

# Beurteilungsgrundlagen für die Gefährdungsabschätzung bei Grundwasserbelastung durch PFAS

Prof. Dr. Kai-Uwe Goss, Department Analytische Umweltchemie, Helmholtz Zentrum für Umweltforschung UFZ, Leipzig, Deutschland

Im Auftrag der Abteilung für Umwelt des Kantons Aargau, Schweiz

15.02.2023

**Vorbemerkung:** Einfache Transportmodelle wie TransSim machen die Annahme, dass a) der Boden in horizontaler Richtung so homogen ist, dass es zu einer homogenen Infiltration des Meteorwassers kommt, ohne präferentielle Fliesswege und dass b) der Sorptions/Desorptionsprozess eine schnelle (im Vergleich zur Infiltrationsgeschwindigkeit) Kinetik aufweist, d.h. es wird von einem ständigen Sorptions-Gleichgewicht während der Infiltration ausgegangen.

Zu b) ist zu sagen, dass Säulenexperimente aus dem Labor (Guelfo 2020) nahelegen, dass dies nicht immer zu 100% zutrifft, andererseits aber auch nicht sehr weit weg von der Realität ist. Ausserdem zählt in der Situation, die hier interessiert, zu allererst die Mobilisierungskinetik. Wenn diese langsamer ist als angenommen, so gelangen die Chemikalien später als erwartet ins Grundwasser; die Gleichgewichtsannahme entspricht also einem Worst-Case Szenario.

Präferentielle Fliesswege hingegen (Annahme a) führen zu einem schnelleren Transport ins Grundwasser als angenommen und können daher problematisch für die Modellierung sein. Dieses Problem kann hier aber nicht eingehender beleuchtet werden, da es sehr stark von den lokalen Gegebenheiten abhängt und nichts mit den spezifischen Chemikalien zu tun hat. Die nachfolgenden Diskussionen fokussieren sich auf die Gleichgewichtssorption der perfluorierten Chemikalien im Boden.

Nach meinem Verständnis enthält das Model TransSim noch eine weitere Vereinfachung, die den Transport ins Grundwasser gegebenenfalls überschätzt. In der Realität wird ein Teil des infiltrierenden Regenwassers im Wurzelhorizont von den Pflanzen aufgenommen und an die Atmosphäre abgegeben (Evapotranspiration). Dieser Teil des Niederschlagswassers gelangt also nicht bis zum Grundwasser und kann auch keinen Transport unterhalb des Wurzelhorizontes verursachen. Während TransSim, den Effekt der Evapotranspiration wohl nicht berücksichtigt, gibt es Modelle (z.B. Pelmo), die dies können.

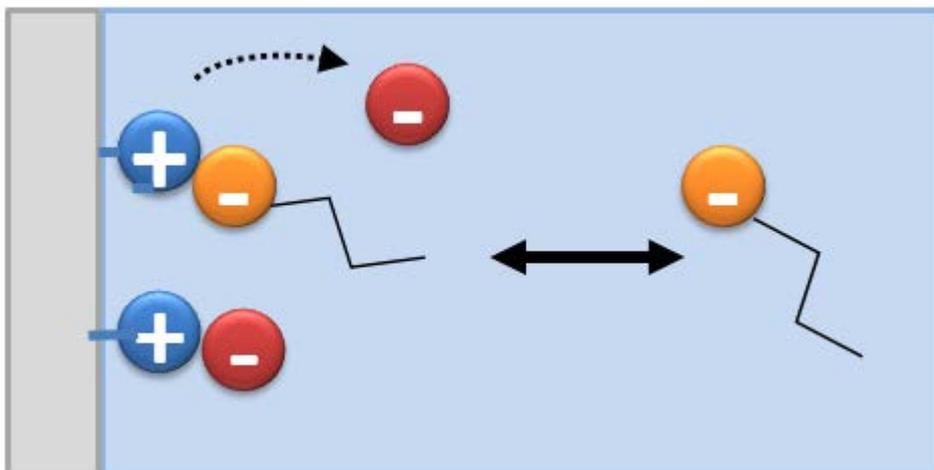
## Einleitung

Im Wasser gelöste Chemikalien können auf ihrem Weg durch den Boden, von Bodenbestandteilen zurückgehalten (retardiert) werden, sodass sie insgesamt langsamer unterwegs sind, als das Wasser selbst. Für organische Chemikalien ist dies die Regel. Wenn die Sorption reversibel ist, dann führt dies dazu, dass der Boden wie eine chromatographische Säule wirkt, wo letztlich zwar die gesamte Substanz eluiert, aber mit entsprechender Verzögerung. Retentionsfaktoren  $> 1000$  sind für hydrophobe Substanzen grundsätzlich keine Seltenheit. Kennt man den Sorptionskoeffizienten einer Substanz in einem Boden, so kann man daraus auf die Retention schliessen. Der Sorptionskoeffizient hängt von Chemikalien-eigenschaften und Bodeneigenschaften ab. Bei neutralen (ungeladenen) organischen Chemikalien ist diese Situation relativ einfach: die Sorption für alle Substanzen ist proportional zum Gehalt an organischem

