



## Kleinlysimeter-, Säulen und Batchversuche

Stand: 2012

### Kleinlysimeterversuche

Da bislang keine Informationen über einen möglichen Mobilisierungseffekt der PFC bei Bodenbewegungen vorliegen, wurden am LfU Kleinlysimeterversuche durchgeführt. Ziel der Versuche war es Informationen zum Transport- und Mobilisierungsverhalten der PFC in gestörten und ungestörten Böden zu erhalten.

Für die Entnahme der Kleinlysimeter (Klly) wurden zwei Standorte ausgewählt deren Böden aufgrund des Einsatzes fluorhaltiger Feuerlöschschäume eine hohe PFC-Belastung aufweisen. Beim Boden des Standorts A handelt es sich um eine etwa 50 Jahre alte Auffüllung aus humosem Material gemischt mit Bauschutt. Am Standort B liegt ein Auenboden vor. Detaillierte Informationen zu den charakteristischen Bodenparametern fasst Tabelle 1 zusammen.

Tab. 1: Charakteristische Bodenparameter und Kenngrößen der Kleinlysimeter der untersuchten Standorte A und B (n.b. = nicht bestimmt).

Parameter	Standort A		Standort B	
	Klly ungestört	Klly gestört	Klly ungestört	Klly gestört
Bodenhorizont	Ah	Ah	Ah + B	B
Bodentyp	humose Auffüllung	humose Auffüllung	Auenboden	Auenboden
Bodentextur	Toniger Sand	Toniger Sand	schluffiger Sand	schluffiger Sand
Höhe Klly (m)	0,6	0,6	0,6	0,6
Durchmesser Klly (m)	0,3	0,3	0,3	0,2
Bodenmenge (kg)	70,0	43,0	74,3	25,3
Lagerungsdichte (g cm <sup>-3</sup> )	1,4	0,9	1,6	1,3
Wassergehalt (%)	12	12	n.b.	8
TOC Feststoffgehalt (g kg <sup>-1</sup> TS)	14	14	34	3
Grasnarbe	ohne	ohne	mit	ohne

Aus den durch die Entnahme der Kleinlysimeter entstandenen Aufschlüssen erfolgte eine horizontweise Entnahme von Bodenmaterial bis zur gleichen Tiefe. Aus diesem nach der Entnahme horizontübergreifend homogenisierten Bodenmaterial wurden die entsprechenden gestörten Kleinlysimeter manuell aufgebaut. Die Bodensäulen haben einen Durchmesser von 30 bzw. 20 cm und eine Höhe von 60 cm. Die Bodenmenge in den gestörten Kleinlysimetern ist sehr viel geringer als in den gestochenen, ungestörten Kleinlysimetern, da durch das manuelle Befüllen der gestörten Kleinlysimeter nicht die Lagerungsdichte des natürlichen Bodens erreicht werden kann. Die TOC-Feststoffgehalte sind am Standort A mit 14 mg/kg TM um mehr als das Dreifache höher als am Standort B.

Die Kleinlysimeter des Standorts A wurden unter konstanten Versuchsbedingungen (Kühlraum bei 10 ± 2 °C) über insgesamt 6 Monate mit einer Beregnungsintensität von 0,5 – 1 mL/min (= 10 bis 20 mm/d) bis zu einer Gesamtmenge von 2200 mm/Klly betrieben. Der Betrieb der ungestörten Kleinlysimeter des Standorts B erfolgte über insgesamt 4 Monate mit einer Beregnungsintensität von 0,7 – 1 mL/min (=14 bis 20 mm/d). Im letzten Versuchsmonat wurde die Beregnungsmenge deutlich erhöht, damit für eine bessere Vergleichbarkeit mit den Laborelutionen ein WF-Verhältnis von 2 erreicht wurde (Gesamtmenge 2100 mm/Klly). Die gestörten Kleinlysimeter des Standorts B mit dem geringeren Durchmesser wurden etwa 3 Monate mit einer Intensität von 0,4 - 0,5 mL/min (18 bis 23 mm/d) betrieben (Gesamtmenge 1570 mm/Klly). Aufgrund der hohen Beregnungsintensität können die

Kleinlysimeter damit nur eine Annäherung an die Wirklichkeit darstellen, in diesem Bezug aber als worst-case-Abschätzung durchaus sinnvolle Hinweise geben.

