

Vom Feuerlöschübungsbecken zur Trinkwasserfassung - Transport von perfluorierten Chemikalien (PFC) in der ungesättigten Bodenzone und im Grundwasser

Jörg Danzer ^{a)}, Melanie Herbst ^{b)}, Thomas Schiele ^{c)}

^{a)} boden & grundwasser Sachverständige, Altstädter Str. 11a, 87527 Sonthofen
joerg.danzer@boden-und-grundwasser.de

^{b)} Bundeswehrdienstleistungszentrum Landsberg, Kauferinger Str. 48, 86929 Penzing
melanieherbst@bundeswehr.org

^{c)} Wasserwirtschaftsamt Kempten, Rottachstraße 15, 87439 Kempten
thomas.schiele@wwa-ke.bayern.de

Abstract: *Aqueous film-forming foams (AFFFs) have been used at fire-fighter training areas of military air bases in the US and Germany since the 1960s. AFFF formulations contain a certain amount of perfluorinated carboxylates and sulfonates (PFCs). PFCs are not biodegradable and highly mobile in the subsurface. Therefore they pose a serious risk to groundwater quality at AFFF-impacted sites.*

Zusammenfassung: *Filmbildende Feuerlöschschäume wurden zum Löschen von Flüssigkeitsbränden (z.B. Kerosin) seit den 1960er Jahren z.B. auf Flughäfen verwendet. Sie enthielten bis ca. 2001 geringe, aktuell sehr geringe Konzentrationen an perfluorierten Chemikalien (PFCs). Diese sind für Säugetiere giftig, persistent und im Grundwasser sehr mobil. Sie stellen daher eine ernste Gefahr für die Qualität des Grund- und Trinkwassers dar.*

Keywords: Aqueous film-forming foams (AFFFs), fire-fighter training area, perfluorinated carboxylates and sulfonates (PFCs), transport, soil, groundwater risk assessment.

Schlagworte: Filmbildende Feuerlöschschäume, Feuerlöschübungsbecken, Perfluorierte Chemikalien (PFCs), Transportverhalten, Boden, Grundwasser, Gefahrenbeurteilung.

1 Einleitung

Seit den 1960er Jahren wurden filmbildende Feuerlöschschäume zur Flüssigkeitsbrandbekämpfung (Brandklasse B, z.B. Kerosin) auf zivilen und militärischen Flugplätzen genutzt. Löschübungen wurden mehrmals jährlich z.B. an Feuerlöschübungsbecken durchgeführt. Auf 75 % der militärischen Liegenschaften in Deutschland und den Vereinigten Staaten wurde das Produkt „Light water FC-203“ der Firma 3M eingesetzt. Zu den enthaltenen PFCs zählen v.a. perfluorierte Carboxylate mit der Leitsubstanz Perfluorooctansäure (PFOA) und perfluorierte Sulfonate mit den Leitsubstanzen Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS). PFCs werden aufgrund der sehr stabilen Fluor-Kohlenstoffbindung (mikrobiologisch) nicht abgebaut, so dass sie persistent sind, sich in der Nahrungskette anreichern und ubiquitär verbreitet sind. PFCs stehen im Verdacht krebserregend und mutagen wirksam zu sein. Sie stellen daher eine potentielle Gefahr für die Qualität des Grundwassers und damit im Falle einer Trinkwassernutzung eine potentielle Gefahr für die menschliche Gesundheit dar.

Am Beispiel zweier Feuerlöschübungsbecken auf (ehemals) militärisch genutzten Flugplätzen in Südbayern werden Ergebnisse zum Verhalten von PFCs in Boden und Grundwasser vorgestellt, die eine Gefahrenbeurteilung ermöglichen.

2 Material und Methoden, Standorte

2.1 PFCs und Feuerlöschschäume

PFCs (synonym auch perfluorierte Tenside: PFT) besitzen oberflächenaktiven Eigenschaften (engl. Surface active agent = Surfactant = Tensid), d.h. sie sind gleichzeitig wasserabweisend (hydrophob) und fettabweisend (lipophob). Diese Eigenschaften werden neben einer hohen thermischen Stabilität in den Feuerlöschschäumen genutzt, da diese einen sich selbst schließenden Film zwischen Flammen und Umgebungsluft bilden und erstere dadurch ersticken.