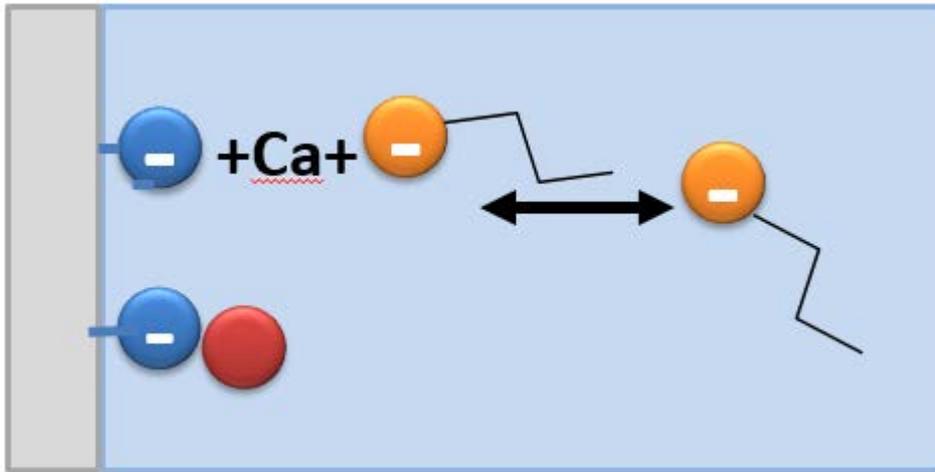
Kohlenstoff, OC (= Huminstoffe) im Boden, wobei die Qualität des OC von sekundärer Bedeutung ist. Mineralische Bodenbestandteile spielen für die Sorption/Retention neutraler organischer Moleküle keine Rolle. Auf Seiten der Chemikalie ist, vereinfacht gesprochen, die Polarität des Moleküls wichtig für den Sorptionskoeffizienten: je unpolarer die Chemikalie desto stärker die Retention. Die molekularen Wechselwirkungen, die die Sorption bestimmen, sind die van der Waals Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Molekül und Wasser bzw. zwischen dem Molekül und den Huminstoffen.

Bei geladenen (ionischen) Molekülen sind die Verhältnisse deutlich komplexer: hier kommen eine ganze Reihe von zusätzlichen Sorptionsprozessen hinzu, da nun auch ionische Wechselwirkungen ins Spiel kommen, die u.U. genauso stark oder stärker sind, als die immer noch relevanten van der Waals-Wechselwirkungen und H-Brücken Bindungen. Grundsätzlich ist es so, dass die starken Wechselwirkungen zwischen einem geladenen Molekül und dem Wasser-Dipol der Sorption entgegenwirken. Trotzdem können die Wechselwirkungen zwischen einer ionischen Chemikalie und den Bodenbestandteilen ausreichend groß sein, um eine signifikante Sorption zu bewirken. Hier folgt eine Übersicht über die möglichen Sorptionsprozesse und -plätze im Boden, die für **ionische** Substanzen grundsätzlich relevant sein können:

- 1) Ionen Austausch an positiv geladenen Stellen im Boden. Solche Stellen findet man in der mineralischen Substanz (nicht in den Huminstoffen) und zwar vor allem an Eisen und Aluminium-Oxiden (Sigmund, Arp et al. 2022). Das Ausmaß dieser Art von Sorption hängt von der Anzahl der Sorptionsplätze und der Konzentration von konkurrierenden Anionen ab.



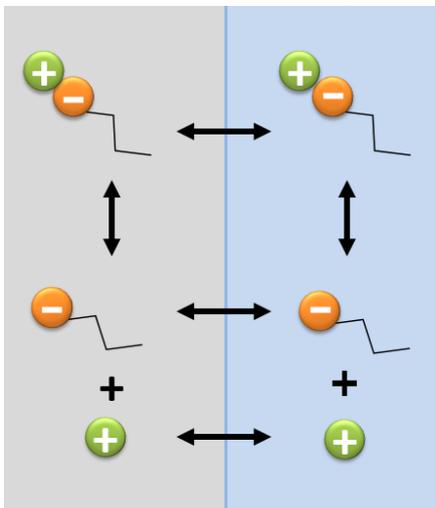
- 2) Entgegen der Intuition können anionische Chemikalien auch an negativ geladenen Austauscherplätzen (in Huminstoffen und an Tonmineralen) binden, wenn mehrwertige Kationen (z.B.  $\text{Ca}^{2+}$ ) zu Verfügung stehen, um eine Brücke zwischen den beiden negativen Ladungen zu bilden. Das Ausmaß dieses Prozesses hängt von der Anzahl an anionischen Sorptionsplätzen (pH abhängig), der Konzentration an 2-wertigen Kationen und der Anwesenheit an konkurrierenden Ionen ab.



- 3) Perfluorierte Anionen können auf Grund ihres tensidartigen Charakters auch in den Grenzflächen zwischen Bodenwasser und Huminstoffen bzw. Luft sorbieren; wobei der hydrophobe Schwanz des Moleküls jeweils in den Huminstoffen bzw. der Luft stecken würde, während die geladene Kopfgruppe im Wasser verbleibt. Das Ausmaß dieses Prozesses ist proportional zur Fläche der jeweiligen Phasengrenzen.



- 4) Die perfluorierten Anionen können auch zusammen mit freien Kationen (zwecks Ladungsausgleich) bzw. in einem Ionenpaar (gebunden an Kationen) in die Huminstoffe hinein sorbieren. Dieser Prozess würde von der Anwesenheit von möglichst hydrophoben Kationen (z.B. quartäre Ammonium-Ionen) abhängen und natürlich von der Menge an organischer Substanz im Boden.



Die relative Bedeutung der genannten Sorptionsprozesse für organischen Anionen auf theoretischer Basis gegeneinander abzuschätzen ist schwierig. Die allermeisten Bodenbestandteile (Huminstoffe, Tonminerale, Manganoxide) sind bei typischen pH Werten zwischen 4 und 9 negativ geladen und daher eher ungeeignet für die Sorption von PFAs (Sigmund, Arp et al. 2022), es sei denn bei hohen  $\text{Ca}^{2+}$  Konzentrationen. Wie hoch diese  $\text{Ca}^{2+}$  Konzentrationen sein müßten, damit perfluorierte Anionen signifikant sorbieren, scheint nicht bekannt zu sein. Nur etwa 7% der Minerale in Böden (Al und Fe-oxide) haben – abhängig vom pH-positiv geladene Oberflächen (Sigmund, Arp et al. 2022). Die Verfügbarkeit dieser Oberflächen ist aber eingeschränkt, da es hier zur Sorption von negativ geladenem, gelöstem organischem Material (DOM) und zur Aggregation mit negativ geladenen Tonmineralen kommen kann. Der unter 4) beschriebene Prozess ist typischerweise nur relevant, wenn hydrophobe (organische) Kationen als Ionenpaarbildner und Gegenionen zu Verfügung stehen, was in natürlichen Böden nicht zu erwarten ist. So bleibt zumindest im Oberboden Prozess 3) als wahrscheinlichster Sorptionsprozess mit zusätzlichen –schwer quantifizierbaren-Beiträgen der anderen Prozesse. In diesem Fall sollte das Ausmaß der Sorption also ungefähr proportional zum OC Gehalt des Bodens sein. Die Abschätzung eines Sorptionskoeffizienten ( $K_{oc}$ ) aus einem  $K_{ow}$  Wert der Substanzen anhand existierender kalibrierter Gleichungen, wie man es für neutrale organische Chemikalien kennt, kann hier allerdings nicht funktionieren: 1) Für PFAs lassen sich  $K_{ow}$  Werte nicht eindeutig definieren oder messen. 2) Die Adsorption der PFAs Anionen an den Grenzflächen zwischen organischem Material im Boden und Wasser ist ein ganz anderer Prozess als die Absorption neutraler organischer Chemikalien in bodenorganischem Material.

