterentnahme erfolgte an den Entnahmestellen eine Bodenansprache und eine horizontbezogene Bodenprobenahme. Eluate und Sickerwasser wurden nach

DIN 38407-42 (F42) auf folgende 20 PFAS-Einzelverbindungen untersucht: PFCA (C 4 bis C 12), PFSA (C 4 bis C 10), HPPHpA, 6:2 FTSA, 8:2 FTCA, 8:3 FTCA. Die Elutionen wurden nach DIN 19529 (Wasser/Feststoff-Verhältnis 2:1) mit feldfrischen Bodenproben durchgeführt. In den Feststoffproben wurde zusätzlich zu den 20 PFAS Einzelverbindungen (nach DIN 38414-14:2011-08) die Vorläuferverbindungen 6:2 di-PAP, 8:2 di-PAP und diSAmPAP bestimmt (weitere Details siehe Projekt-Abschlussbericht: Untersuchungen zum Transportverhalten von PFAS aus Papierschlämmen in Großlysimetern <https://www.bestellen.bayern.de/>).

Zusätzlich wurden die wässrigen Proben mittels verschiedener Summenparameter untersucht, um den Anteil unbekannter PFAS zu ermitteln. Die Eluate wurden mittels AOF (adsorbierbares organisch gebundenes Fluor) und TOP-Assay (Total Oxidizable Precursor-Assay) analysiert. In den Feststoffproben wurde die PFAS-Summenkonzentration mit Hilfe des EOF (extrahierbares organisch gebundenes Fluor) und des TOP-Assay bestimmt. Der AOF ist ein Summenparameter, mit dem organisch gebundenes Fluor aus wasserlöslichen organischen Fluorverbindungen in wässrigen Proben erfasst werden kann (Lange et al. 2017). Durch einen Vergleich mit dem aus der Einzelsubstananalytik berechneten organischen Fluor kann dann der Anteil an unbekanntem Fluorverbindungen in einer Probe abgeschätzt werden. Beim TOP-Assay werden die Proben oxidativ aufgeschlossen und dabei die polyfluorierten Vorläuferverbindungen, die größtenteils bislang nicht analysierbar sind, zu den analytisch erfassbaren perfluorierten Carbonsäuren abgebaut. Ein Vergleich zwischen den mit der

Standardanalytik erfassten PFAS-Konzentrationen und den gemessenen PFAS-Konzentrationen nach Durchführung des TOP-Assays gibt Aufschluss über den Anteil an unbekanntem Vorläuferverbindungen. Der EOF ist analog zum AOF ein Summenparameter, der den Gesamtgehalt an extrahierbarem organisch gebundenem Fluor aus Feststoffproben erfasst.

Ergebnisse

An beiden Standorten findet sich die höchste PFAS-Belastung im Oberboden. Jedoch unterscheiden sich die Ergebnisse der PFAS-Feststoffbestimmung für die beiden Lysimeter des Standorts Hügelsheim sowohl in der Höhe der PFAS-Konzentrationen, als auch in der PFAS-Zusammensetzung stark von den Lysimetern aus Steinbach. An beiden Standorten konnten die langkettigen PFCA PFNA, PFDA, PFUnA und PFDoA und die Vorläuferverbindungen 6:2 diPAP und 8:2 diPAP in hohen Konzentrationen detektiert werden. PFOA war nur in geringen Konzentrationen nachweisbar. Am Standort Hügelsheim wurden zusätzlich PFOS und die Vorläuferverbindungen PFOSA und diSAmPAP in hohen Konzentrationen gemessen. Am Standort Steinbach waren dagegen die kurzkettigen Verbindungen PFPeA und PFHxA in geringen Konzentrationen detektierbar.

In allen Lysimetern wurden in den tiefer liegenden Horizonten nur wenige PFAS-Verbindungen in geringen Konzentrationen gemessen.