Zusätzlich wurden Trockenperioden und Starkregeneignisse simuliert, um deren Einfluss auf die PFC-Konzentration im Sickerwasser zu untersuchen. Der Niederschlag wurde als vollentsalztes Wasser aufgegeben. Das Sickerwasser wurde aufgefangen und in regelmäßigen Abständen auf PFC analysiert. Tabelle 2 zeigt die PFC-Feststoffgehalte der zwei untersuchten Böden. Am Standort B liegt eine deutlich höhere Belastung als am Standort A vor. PFOS und PFHxS stellen an beiden Standorten die Hauptkontaminanten dar. Nur an Standort B konnte 6:2 FTS in hohen Konzentrationen in der Bodenmatrix nachgewiesen werden.

Substanz (µg/kg TM)	Standort A	Standort B	
	Ah	Ah	B
PFBA	3,0	12	<2,0
PFPeA	7,8	28	3,6
PFBS	<1,0	2,1	0,0
PFHxA	5,2	22	6,7
PFHpA	<1,0	2,7	<2,0
PFHxS	30	33	11
PFOA	8,6	8,1	4,1
PFNA	6,4	<2,0	<2,0
PFOS	751	460	1800
PFDA	<1,0	2,1	<2,0
PFUdA	<1,0	3,4	0,0
6:2 FTS	<1,0	110	26
8:2 FTS	<1,0	7,6	4,3

Tab. 2: PFC-Konzentrationen im Feststoff der untersuchten Böden der Standorte A und B.

Abbildung 1 zeigt die Konzentrationsverläufe von PFOS und PFHxS im Sickerwasser der ungestörten und gestörten Kleinlysimeter des Standorts A. Zusätzlich ist der Beginn der Beregnungspausen angegeben. Die erste betrug 3 Tage, die zweite 5 Tage.