Die Kohlenstoff-Fluor-Bindung der PFCs ist äußerst stabil und wird weder durch gängige Oxidationsmittel, starke Säuren oder UV-Strahlung unter normalen Umweltbedingungen zerstört. PFCs werden in der Umwelt daher praktisch nicht abgebaut. Insgesamt umfasst die Stoffgruppe der PFCs einschließlich ihrer Vorläufersubstanzen mehr als 300 Einzelsubstanzen. Grundsätzlich können sie in perfluorierte Alkylcarbonsäuren (PFCA) und perfluorierte Alkylsulfonsäuren (PFAS) unterschieden werden. Wichtige physiko-chemischen Eigenschaften ausgewählter PFCs sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Wasserlöslichkeiten (S_w) sind verhältnismäßig hoch und die Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser und organischem Kohlenstoff (K_{oc}) entsprechend relativ gering.

Der 3M-Feuerlöschschaum „Light water“ enthielt neben Wasser (36 – 40 Gew-%), 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol (33 – 37 Gew-%), Ethandiol (19 – 21 Gew-%), Salze von Alkylsulfaten (1 – 5 Gew-%) sowie fluoraliphatische Tenside (1 – 5 Gew-%). Zu letzteren zählten zwischen den 1960er und Anfang der 1970er Jahre sowohl perfluorierte Carboxylate als auch Sulfonate. Seit den 1970er Jahren enthielten sie v.a. perfluorierte Sulfonate, von 1988 bis zur Beendigung der Produktion 2001 vor allem PFHxS (0,5 – 1,4 g/L) und PFOS (4,9 – 11,4 g/L) sowie relativ geringe Konzentrationen an PFCA (0,1 – 0,5 g/L). Bei der Oxidation der Schäume bei der Feuerlöschübung entstand aus den Inhaltsstoffen Perfluorhexan Sulfonamid (PFHx-Sam) und Perfluorhexan Sulfonamid Amino-Carboxylat v.a. PFHxA.

Tabelle 1: Übersicht perfluorierte Chemikalien (PFC) unterteilt in Perfluorcarbonsäuren (PFAC) und Perfluoralkylsulfonsäuren (PFAS). MW = Molekulargewicht, S_w = Wasserlöslichkeit, CMC = Kritische Mizellenkonzentration, K_{oc} = Verteilungskoeffizient zwischen Wasser und organischem Kohlenstoff.

Parameter	Abk.	Formel	MW [g/mol]	S_w [g/l]	CMC [mmol/L]	log K_{oc} [L/kg _{oc}]
Perfluorcarbonsäuren PFCA						
Perfluorbutansäure	PFBA	$CF_3-(CF_2)_2-CO_2^-$	214,04			
Perfluorpentansäure	PFPA	$CF_3-(CF_2)_3-CO_2^-$	264,05			
Perfluorhexansäure	PFHxA	$CF_3-(CF_2)_4-CO_2^-$	314,05			1,91
Perfluorheptansäure	PFHpA	$CF_3-(CF_2)_5-CO_2^-$	364,06			2,19
Perfluoroctansäure	PFOA	$CF_3-(CF_2)_6-CO_2^-$	414,07	3,4 – 9,5	25	2,11 (2,31)
Perfluornonansäure	PFNA	$CF_3-(CF_2)_7-CO_2^-$	464,08			2,5 (2,33)
Perfluordecansäure	PFDeA	$CF_3-(CF_2)_8-CO_2^-$	514,08			2,92 (3,17)
Perfluorundecansäure	PFUdA	$CF_3-(CF_2)_9-CO_2^-$				3,47
Perfluordodecansäure	PFDoA	$CF_3-(CF_2)_{10}-CO_2^-$				
Perfluoralkylsulfonsäuren PFAS						
Perfluorbutansulfonsäure	PFBS	$CF_3-(CF_2)_2-SO_3^-$	300,10			
Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS	$CF_3-(CF_2)_4-SO_3^-$	400,11			(2,70)
Perfluoroctansulfonsäure	PFOS	$CF_3-(CF_2)_7-SO_3^-$	500,13	0,5	8	2,68 (3,34)
Perfluordecansulfonsäure	PFDeS	$CF_3-(CF_2)_9-SO_3^-$				3,66
Perfluoroctansulfonsäureamid	PFOSA	$CF_3-(CF_2)_7-SO_2NH_2$				