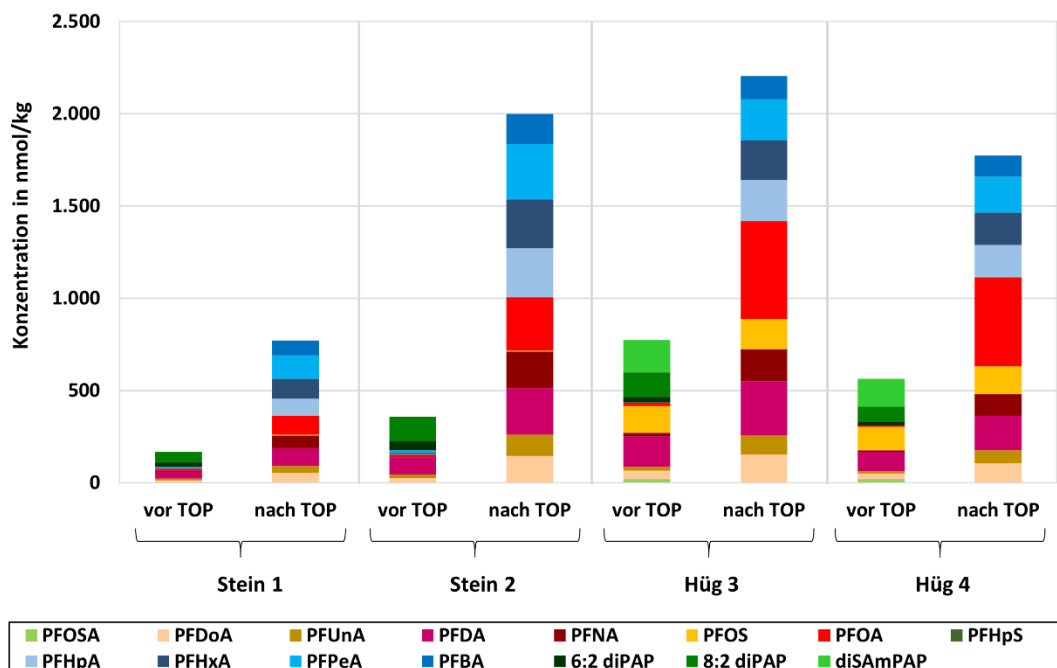


Abb. 2 PFAS-Konzentrationen im Feststoff der Oberböden der vier Lysimeter jeweils vor und nach Durchführung des TOP-Assays (Feststoff)

Auch die Lysimeter eines Standorts unterscheiden sich in der Höhe der Konzentrationen deutlich voneinander. Während der Lysimeter Stein 1 eine PFAS-Gesamtkonzentration von 126 µg/kg aufweist, ist im Lysimeter Stein 2 mit 266 µg/kg ungefähr die doppelte Konzentration zu finden. Im Lysimeter Hüg 3 konnte im Oberboden eine PFAS-Konzentration von 594 µg/kg gemessen werden, im Lysimeter Hüg 4 liegt die Konzentration mit 443 µg/kg deutlich niedriger. Die PFAS-Zusammensetzung innerhalb eines Standorts ist hingegen vergleichbar.

Sowohl die EOF- als auch die TOP-Assay-Ergebnisse zeigen, dass im Oberboden der vier Lysimeter ein großer Anteil unbekannter PFAS-Verbindungen im Feststoff vorhanden ist. Ein Vergleich der EOF-Werte mit dem berechnetem Fluorgehalt des jeweils obersten Horizonts zeigt in allen vier Lysimetern einen prozentualen Anteil an unbekanntem Fluorverbindungen zwischen 45 und 55 %. Die TOP-Assay-Ergebnisse geben zusätzlich noch den Hinweis auf das Vorhandensein langkettiger Vorläufer. Nach TOP-Assay ist neben der Zunahme an kurzkettigen PFAS-Verbindungen auch eine Zunahme langkettiger PFAS (C 9 – C 12) zu erkennen. Ergebnisse aus dem FluorTECH Projekt deuten auf 8:2/10:2 diPAP, 10:2 diPAP, 10:2/12:2 diPAP und 12:2 diPAP hin (Sacher et al. 2022).

Im Sickerwasser der vier Lysimeter werden – wie zu erwarten – überwiegend die mobileren PFAS-Verbindungen PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA und PFOA gemessen. Allerdings ist in allen vier Lysimetern ein stetiger Anstieg der PFOS- und PFNA-Konzentration zu verzeichnen. Auch die Ergebnisse der Eluate weisen darauf hin, dass zumindest am Standort Steinbach bereits eine Verlagerung der langkettigen Verbindungen in tiefere Horizonte stattgefunden hat.