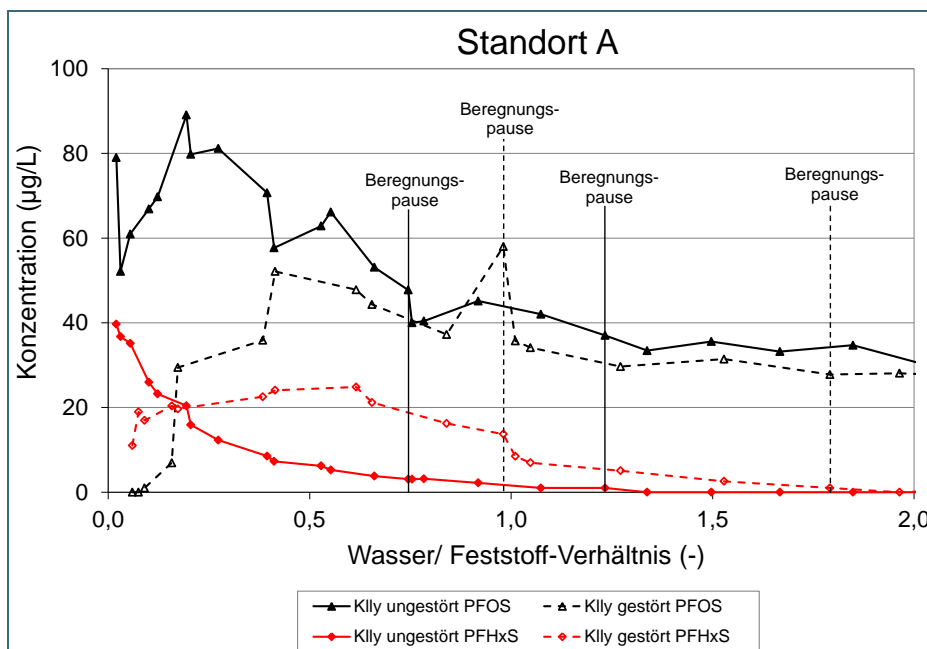


Abb. 1: Verlauf der PFOS- und PFHxS-Konzentration im Sickerwasser der ungestörten und gestörten Killy von Standort A mit zunehmendem W/F-Verhältnis. Die schwarzen Linien kennzeichnen die Beregnungspausen der ungestörten Killy, die unterbrochenen Linien die Beregnungspausen der gestörten Killy.

Im Sickerwasser beider Kleinlysimeter liegt die PFOS-Konzentration deutlich über der PFHxS-Konzentration. Dies kann durch die unterschiedlich hohen Feststoffgehalte erklärt werden. Zu Beginn steigt die PFOS-Konzentration im Sickerwasser der ungestörten Bodensäule auf ca. 90 µg/L an und nimmt ab einem W/F-Verhältnis von 0,2 langsam auf ca. 40 µg/L ab. Die PFHxS-Konzentration beträgt zu Versuchsbeginn 40 µg/L und lässt sich ab einem W/F-Verhältnis von 1,3 nicht mehr im Sickerwasser nachweisen.

Im Sickerwasser der gestörten Kleinlysimeter setzt die PFOS- und PFHxS-Mobilisierung mit einer zeitlichen Verzögerung ein. Die PFOS-Konzentration nimmt bis zu einem W/F-Verhältnis von 0,4 zu und schwankt über den restlichen Versuchszeitraum um 40 µg/L. Der PFHxS-Konzentrationsverlauf steigt bis zum W/F-Verhältnis von 0,6 auf ca. 25 µg/L an und nimmt danach ab.

Die Beregnungspausen haben keinen Einfluss auf den Verlauf der PFOS- und PFHxS-Konzentrationen im Sickerwasser der ungestörten und gestörten Kleinlysimeter. Die kurzkettigen Carbonsäuren werden sehr schnell mit dem Sickerwasser des ungestörten und gestörten Kleinlysimeters ausgetragen und liegen bereits ab einem W/F-Verhältnis von ca. 0,6 unterhalb der Bestimmungsgrenze (Daten nicht gezeigt).

In Abbildung 2 ist der Konzentrationsverlauf der PFOS, PFHxS und 6:2 FTS im Sickerwasser der ungestörten und gestörten Kleinlysimeter des Standorts B dargestellt. Zusätzlich sind der Beginn der Beregnungspause (Dauer 10 Tage) und der Zeitpunkt der Starkregensimulation (50 mm in 2 Stunden) eingetragen.