Sorption an der Luft-Wasser Grenzfläche im Boden wird von der Gruppe um Brusseau in vielen Veröffentlichungen (Brusseau 2018, Brusseau, Yan et al. 2019, Guo, Zeng et al. 2020) als wesentlicher Sorptionsprozess im Boden dargestellt, und auch andere Forscher greifen dies auf (Nickerson, Rodowa et al. 2021, Weidemann, Lammer et al. 2022) . In lufttrockenen Böden, wo diese Grenzfläche sehr groß ist (die Grenzfläche entspricht dann der mineralischen Oberfläche, die mit 1-5 Monolagen aus Wassermolekülen belegt ist) würde dies in der Tat zu einer starken Festlegung der PFAs führen. Solche trockenen Bodenoberflächen findet man in Mitteleuropa aber eher selten und nur als dünne Schicht an unbewachsenen Bodenoberflächen bei heißem Wetter. Ein normal feuchter aber ungesättigter Boden (mit Wassergehalten oberhalb des permanenten Welkepunktes) weist nur eine extrem kleine Wasser-Luft Grenzfläche auf, und es ist unwahrscheinlich, dass diese signifikant zu den Sorptionsprozessen beiträgt. In jedem Fall entspricht die Vernachlässigung dieses Prozesses einem worst-case Ansatz im Sinne des Grundwasserschutzes.

Bei der Betrachtung der Sorption von PFAs in Böden, darf man nicht vollständig außer Acht lassen, dass eine –wenn auch extrem kleine- neutrale Fraktion der Substanzen im Boden vorliegt. Bei PFOA mit einem geschätzten  $pK_a$  von 0 wäre dies bei einem pH Wert von 6 im Boden ein Anteil von  $10^{-6}$ . Bei einem ausreichend großen Sorptionskoeffizienten für die neutrale Spezies könnte auch diese kleine Fraktion noch zur Gesamtsorption beitragen.

### **Auswertung experimenteller Daten aus der Literatur**

Zur Sorption von PFAs in Böden und zu deren Leaching Verhalten gibt es mittlerweile eine Vielzahl von experimentellen Studien von unterschiedlichen Forschergruppen weltweit und durchgeführt mit einer Vielzahl (>100) sehr unterschiedlicher Bodenmaterialien. Die Ergebnisse sind relativ konsistent. Bei den vorliegenden Studien kann man grundsätzliche zwischen Batch-Sorptionsstudien und Elutionsversuchen (Säulenversuche im Labor bzw. Lysimeterversuche im Freiland) unterscheiden.

## Batch Studien

Wie im Theorie-Bereich ausgeführt, können mineralische Oberflächen für die Sorption ionischer Moleküle eine wichtige Rolle spielen (während sie für die Sorption neutraler organischer Moleküle bedeutungslos sind). Einige Autoren haben deshalb die Sorption verschiedener PFAs an reinen Mineraloberflächen bei verschiedenen pH Werten und in Anwesenheit verschiedener anderer Ionen gemessen z.B. (Johnson, Anschutz et al. 2007, Tang, Fu et al. 2010, Xiao, Zhang et al. 2011). Um den Einfluss jeglichen organischen Materials aus zu schließen, wurden dazu entweder synthetische Minerale verwendet, oder organische Reste wurden durch Oxidation entfernt (Zhao, Bian et al. 2014). Die Ergebnisse zeigen eine messbare, aber eher schwache Sorption an mineralischen Oberflächen (verglichen mit organischem Bodenmaterial jeweils bezogen auf die Masse des Sorbens), wobei –genau wie bei der Sorption an OC– die Sorption von Sulfonsäuren stärker ist als die Sorption von Carboxy-Säuren gleicher Kettenlänge (Zhao, Bian et al. 2014). Interessanterweise ist die Sorption offenbar unabhängig von der Konkurrenz mit anderen Anionen, und auch nicht sehr stark beeinflusst von der Anwesenheit mehrwertiger Kationen oder dem pH Wert (Johnson, Anschutz et al. 2007, Tang, Fu et al. 2010, Lv, Sun et al. 2018). Auch ist die Sorption an positiv geladenen Oberflächen z.T. sogar niedriger als an negativ geladenen Oberflächen (Tang, Fu et al. 2010, Zhao, Bian et al. 2014). Das deutet daraufhin, dass die Sorption weder durch Anionenaustausch noch durch Cation-Bridging vermittelt wird und auch Ionenpaarbildung keine Rolle spielt. Stattdessen muss es an den mineralischen Oberflächen kleine hydrophobe Bereiche geben (die sich allerdings bisher nicht näher definieren lassen), in denen die PFAs sorbieren können (Tang, Fu et al. 2010).