Seit 2008 dürfen nur noch Feuerlöschschäume mit einer PFOS-Konzentration < 0,005 % verwendet werden und die Herstellungsverfahren wurden verändert (Telemerisation). Trotzdem ist davon auszugehen, dass auch akutell und zukünftig – wenn auch in geringerem Umfang – PFCs durch Feuerlöschschäume in die Umwelt gelangen.

2.2 Geologie, Hydrogeologie und Gefahrenlage

Im Untersuchungsgebiet der einen Liegenschaft liegen risszeitliche Schotter einer Nord-Süd verlaufenden Hochterrasse mit sandigen Kiesen vor, deren Mächtigkeit zwischen ca. 13 m im Süden und ca. 5 m im Bereich der Startbahn variiert. Die Hochterrassenschotter sind von einer Lößlehmschicht überdeckt, deren Mächtigkeit zwischen ca. 5 m im Zentrum und ca. 1 m am östlichen Ende der Startbahn variiert. Das Liegende bilden tertiäre Sedimente der oberen Süßwassermolasse (OSM), die überwiegend eine Wechsellagerung aus Mergeln und Sanden aufweisen, in die untergeordnet Geröll- und Kieslagen eingeschaltet sein können. Das Relief der Tertiäroberfläche ist prinzipiell in Richtung Ostnordost geneigt und korreliert in starkem Maße mit der aktuellen Geländeoberfläche. Petrographisch bestehen die Schotter aus ca. 33 % hellen und 34 % dunklen Kalken (Trias und Jura), 11 % Dolomiten (Trias), 1 % Hornstein (Jura), 10 % Sandsteine (Flysch, Helvetikum, Molasse) 7 % kristalline Gerölle und 4 % sonstiger Herkunft.

Die quartären sandigen Kiese stellen einen ungespannten Porengrundwasserleiter dar. Der Grundwasserabstrom folgt im wesentlichen dem Relief des unterlagernden Tertiärs als Grundwasserstauer. Die Aquifermächtigkeit liegt zwischen ca. 0,5 m und 0,9 m im westlichen bzw. zentralen Teil des Untersuchungsgebiets und 4,5 m und 6,2 m im östlichen Teil. Der Flurabstand im Bereich des Feuerlöschübungsbeckens beträgt ca. 10 m. Die Strömungsrichtung ist nach Nordnordost bzw. Nordosten gerichtet und der hydraulische Gradient liegt zwischen ca. 0,001 und 0,003. Die mittlere hydraulische Durchlässigkeit liegt im Bereich von 5×10^{-3} m/s. Ein Brunnen, der für die öffentlichen Wasserversorgung genutzt wird, befindet sich in einer Entfernung von ca. 3,2 km im nordöstlichen Abstrom. Die Grenze der Wasserschutzgebietszone II liegt ca. 1,5 km entfernt.

Die Rahmenbedingungen der zweiten Liegenschaft sind ähnlich der ersten. Der Grundwasserflurabstand ist hier etwas größer (ca. 16 m) und die Schotter sind z.T. zu Nagelfluhbänken verbacken. Die Grundwasserfließrichtung ist hier nach Norden gerichtet. Ca. 2,5 km im Abstrom befinden gefasste Schichtquellen, die ebenfalls für die öffentliche Wasserversorgung genutzt wurden, die aber aufgrund von PFC-Konzentrationen in der Fassung bereits geschlossen wurde.