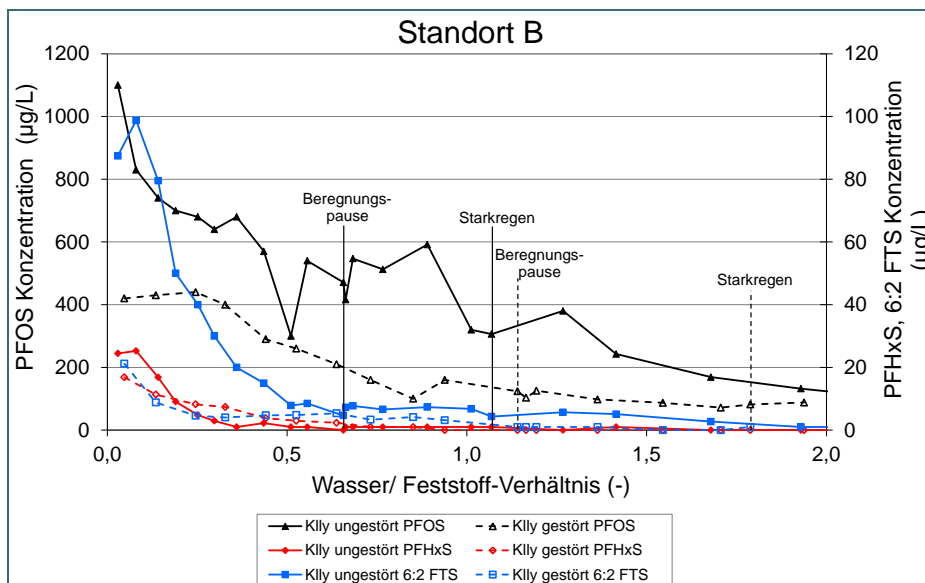


Abb. 2: Verlauf der PFOS-, PFHxS- und 6:2 FTS-Konzentration im Sickerwasser der ungestörten und gestörten Killy von Standort B mit zunehmendem W/F-Verhältnis. Die schwarzen Linien kennzeichnen die Beregnungspause und Starkregensimulation des ungestörten Killy, die unterbrochenen Linien kennzeichnen die Beregnungspause und Starkregensimulation des gestörten Killy.

Auch am Standort B liegen die PFOS-Konzentrationen mit anfangs über 1.000 µg/L (ungestörtes Killy) bzw. 400 µg/L (gestörtes Killy) weit über den PFHxS- und 6:2 FTS-Konzentrationen, die bei Versuchsbeginn zwischen 20 (gestörtes Killy) und 100 µg/L (ungestörtes Killy) liegen. Dies lässt sich erneut mit dem deutlich höheren PFOS-Feststoffgehalt erklären.

Die PFOS-Konzentration im Sickerwasser des ungestörten Kleinlysimeters sinkt während des Versuchslaufs von 1000 auf 100 µg/L ab. Auch am Standorts B wird PFOS aus dem gestörten Boden mit einer zeitlichen Verzögerung in das Sickerwasser abgegeben. Über den gesamten Versuchszeitraum liegt die PFOS-Konzentration dabei deutlich unter der PFOS-Konzentration des ungestörten Lysimeters.

Die 6:2 FTS-Konzentration im Sickerwasser der ungestörten Bodensäule hat bereits bei dem W/F-Verhältnis von 0,5 um den Faktor 10 abgenommen (von 100 auf 10 µg/L). Die 6:2 FTS-Konzentration des gestörten Kleinlysimeters liegt deutlich unter der Konzentration des ungestörten. Im Vergleich zu Standort A ist der Konzentrationsverlauf der PFHxS der gestörten und ungestörten Kleinlysimeter sehr ähnlich. Die kurzkettigen perfluorierten Carbonsäuren und PFOA werden aus beiden Killy sehr schnell mit dem Sickerwasser ausgetragen. Auch im Sickerwasser der Kleinlysimeter des Standorts B hatten weder das simulierte Trockenwetterereignis noch das Starkregenereignis einen signifikanten Einfluss auf den Konzentrationsverlauf der PFC.

Tabelle 3 fasst die PFC-Frachtausträge (berechnet bis W/F 2) aus den untersuchten Kleinlysimetern zusammen. Der PFOS-Austrag ist bei dem ungestörten Kleinlysimeter des Standorts A deutlich höher als bei dem gestörten. Der Frachtaustrag von PFHxS zeigt dagegen eine etwas andere Tendenz, hier ist der Austrag aus dem gestörten Kleinlysimeter höher. Am Standort B ist der Austrag von PFOS, PFHxS und 6:2 FTS aus dem Boden des ungestörten Kleinlysimeters um das Drei- bis Fünffache höher als aus dem gestörten Boden.

Vergleicht man die beiden Standorte miteinander, zeigt sich, dass aus dem gestörten Boden des Standorts A bis zum W/F 2 9% des insgesamt im Boden enthaltenen PFOS ausgetragen wurden. Dagegen wurden aus dem ungestörten Boden des Standorts B bis W/F 2 bereits 17% ausgetragen. Möglicherweise wird am Standort B aufgrund des deutlich niedrigeren TOC-Gehalts PFOS schlechter im Boden zurückgehalten.