Alle Studien mit natürlichen Böden kommen zu dem Schluss, dass das organische Material im Boden den wichtigsten Beitrag zur Sorption der PFAs leistet (z.B. (Higgins and Luthy 2006, Li, Oliver et al. 2018, Knight, Janik et al. 2019, Fabregat-Palau, Vidal et al. 2021)). Die beobachtete Sorption von kurzkettigen PFAs ist so schwach, dass es in Böden zu keiner nennenswerten Retention kommt. Die Sorption nimmt aber mit zunehmender Kettenlänge zu (Higgins and Luthy 2006, McLachlan, Felizeter et al. 2019, Fabregat-Palau, Vidal et al. 2021) (etwa 0.5 log Einheiten pro  $CF_2$  Einheit), sodass bereits bei den mittleren Kettenlängen (mehr als 5  $CF_2$  Einheiten) eine signifikante Sorption auftritt. Genau wie bei den mineralischen Oberflächen gibt es auch in Böden mit OC keinen Hinweis auf Anionenaustausch oder Cation-Bridging (Higgins and Luthy 2006, Li, Oliver et al. 2018). Bei der beobachteten Sorption an OC handelt es sich also höchst wahrscheinlich um einen Prozess bei dem die ionische Kopfgruppe im Wasser verbleibt, während der fluorierte Rest der Kette in/an das organische Material sorbiert. Die Anwesenheit von mehrwertigen Kationen wirkt sich trotzdem zum Teil förderlich auf die Sorption aus (Higgins and Luthy 2006), was man der besseren Abschirmung der negativen Ladung der Huminstoffe zuschreiben kann. Dieser Effekt erklärt auch die leicht zunehmende Sorption mit abnehmendem pH Wert (Higgins and Luthy 2006).

Die meisten Autoren berechnen aus ihren gemessenen Sorptionskoeffizienten einen  $K_{oc}$  Wert in dem sie die gesamte Sorption auf den OC Gehalt des Bodens normieren. Dabei wird implizit ein möglicher Sorptionsbeitrag an mineralischen Oberflächen ebenfalls dem organischen Material zugeschlagen. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über solche  $K_{oc}$  Werte.

Tabelle 1: log  $K_{oc}$  Werte ( $L\ kg^{-1}$ ) aus (McLachlan, Felizeter et al. 2019) („this study“) und der – am Tabellenende angegebenen- Literatur

Source	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA	PFDoA	PFTTrA	PFTeA	PFBS	PFHxS	PFOS
(1)					2.06	2.39	2.76	3.30						2.57
(2)														3.10
(3)					2.50									3.70
(4)			2.10	2.10		2.90	3.80	4.70	5.60				2.20	3.70
(5)			1.91	2.19	2.31	2.33	3.17						2.70	3.34
(6)	1.88	1.37	1.31	1.63	1.89	2.36	2.96	3.56				1.79	2.05	2.80
(7) 40 cm depth	0.80	1.80	3.00		4.00	3.80							1.20	
(7) 80 cm depth	2.70		3.60		3.90	3.80						2.70	2.80	
(8)					1.98							1.23		2.85
(9) at $2.5\ \mu g\ L^{-1}$					2.05	2.81	3.58						1.82	3.30
This study, upper layer soil	1.11	1.39	1.61	1.94	2.38	3.04	3.73	4.07	4.23	4.45	4.56	1.73	2.33	3.49
This study, lower layer soil	1.45	1.72	1.85	2.14	2.36	2.91	3.62	4.32	5.07	5.58	5.96	2.04	2.14	3.21

- (1) Higgins, C. P.; Luthy, R. G. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 7251-7256.  
(2) You, C.; Jia, C.; Pan, G. *Environ. Pollut.* **2010**, *158*, 1343-1347.  
(3) Ahrend, L.; Yeung, L. W. Y.; Taniyasu, S.; Lam, P. K. S.; Yamashita, N. *Chemosphere* **2011**, *85*, 731-737.  
(4) Labadie, P.; Chevreuil, M. *Environ. Pollut.* **2011**, *159*, 391-397.  
(5) Sepulvado, J. G.; Blaine, A. C.; Hundal, L. S.; Higgins, C. P. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 8106-8112.  
(6) Guelfo, J. L.; Higgins, C. P. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 4164-4171.  
(7) Vierke, L.; Möller, A.; Klitzke, S. *Environ. Pollut.* **2014**, *186*, 7-13.  
(8) Milinovic, J.; Lacorte, S.; Vidal, M.; Rigol, A. *Sci. Total Environ.* **2015**, *511*, 63-71.  
(9) Chen, H.; Reinhard, M.; Nguyen, V. T.; Gin, K. Y.-H. *Chemosphere* **2016**, *144*, 1747-1753.

Wenn eine mineralische Sorption aber doch stattfindet, dann werden Koc Werte, bei deren Ableitung dies nicht berücksichtigt wurde, die Sorption an sehr OC reichen Böden überschätzen, während die Sorption an sehr OC armen Böden auf dieser Datengrundlage eher unterschätzt wird. Tatsächlich scheint dies der Fall zu sein: in Sorptionsstudien mit 3 reinen Torfböden (Campos-Pereira, Makselon et al. 2022) fand man Koc Werte, die etwas unter den Koc Werten lagen, die aus Böden mit weniger als 10% OC abgeleitet wurden. Umgekehrt fanden (Fabregat-Palau, Vidal et al. 2021) (basierend auf ähnlichen Vorarbeiten von (Knight, Janik et al. 2019) für 100 Böden und (Martz, Heil et al. 2019) für 96 Böden) in einer sehr umfassenden Übersicht aller Literaturdaten (für bis zu 190 Böden je nach Substanz, die betrachtet wurde), dass sich die Sorption an OC armen Böden besser beschreiben lässt, wenn man neben der Sorption an OC auch die Sorption an Mineralen berücksichtigt. (Fabregat-Palau, Vidal et al. 2021) schlagen daher vor, den  $K_d$  Wert in einem Boden über folgenden Ansatz abzuschätzen:

$$K_d = f_{oc} * K_{oc} + f_{min} * K_{min} \quad (1)$$

$f_{min}$  ist hier der Anteil (m/m) von Tonmineralen und Schluff am Gesamtboden, in der Annahme, dass Sand keinen Beitrag zur Sorption leistet (Lv, Sun et al. 2018, Xiang, Xiao et al. 2018).  $K_{min}$  ergibt sich indem  $K_d$  Werte gegen den OC Gehalt der Böden aufgetragen werden;  $K_{min}$  ist dann der  $K_d$  Wert bei OC= 0 den man aus der Extrapolation der Regressionsgeraden ( $K_d$  vs OC) erhält. In der Arbeit von (Fabregat-Palau, Vidal et al. 2021) und (Knight, Janik et al. 2019) wurde nicht untersucht, ob die Quantifizierung der mineralischen Sorption (mit dem Parameter  $f_{min}$ ) über die spezifische Oberfläche evtl. zu besseren Ergebnissen führen würde, als über die Masse. In einer Studie mit 5 Böden deren spezifische Oberfläche von 8 bis 89 m<sup>2</sup>/g variierte, war allerdings kein Zusammenhang mit der spezifischen Oberfläche erkennbar (Higgins and Luthy 2006). Angesichts der guten Ergebnisse mit Gl. 1 ohne Berücksichtigung der spezifischen Oberfläche (siehe Abb. 1) und der Tatsache, dass die mineralische Sorption offenbar zweitrangig ist, erscheinen die Verbesserungsmöglichkeiten hier also begrenzt.

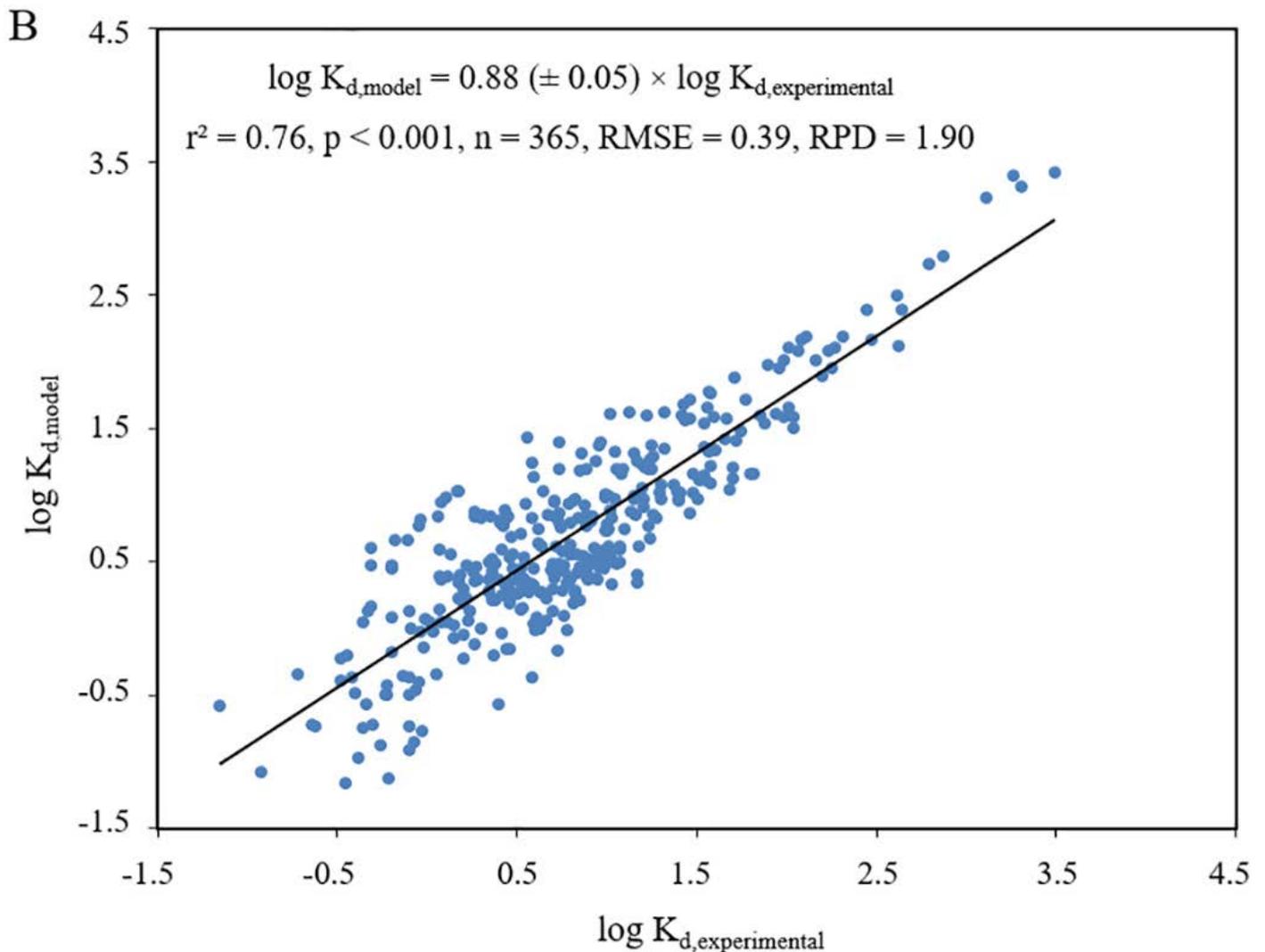


Abb. 1: Vergleich von experimentellen und vorhergesagten  $K_d$  Werten auf der Grundlage von Gl.1 aus (Fabregat-Palau, Vidal et al. 2021) für verschiedene PFAs (mit verschiedenen funktionellen Gruppen). Bei dieser Vorhersage wurden Unterschiede zwischen verschiedenen PFAs über die Kettenlänge parametrisiert, Unterschiede in den Kopfgruppen wurden ignoriert. Ein Teil der vorhandenen Streuung geht also auf diese stark vereinfachte Vorgehensweise zurück.