Um das Transportverhalten der Vorläuferverbindungen zu untersuchen, wurden Sickerwasserproben zusätzlich mit dem AOF und dem TOP-Assay untersucht. Langkettige, neutral geladene Vorläuferverbindungen sind in der Regel weniger mobil als die perfluorierten Carbon- oder Sulfonsäuren, und werden somit kaum mit dem Sickerwasser ausgetragen. Die Zusammenhänge zwischen Bodeneigenschaften und dem Transport der verschiedenen PFAS sind sehr komplex. Grundsätzlich gilt, kurzkettige PFAS sind mobiler als langkettige, und negativ geladene PFAS sind mobiler als neutral oder positiv geladene PFAS (Lyu et al. 2022).

Die AOF-Bestimmung zeigt, dass die Sickerwasserproben der Lysimeter des Standorts Steinbach durchschnittlich einen Anteil von 20-35 % an unbekanntem Fluorverbindungen enthalten. Im Gegensatz dazu weist das Sickerwasser der beiden Hügelsheim Lysimeter überwiegend 0-10 % unbekanntem Fluorverbindungen auf. Mit dem TOP-Assay wurde hingegen keine Zunahme der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser nach der Oxidation festgestellt. Die Unterschiede zwischen den Konzentrationen vor und nach TOP-Assay liegen für alle vier Lysimeter im Bereich der Messunsicherheit von 30 bis 40 %. Daraus lässt sich schließen, dass sich im Sickerwasser der Lysimeter keine oxidierbaren unbekanntem Vorläuferverbindungen befinden. In einer Studie des LUBW (2022) zum TOP-Assay wurden unter anderem Bodeneluate aus dem PFAS-Schadensfall in der Region Rastatt/Baden-Baden untersucht. Die Ergebnisse dieser Studie zeigen, dass im Bodeneluat nur ein geringer Anteil oxidierbarer Vorläuferverbindungen vorhanden ist.

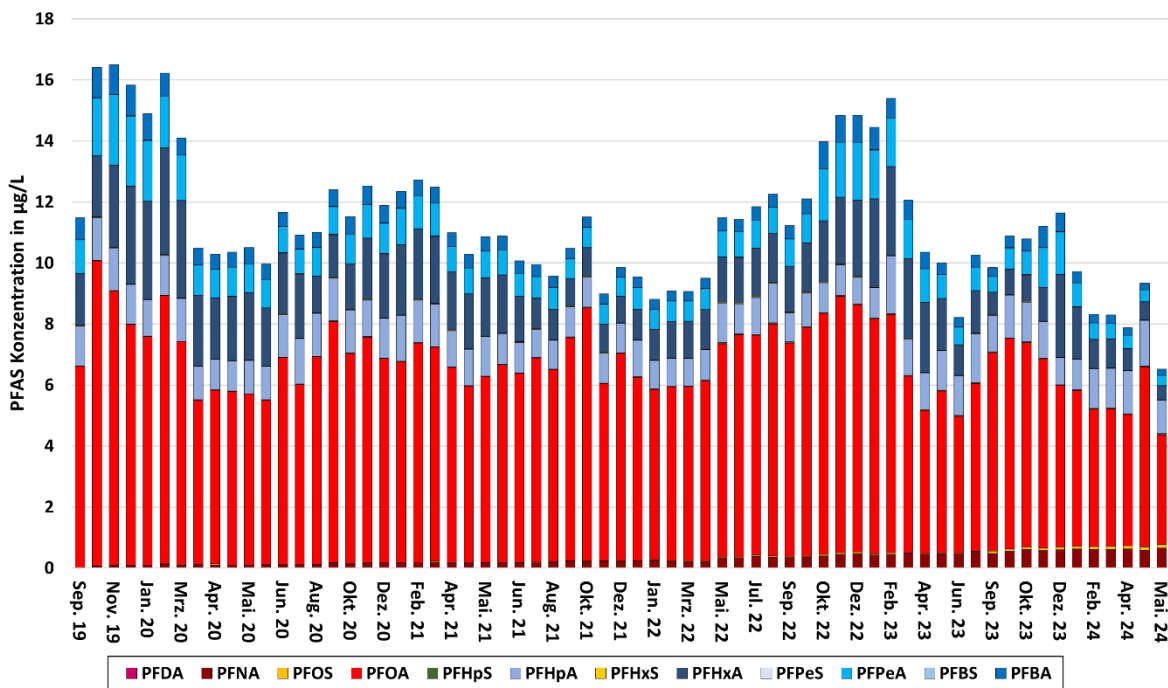


Abb. 3 PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser des Lysimeters Hüg 4