Tab. 3: Kumulierter Frachtaustrag (in µg) von PFHxS, PFOS und 6:2 FTS mit dem Sickerwasser aus den untersuchten ungestörten und gestörten Killy. Berechnet bis zu einem W/F-Verhältnis von 2.

Parameter	Standort A		Standort B	
	Killy ungestört	Killy gestört	Killy ungestört	Killy gestört
PFHxS	560	820	310	100
PFOS	5780	2490	38020	7310
6:2 FTS	-	-	1700	470

Durch die spezifischen Transporteigenschaften bedingt, stellen sich je nach Bodeneigenschaften und Schadstoffbelastung für die untersuchten PFC Lösungsgleichgewichte ein, die sich auch durch unterschiedliche Berechnungsintensitäten und Trockenphasen nicht wesentlich beeinflussen lassen.

Für die untersuchten Böden konnte gezeigt werden, dass die PFC in der Bodenmatrix über das Sickerwasser in unterschiedlichem Ausmaß ausgetragen werden. Wie bereits aus der Literatur bekannt ist, adsorbieren die kürzerkettigen Verbindungen weniger gut an die Bodenmatrix und werden deshalb schneller mit dem Sickerwasser ausgetragen. Für beide Standorte konnte keine erhöhte Freisetzung der Hauptkontaminante PFOS aus den gestörten verglichen mit dem ungestörten Boden nachgewiesen werden. Möglicherweise werden durch die Störung des Bodengefüges neue Bindungsplätze geschaffen, die den Austrag von PFOS verringern. Am Standort B verringerte sich auch der PFHxS- und 6:2 FTS-Austrag durch die Störung des Bodengefüges. Dagegen konnten im Sickerwasser des gestörten Kleinlysimeters von Standort A höhere Frachten von PFHxS gemessen werden. Die Ergebnisse zeigen, dass bei einem Bodenaushub im Zuge einer Bodensanierung im Allgemeinen keine deutlich erhöhte PFC-Mobilisierung eintritt.

## Säulen und Batchversuche

Um zu beurteilen, welche Gefahr von belastetem Bodenmaterial ausgeht, werden bislang in den unterschiedlichen Rechtsbereichen von Abfall, Bodenschutz und Grundwasserschutz verschiedene Elutionsverfahren angewendet. Die Verfahren haben das Ziel den mobilen bzw. mobilisierbaren Schadstoffanteil im Boden zu bestimmen. Um diese verschiedenen Verfahren auf ihre Vergleichbarkeit bezüglich PFC zu überprüfen, wurden belastete Bodenproben mit Hilfe ausgewählter standardisierter Laborverfahren untersucht. Folgende Elutionsverfahren wurden angewendet: Säulenversuch nach DIN 19528 (Säule), Schüttelversuch mit Wasser/Feststoff-Verhältnis (W/F) 10:1 nach DIN 38414-4 (Schüttel 10:1) und W/F 2:1 nach DIN 19527 (Schüttel 2:1) und LfU-2:1-Extraktion (Extraktion 2:1, nach Scheithauer et al., 2003). Die Ergebnisse dieser Verfahren wurden anschließend mit den Ergebnissen der Kleinlysimeterstudien verglichen.

Abbildung 3 zeigt für die untersuchten Standorte A und B die PFOS-Konzentration im Sickerwasser der ungestörten und gestörten Kleinlysimeter im Vergleich zu den Eluat-Konzentrationen, die mit den verschiedenen Laborverfahren für unterschiedliche W/F-Verhältnisse ermittelt wurden.

Es zeigte sich, dass bei einem W/F-Verhältnis von 2:1 die PFOS-Konzentrationen im Sickerwasser der ungestörten und gestörten Kleinlysimeter deutlich unterhalb der Konzentrationen liegen, die mittels der Batch-Verfahren Schüttel 2:1 und Extraktion 2:1 ermittelt wurden. Die erhöhte Freisetzung in den Laborversuchen lässt sich mit den gesättigten Versuchsbedingungen erklären, die bewirken können, dass ein höherer Schadstoffanteil mobilisiert wird.