Gemäß (Knight, Janik et al. 2019) ist der pH Wert nach OC und Gehalt von TM und Schluff der dritt wichtigste Prediktor für die Sorption im Boden. Andere Autoren (Li, Oliver et al. 2018) schlussfolgern aus einer umfassenden Datenanalyse für PFOA und PFOS sogar, dass alle 3 Prediktoren unerlässlich für eine brauchbare  $K_d$  Vorhersage seien. Die dort präsentierten Daten für die pH Abhängigkeiten zeigen allerdings keinen klaren Trend sondern nur eine deutliche Streuung (Fig. 3 und 4 in (Li, Oliver et al. 2018)).

Die  $K_{oc}$  und  $K_{min}$  Werte (in L/kg), die sich entsprechend einer Auswertung mit Gleichung 1 ergeben, finden sich in der untenstehenden Tabelle 2 (aus (Fabregat-Palau, Vidal et al. 2021) (die allermeisten der verwendeten Böden hatten OC Gehalte kleiner als 2 %)).

**Tabelle 2** aus Fabregat-Palau, Vidal et al. 2021

	Own dataset (n = 7)		Overall dataset		
	KOC	KMIN	KOC	KMIN	n
PFBA	2.3 (0.7)	0.44 (0.19)	2.9 (0.6)	0.43 (0.13)	13
PFBS	10 (3.8)	0.41 (0.11)	11 (1.5)	0.44 (0.29)	19
PFPeA	N.A.	N.A.	15 (2.4)	0.46 (0.42)	7
PFHxA	10 (3.1)	1.5 (0.83)	15 (1.8)	0.46 (0.41)	14
PFHpA	N.A.	N.A.	50 (1.3)	N.Q.	10
PFHxS	47 (5.6)	1.6 (1.5)	50 (2.2)	1.2 (0.29)	33
PFOA	94 (5.7)	N.Q.	107 (4.5)	3.3 (0.34)	182
PFOS	496 (98)	36 (27)	609 (19)	9.4 (1.8)	95
PFNA	300 (16)	11 (4.4)	324 (10)	2.0 (1.7)	20
PFDA	N.A.	N.A.	604 (221)	14 (7.7)	19
PFUnA	N.A.	N.A.	2446 (512)	25 (20)	8
PFDS	N.A.	N.A.	4605 (564)	N.Q.	5
PFDoA	5443 (1029)	208 (178)	5371 (672)	229 (152)	10

N.A.: Not analysed; N.Q.: Not quantifiable.

In den publizierten Batch-Studien wird nicht von markanten Konzentrationsabhängigkeiten berichtet (nicht-lineare Sorptionsisothermen). Diese Frage wurde häufig aber auch gar nicht untersucht. Noch weniger Aufmerksamkeit erhielt die Frage nach der Reversibilität der Sorption. Unter anderem aus diesem Grund ist es interessant auf die Ergebnisse der Säulenversuche und Lysimeter Studien zu schauen. In publizierten Studien (Gellrich, Stahl et al. 2012, McLachlan, Felizeter et al. 2019, Weidemann, Lammer et al. 2022) entsprach die Berechnung typischerweise einem natürlichen Regime. Das hatte zur Folge, dass selbst bei langen Beobachtungszeiträumen (Monate bis Jahre) nur verhältnismäßig wenig Wasser perkolierte. Dies ist einer der Gründe, warum sich aus diesen Studien z.T. keine sehr aussagekräftigen Retentionsfaktoren ergaben, die man mit den oben diskutierten Koc Werten quantitativ vergleichen könnte. Es wurde aber auch bei den Säulenversuchen auf eine deutliche Dominanz der Sorption an OC geschlossen (Gellrich, Stahl et al. 2012, Lyu, Liu et al. 2019, McLachlan, Felizeter et al. 2019, Guelfo, Wunsch et al. 2020, Fabregat-Palau, Vidal et al. 2021, Weidemann, Lammer et al. 2022). Weitere Gründe für eine eingeschränkte quantitative Auswertbarkeit der Säulenversuche sind die Bildung von nicht extrahierbaren Rückständen (McLachlan, Felizeter et al. 2019) also teilweise irreversibler Sorption und Startbedingungen, bei denen die Substanzen nicht als scharfe Kontaminationsbande auf den Boden aufgebracht wurden, sondern diese bereits großräumig im Boden vorhanden waren oder eingemischt wurden. Ausserdem gab es auf Grund von Stoffumwandlungen (auch Vorläufersubstanzen der perfluorierten Säuren wurden aufgebracht) z.T. keine geschlossenen Massenbilanzen (Weidemann, Lammer et al. 2022).

Qualitativ stimmen die Ergebnisse der Säulenstudien mit den Batch Studien überein. Kurz-kettige PFAs haben praktisch keine Retention im Boden, bei länger-kettigen PFAs wird die Retention signifikant und

steigt deutlich mit der Kettenlänge an (Gellrich, Stahl et al. 2012, McLachlan, Felizeter et al. 2019, Fabregat-Palau, Vidal et al. 2021). Im Gegensatz zu den zuvor genannten Säulenexperimenten konnten (Weidemann, Lammer et al. 2022) in Säulenversuchen mit 2 Böden (0.8 und 1.1% OC) Retentionsfaktoren ermitteln und kamen auf Werte von 3.6 und 4.4 für PFOA und 11.0 bzw. 13.3 für die perfluorierte Nonansäure. PFOS wurde während der Versuchsdauer von 104 Wochen in diesen Studien so geringfügig verlagert, dass kein R-Wert ermittelt werden konnte. Dies ist zumindest vom Trend her konsistent mit den Batch Studien. (Lyu, Liu et al. 2019) fanden Retentionsfaktoren bis maximal 10 für PFOA in verschiedenen Böden mit maximal 2.57 % OC.