Generell lassen sich die Summenparameter AOF und TOP-Assay nur sehr schwer vergleichen. Der AOF ist ein Summenparameter der organisch gebundenes Fluor aus wasserlöslichen organischen Fluorverbindungen erfasst und damit auch Organofluorverbindungen wie zum Beispiel fluoridierte Pflanzenschutzmittel oder Arzneimittelwirkstoffe (LUBW 2022). Mit dem TOP-Assay können hingegen nur Vorläuferverbindungen erfasst werden, die mittels Oxidation zu den PFCA abgebaut werden. Non-Precursor, wie beispielsweise die Ether-basierten PFAS HFPO-DA und PFMoPrA, werden während des TOP Assays nicht zu den PFCA abgebaut, sondern sind stabil (Zhang et al. 2019).

Zum Erstellen einer PFAS-Bilanz wurden die Sickerwasserdaten und die Eluat-Messwerte herangezogen. Die Konzentrationen der kurzkettigen Verbindungen im Feststoff der vier Großlysimeter liegen meist unter der Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg. Aus diesem Grund wurde für die Berechnung der im gesamten Lysimeterkörper enthaltenen mobilen Verbindungen auf die Messwerte aus dem Eluat zurückgegriffen. Auf Basis der Datenlage ist sowohl die Frachtermittlung, als auch die im Lysimeterkörper enthaltene Menge an PFAS nur als annähernder Wert zu bestimmen.

Im März 2023, und damit nach dreieinhalb Jahren Versuchslaufzeit, wurden aus den Lysimetern Stein 2, Hüg 3 und

Hüg 4 die kurzkettigen Verbindungen PFBA, PFPeA, PFHxA und PFHpA jeweils zu 110 bis 185 % mit dem Sickerwasser ausgetragen. Zu Versuchsende ist im Sickerwasser selbst aber kein Rückgang der Konzentrationen zu verzeichnen.

Um eine bessere Abschätzung über die Größenordnung des Abbaus dieser Vorläuferverbindungen im Oberboden und den PFAS-Transport zu bekommen, wurden im Zuge der im Jahr 2023 durchgeführten Bodenbearbeitung Bodenproben aus dem Oberboden entnommen und mittels Feststoff-TOP-Assay auf die PFAS-Gehalte untersucht.

Die Messungen zeigen, dass sich nach vier Jahren Versuchszeit im Oberboden der Lysimeter 16 bis 35 % weniger PFAS befinden. Einzige Ausnahme findet sich in den Ergebnissen des Lysimeters Hüg 4, in dem eine Zunahme der PFAS-Gehalte zu verzeichnen ist. Dieses Ergebnis ist höchst wahrscheinlich auf eine inhomogene Verteilung der PFAS-Verbindungen im Boden zurückzuführen. Wird mit den aktuellen Messergebnissen eine exponentiell abklingende Funktion des Austrags angenommen, würde es weitere 21 bis 53 Jahre dauern, bis 90 Prozent der im Oberboden enthaltenen PFAS ausgetragen wären.