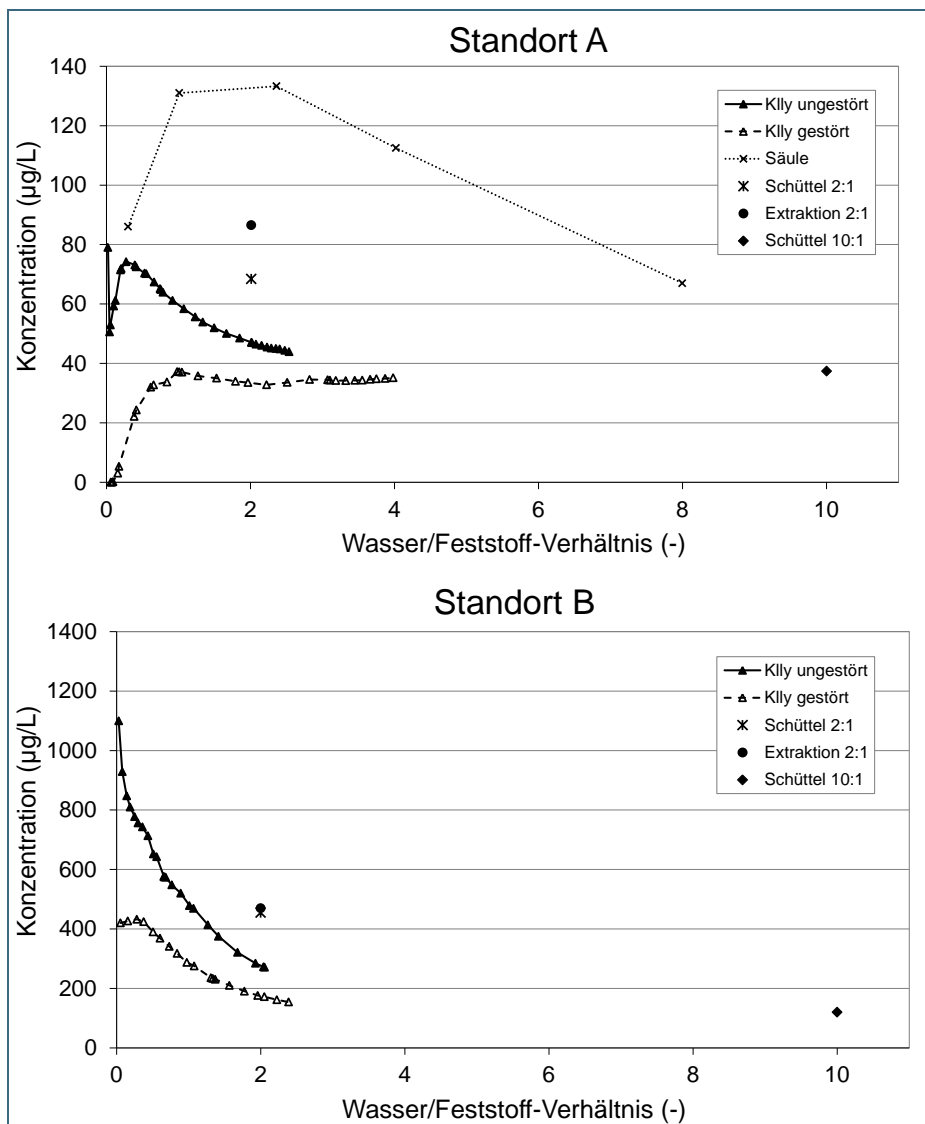


Abb. 3: Vergleich der PFOS-Konzentrationen, die mit den unterschiedlichen Elutionsverfahren bzw. Kleinlysimiterversuch ermittelt wurden.