### **Sorption an Böden mit sehr geringem/keinem OC Gehalt**

Um die Sorption an mineralischen Oberflächen zu quantifizieren gibt es verschiedene Möglichkeiten:

- a) Direkte Messung an Böden mit sehr wenig OC. Die Anzahl solcher Daten ist bisher ziemlich begrenzt und die entsprechenden Daten zeigen relativ viel Streuung.
- b) Eine Auftragung aller  $K_d$  Werte gegen OC Gehalt des Bodens wird auf 0 extrapoliert. Siehe (Fabregat-Palau, Vidal et al. 2021), (Martz, Heil et al. 2019) dortige Fig. 2 und (Li, Oliver et al. 2018) dortige Fig. 1 und 2). Die so erhaltenen Werte liegen im Streubereich von den unter a) ermittelten Werten und liefern somit konsistente Ergebnisse.
- c) Eine Messung an reinen Mineraloberflächen. Um den Einfluss jeglichen organischen Materials aus zu schließen wurden dazu entweder synthetische Minerale verwendet, oder organische Reste wurden durch Oxidation entfernt. Es ist unsicher, ob derart hergestellte Oberflächen tatsächlich die realen mineralischen Oberflächen im Boden abbilden können. So erscheint es z.B. fraglich, ob solche künstlich bearbeiteten Oberflächen, die gleiche Anzahl von oberflächenständigen Hydroxylgruppen aufweist, wie natürliche Mineraloberflächen. Unterschiede in der Hydrophobie der Oberflächen wären die Folge, wenn hier Unterschiede auftreten. Trotzdem lohnt es sich die Ergebnisse aus diesem Ansatz mit den Ergebnissen aus b) (siehe Tabelle 1) zu vergleichen. (Tang, Fu et al. 2010) finden einen  $K_d$  Wert von 0.5 L/kg für PFOS an Goethit (was kleiner ist als der entsprechende  $K_{min}$  Wert in Tabelle 1) und schreiben von einer deutlich stärkeren Sorption an Silica, die sich aus den publizierten Angaben allerdings nicht quantifizieren lässt. (Johnson, Anschutz et al. 2007) publizierten  $K_d$ -Werte von PFOS (an Goethite 7.88 L/kg, an Ottawa Sand 2.81 L/kg (beide Materialien ohne OC)), die gut zu den  $K_{min}$  Werten aus Tabelle 1 passen. (Jeon, Kannan et al. 2011) bestimmten  $K_d$  Werte für PFOS (0.5 bis 11.6 kg/L) und PFOA (0.1 bis 2.0 kg/L) an Montmorillonit und Kaolinit mit jeweils unter 1% OC. Diese Werte passen ebenfalls zu den  $K_{min}$  Werten aus Tabelle 1. (Zhao, Bian et al. 2014) fanden nicht-lineare (Langmuir) Isothermen für PFOA und PFOS an Montmorillonit, Kaolinit und Hämatit, die sich nicht sinnvoll in Form von  $K_d$  Werten angeben lassen.

### **Schlußfolgerungen**

Die wesentlichen Einflussfaktoren für die Sorption von perfluorierten anionischen Verbindungen in natürlichen Böden sind zuallererst die Kettenlänge der entsprechenden PFAs und der Gehalt an organischem Kohlenstoff (OC) im Boden. Ebenfalls relevant aber sekundär im Vergleich zu den gerade genannten Faktoren sind der Mineralstoffgehalt des Bodens (Schluff und Tonminerale) und die funktionelle Gruppe der PFAs. Basierend auf diesen leicht zu beschaffenden Informationen lässt sich also ein vergleichsweise einfaches Vorhersagemodell für den  $K_d$  Wert eines gegebenen perfluorierten Anions in einem gegebenen Boden erstellen (Fabregat-Palau, Vidal et al. 2021):

$$K_d \text{ (L/kg)} = f_{oc} \text{ (kg/kg)} * K_{oc} \text{ (L/kg)} + f_{min} \text{ (kg/kg)} * K_{min} \text{ (L/kg)}$$

$f_{oc}$  ist hier der Massenanteil des organischen Kohlenstoffs im Boden,  $f_{min}$  ist der Massenanteil von Schluff und Tonminerale am Boden. Dabei sind natürlich Unterschiede in den verschiedenen Horizonten eines Bodens zu beachten. Die substanzspezifischen Werte  $K_{oc}$  und  $K_{min}$  entnimmt man aus Tabelle 2 (hintere Spalten). Für Substanzen, die nicht in Tabelle 2 aufgeführt sind, die aber zu Substanzklassen (identische funktionelle Gruppe) gehören, die mit mehreren Vertretern in Tabelle 2 auftauchen, bietet sich eine Inter/Extrapolation auf Basis der Kettenlänge an. Für perfluorierte Anionen mit anderen funktionellen Gruppen, die nicht explizit in Tabelle 2 aufgeführt sind, lassen sich  $K_{oc}$  und  $K_{min}$  wie folgt abschätzen (Fabregat-Palau, Vidal et al. 2021):

$$\log K_{oc} = 0.41 (\pm 0.04) * \text{Anzahl der CF}_2\text{-Einheiten} - 0.70 (\pm 0.30)$$

$$\log K_{min} = 0.32 (\pm 0.08) * \text{Anzahl der CF}_2\text{-Einheiten} - 1.70 (\pm 0.60)$$

Von anderen Faktoren wie dem pH Wert und der Ionen-Zusammensetzung der Bodenlösung, oder der spezifische Oberfläche der Bodenminerale hätte man ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf Sorption erwarten können. Die Experimente zeigten diesbezüglich aber keine klaren Trends, sodass diese Faktoren in Gl. 1 nicht berücksichtigt werden. Bedenkt man, dass pH Wert und Ionen-Zusammensetzung der Bodenlösung auch zeitlich variabel sein können, so erleichtert dies die Aufgabe erheblich.

## Literatur

Brusseau, M. L. (2018). "Assessing the potential contributions of additional retention processes to PFAS retardation in the subsurface." SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT **613**: 176-185.

Brusseau, M. L., N. Yan, S. Van Glubt, Y. K. Wang, W. Chen, Y. Lyu, B. Dungan, K. C. Carroll and F. O. Holguin (2019). "Comprehensive retention model for PFAS transport in subsurface systems." WATER RESEARCH **148**: 41-50.