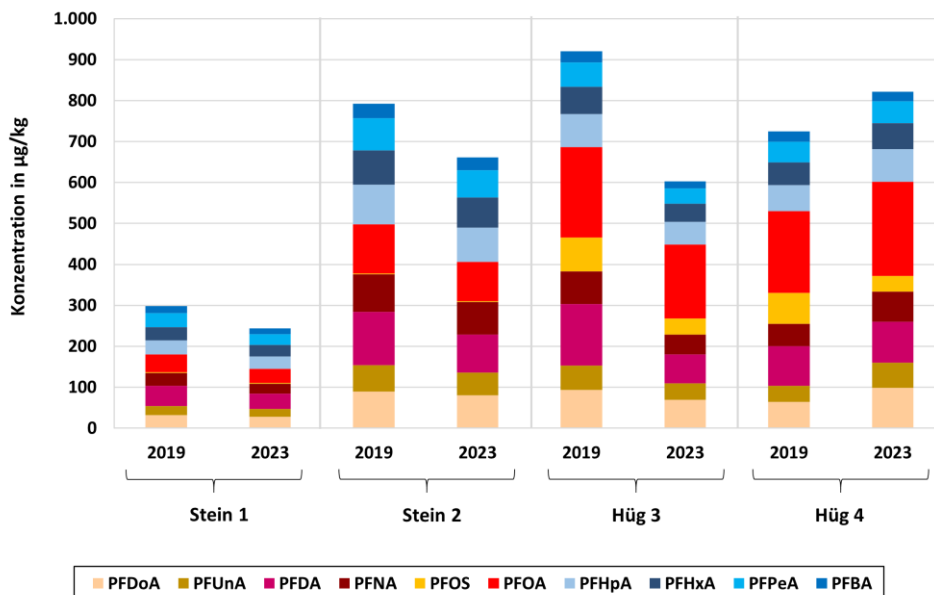


Abb. 4 Vergleich der PFAS-Konzentrationen im Oberboden nach Durchführung des TOP Assays (Feststoff) für die Jahre 2019 und 2023

Zusammenfassung

Die Ergebnisse zeigen, dass der hohe Anteil an Vorläuferverbindungen im Boden, der stetige Abbau dieser Verbindungen und damit verbunden eine stetige Nachlieferung der perfluorierten Carbon- oder Sulfonsäuren eine Vorhersage für den Konzentrationsverlauf im Sickerwasser sehr schwierig macht. Eine genaue Vorhersage der Abbauraten ist schwierig; aller-

dings könnte die Massenbilanz einen Ansatz liefern, um den zeitlichen Verlauf des Austrags abzuschätzen. Die ansteigenden PFNA-Werte im Sickerwasser könnten in naher Zukunft zu einer Überschreitung des GFS-Werts im Grundwasser führen und sollten weiter beobachtet werden.

Literaturverzeichnis

- Lange, Frank Thomas; Müller, Jens; Körner, Birgit (2017):
Entwicklung eines fluorspezifischen Gruppenparameters
„EOF“ für Boden und weitere Feststoffmatrices.
Abschlussbericht Forschungsvorhaben L7515008,
Förderprogramm BWPLUS. Online verfügbar unter
<https://pudi.lubw.de/detailseite/-/publication/40334>
- LUBW (2022): Studie zur Aussagekraft des Total Oxidizable
Precursor-Assays (TOP-Assay) von methanolischen
Bodenextrakten und wässrigen Eluat. Unter Mitarbeit
von TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser und Frank
Thomas Lange. Hg. v. LUBW Landesanstalt für Umwelt
Baden-Württemberg. Online verfügbar unter
<https://pudi.lubw.de/detailseite/-/publication/10410>,
zuletzt geprüft am 15.12.22.
- Lyu, Xueyan; Xiao, Feng; Shen, Chongyang; Chen, Jingjing;
Park, Chang Min; Sun, Yuanyuan et al. (2022): Per- and
Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Subsurface
Environments: Occurrence, Fate, Transport, and
Research Prospect. In: *Reviews of Geophysics* 60 (3).
DOI: 10.1029/2021RG000765.
- Sacher, Frank; Guckert, Marc; Körner, Birgit; Lange, Frank
Thomas; Lesmeister, Lukas; Löffler, Nadine et al. (2022):
Fluorierte Verbindungen aus technischen Produkten der
Papierindustrie – Evaluierung von Transformation, Verla-
gerung und Bildungspotential durch modernste analy-
tische Methoden (FluorTECH). Forschungsbericht
BWPLUS.
- Zhang, Chuhui; Hopkins, Zachary R.; McCord, James;
Strynar, Mark J.; Knappe, Detlef R. U. (2019): Fate of Per-
and Polyfluoroalkyl Ether Acids in the Total Oxidizable
Precursor Assay and Implications for the Analysis of
Impacted Water. In: *Environ. Sci. Technol. Lett.* 6 (11),
S. 662–668. DOI: 10.1021/acs.estlett.9b00525

Korrespondenzadresse

Ann-Sophie Heldele
Bayerisches Landesamt für Umwelt, Dst. Wielenbach
Demollstr. 31
82407 Wielenbach
Tel.: 0881 93541 1132
E-Mail: Ann-Sophie.Heldele@lfu.bayern.de