Bei Versuchsende der Kleinlysimiterversuche liegen die PFOS-Konzentrationen im Sickerwasser der ungestörten und gestörten Kily auf dem Niveau der Ergebnisse des Schüttel-10:1-Versuchs. Dieser scheint damit geeignet, die langfristig zu erwartende PFOS-Belastung im Sickerwasser anzuzeigen.

Die mittels Säulenversuch ermittelte PFOS-Konzentration (nur für den Standort A durchgeführt) liegt deutlich über den Konzentrationen der anderen Verfahren. Aber auch hier nimmt die PFOS-Konzentration mit zunehmenden W/F ab und nähert sich an das Konzentrationsniveau der Sickerwässer der Kily bzw. des Schütteleluats W/F 10 an.

Tabelle 4 zeigt die Mobilisierungsgrade für PFOS, PFHxS und 6:2 FTS der Laborverfahren im Vergleich zu den Kleinlysimitern bei W/F 2. Zur Berechnung der Gesamtgehalte der ungestörten Kily wird eine homogene Verteilung der PFC im Boden angenommen. PFHxS und 6:2 FTS werden erwartungsgemäß deutlich besser mobilisiert als PFOS. Mittels Laborversuchen wird ein höherer Mobilisierungsgrad für PFOS und PFHxS erreicht. Dies kann damit erklärt werden, dass die Laborelutionsverfahren unter gesättigten Bedingungen durchgeführt werden. Zusätzlich wird das Bodenmaterial bei den Schüttelversuchen mechanisch beansprucht, was eine erhöhte Schadstofffreisetzung aufgrund von Abrieb verursachen kann. Das alle Laborversuche bei Raumtemperatur durchgeführt werden, und nicht wie der Betrieb der Kily bei 10°C, kann ebenfalls zu höheren Mobilisierungsgraden beitragen.

Für den Standort A liegt der PFHxS- Mobilisierungsgrad des gestörten Kleinlysimiters auf etwa gleichem Niveau wie die Laborversuche, aus dem ungestörten Kleinlysimiters wird nur etwa die Hälfte an PFHxS freigesetzt. Für den Standort B liegen die Mobilisierungsgrade für PFHxS zwischen 96 und 134%. Der Mobilisierungsgrad von über 100% kann damit erklärt werden, dass die PFHxS-Feststoffgehalte relativ gering sind und damit bei einer

---

Messtoleranz von +/-30% bei der Berechnung der Mobilisierungsgrade große Fehler auftreten können. Auch die inhomogene Stoffverteilung in der Probe macht gerade niedrige Konzentrationen bei der Gehaltsbestimmung im Feststoff sehr fehleranfällig.

Tab. 4: PFOS-, PFHxS- und 6:2 FTS-Mobilisierungsgrad (in %) der einzelnen Laborverfahren sowie der Kleinlysimeterversuche bei W/F 2

Standort A	PFOS	13	9	18	23	42
	PFHxS	30	72	57	59	62
Standort B	PFOS	31	17	51	52	
	PFHxS	41	42	96	134	
	6: 2 FTS	96	78	58	89	

Der Vergleich von Schüttel- und Extraktionsversuchen bei W/F 2 zeigt für PFOS und PFHxS keine auffälligen Konzentrationsunterschiede. Somit scheint die versuchsbedingt unterschiedliche mechanische Materialbeanspruchung keinen Einfluss auf das Elutionsverhalten dieser beiden Substanzen zu haben.

Auf Grund der meist inhomogenen Verteilung der Schadstoffe im Boden ist bei allen Prognosen Vorsicht geboten. Eine flächen- und tiefenübergreifende Erfassung einer Kontamination kann mit vertretbarem Aufwand aber nur durch einfache Laborversuche wie z.B. Schüttelversuche realisiert werden. Für eine Abschätzung auf einer größeren zeitlichen Skala haben die Vergleiche der Kleinlysimeter mit dem Batchversuch bei W/F 10 gezeigt, dass damit eine längerfristig zu erwartende Konzentration abgeschätzt werden kann.