Campos-Pereira, H., J. Makselon, D. B. Kleja, I. Prater, I. Kogel-Knabner, L. Ahrens and J. P. Gustafsson (2022). "Binding of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) by organic soil materials with different structural composition - Charge- and concentration-dependent sorption behavior." CHEMOSPHERE **297**.

Fabregat-Palau, J., M. Vidal and A. Rigol (2021). "Modelling the sorption behaviour of perfluoroalkyl carboxylates and perfluoroalkane sulfonates in soils." SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT **801**.

Gellrich, V., T. Stahl and T. P. Knepper (2012). "Behavior of perfluorinated compounds in soils during leaching experiments." CHEMOSPHERE **87**(9): 1052-1056.

Guelfo, J. L., A. Wunsch, J. McCray, J. F. Stults and C. P. Higgins (2020). "Subsurface transport potential of perfluoroalkyl acids (PFAAs): Column experiments and modeling." JOURNAL OF CONTAMINANT HYDROLOGY **233**.

Guo, B., J. C. Zeng and M. L. Brusseau (2020). "A Mathematical Model for the Release, Transport, and Retention of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in the Vadose Zone." WATER RESOURCES RESEARCH **56**(2).

Higgins, C. P. and R. G. Luthy (2006). "Sorption of perfluorinated surfactants on sediments." ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY **40**(23): 7251-7256.

Jeon, J., K. Kannan, B. J. Lim, K. G. An and S. D. Kim (2011). "Effects of salinity and organic matter on the partitioning of perfluoroalkyl acid (PFAs) to clay particles." JOURNAL OF ENVIRONMENTAL MONITORING **13**(6): 1803-1810.

- Johnson, R. L., A. J. Anschutz, J. M. Smolen, M. F. Simcik and R. L. Penn (2007). "The adsorption of perfluorooctane sulfonate onto sand, clay, and iron oxide surfaces." JOURNAL OF CHEMICAL AND ENGINEERING DATA **52**(4): 1165-1170.
- Knight, E. R., L. J. Janik, D. A. Navarro, R. S. Kookana and M. J. McLaughlin (2019). "Predicting partitioning of radiolabelled C-14-PFOA in a range of soils using diffuse reflectance infrared spectroscopy." SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT **686**: 505-513.
- Li, Y. S., D. P. Oliver and R. S. Kookana (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.
- Lv, X. Y., Y. Y. Sun, R. Ji, B. Gao, J. C. Wu, Q. S. Lu and H. Jiang (2018). "Physicochemical factors controlling the retention and transport of perfluorooctanoic acid (PFOA) in saturated sand and limestone porous media." WATER RESEARCH **141**: 251-258.
- Lyu, X. Y., X. Liu, Y. Y. Sun, R. Ji, B. Gao and J. C. Wu (2019). "Transport and retention of perfluorooctanoic acid (PFOA) in natural soils: Importance of soil organic matter and mineral contents, and solution ionic strength." JOURNAL OF CONTAMINANT HYDROLOGY **225**.
- Martz, M., J. Heil, B. Marschner and B. Stumpe (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.
- McLachlan, M. S., S. Felizeter, M. Klein, M. Kotthoff and P. De Voogt (2019). "Fate of a perfluoroalkyl acid mixture in an agricultural soil studied in lysimeters." CHEMOSPHERE **223**: 180-187.
- Nickerson, A., A. E. Rodowa, D. T. Adamson, J. A. Field, P. R. Kulkarni, J. J. Kornuc and C. P. Higgins (2021). "Spatial Trends of Anionic, Zwitterionic, and Cationic PFASs at an AFFF-Impacted Site." ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY **55**(1): 313-323.
- Sigmund, G., H. P. H. Arp, B. M. Aumeier, T. D. Bucheli, B. Chefetz, W. Chen, S. T. J. Droge, S. Endo, B. I. Escher, S. E. Hale, T. Hofmann, J. Pignatello, T. Reemtsma, T. C. Schmidt, C. D. Schonsee and M. Scheringer (2022). "Sorption and Mobility of Charged Organic Compounds: How to Confront and Overcome Limitations in Their Assessment." ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY **56**(8): 4702-4710.
- Tang, C. Y., Q. S. Fu, D. W. Gao, C. S. Criddle and J. O. Leckie (2010). "Effect of solution chemistry on the adsorption of perfluorooctane sulfonate onto mineral surfaces." WATER RESEARCH **44**(8): 2654-2662.
- Weidemann, E., R. Lammer, T. Stahl, B. Gockener, M. Bucking, J. Breuer, J. Kowalczyk, H. Just, R. S. Boeddinghaus and M. Gassmann (2022). "Leaching and Transformation of Perfluoroalkyl Acids and Polyfluoroalkyl Phosphate Diesters in Unsaturated Soil Column Studies." ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY AND CHEMISTRY **41**(9): 2065-2077.
- Xiang, L., T. Xiao, P. F. Yu, H. M. Zhao, C. H. Mo, Y. W. Li, H. Li, Q. Y. Cai, D. M. Zhou and M. H. Wong (2018). "Mechanism and Implication of the Sorption of Perfluorooctanoic Acid by Varying Soil Size Fractions." JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY **66**(44): 11569-11579.
- Xiao, F., X. R. Zhang, L. Penn, J. S. Gulliver and M. F. Simcik (2011). "Effects of Monovalent Cations on the Competitive Adsorption of Perfluoroalkyl Acids by Kaolinite: Experimental Studies and Modeling." ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY **45**(23): 10028-10035.
- Zhao, L. X., J. N. Bian, Y. H. Zhang, L. Y. Zhu and Z. T. Liu (2014). "Comparison of the sorption behaviors and mechanisms of perfluorosulfonates and, perfluorocarboxylic acids on three kinds of clay minerals." CHEMOSPHERE **114**: 51-58.