2.3 Probenentnahme und chemische Analytik

Die Probenentnahme vom **Sediment** des **Feuerlöschübungsbeckens** sowie vom **Oberboden** in dessen Umfeld erfolgte durch das Landesamt für Umwelt (LfU) am 17.09.2012. Zwei Flächenmischproben des Oberbodens (bis 0,1 m) wurden - unter Berücksichtigung der Hauptwindrichtung und Angriffsrichtung bei der Feuerbekämpfung aus Westen – bis ca. 15 m östlich des Randes des Feuerlöschübungsbeckens entnommen. Eine weitere Flächenmischprobe wurde ca. 30 m östlich des Beckens in einer leichten Senke entnommen. Die Humusaufgabe wies eine Mächtigkeit von maximal 5 cm auf. Der unterlagernde Bodenhorizont wurde als kiesig-sandig sowie die Lagerungsdichte als „sehr fester Boden“ angesprochen.

Die Sedimentprobe aus dem Feuerlöschübungsbecken wurde als Schöpfprobe als Mischung aus Niederschlagswasser und Sediment gewonnen und durch Absetzen eingengt.

Die chemische Analyse der Sediment- und Bodenproben erfolgte in der Feinfraktion < 2 mm im Zentrallabor des LfU gem. DIN 38414-14: 2011-08. Die Bestimmungsgrenze lag bei 2 µg/kg.

Die Entnahme der **Grundwasserproben** erfolgte durch eine gem. §18 BBodSchG bzw. VSU zugelassene Untersuchungsstelle für die Probenentnahme am 25.11.2014 bzw. durch das Wasserwirtschaftsamt (WWA) Kempten am 25.03.2014. Die Proben wurden mittels Tauchpumpe entnommen, wobei im Hinblick auf die Untersuchungsparameter keine Teflon-schläuche verwendet wurden. Eine gezielte Überprüfung (und ggf. ein Austausch) der Probenentnahmegerätschaften im Hinblick auf Teflondichtungen erfolgte nicht.

Die chemische Analyse der Grundwasserproben aus den Messstellen GW2, GW3 und GW5 erfolgte in einem kommerziellen Labor gem. DIN 38407-F42 / ISO 25101. Die Bestimmungsgrenze für die Einzelstoffe lag bei 0,01 µg/l. Die Proben aus den Messstellen 11b, 11d und UGW1 wurden gem. DIN 38407-42: 2011-03 (Festphasenextraktion, LC-MS/MS) durch das WWA Kempten bzw. das LfU analysiert.

3 Ergebnisse

3.1 PFC-Konzentrationen in und um Feuerlöschübungsbecken

Im Sediment des Feuerlöschübungsbeckens wurden hohe PFC-Konzentrationen gemessen. Die höchste Konzentration wurde für PFOS gemessen (ca. 3.400 µg/kg), gefolgt von PFUdA (637 µg/kg) und PFHxS (202 µg/kg). Die Konzentrationen von PFHxA und PFDoA liegen um 40 µg/kg, PFNA liegt bei ca. 20 µg/kg, PFOA und PFDeA bei 10 µg/kg und PFBA und PfhpA unter 5 µg/kg. Fluortelomersulfonsäuren (FTS) wurden nicht nachgewiesen.

Die Konzentrationen von PFOS und PFHxS liegen im angrenzenden Oberboden um einen Faktor 5 bis 6 unter den entsprechenden im Beckensediment.

Tabelle 2: Übersicht Analysenergebnisse im Sediment des Feuerlöschübungsbeckens und im **Boden** des näheren Umfelds. Die Bestimmungsgrenze für alle untersuchten PFC liegt bei 2 µg/kg. n.n. = nicht nachweisbar. n.b. = nicht bestimmt.

Parameter	Einheit	LB	FMP-1	FMP-2	FMP-3
Lagebezug		Sediment Becken	Oberboden Nordost	Oberboden Ost	Oberboden Senke Ost
Perfluorcarbonsäuren PFCA					
PFBA	µg/kg	3,5	2,3	2,2	n.n.
PFPeA	µg/kg	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFHxA	µg/kg	43	7,9	5,8	2,5
PFHpA	µg/kg	3,9	n.n.	n.n.	n.n.
PFOA	µg/kg	14	4,7	n.n.	n.n.
PFNA	µg/kg	23	7,4	4,1	n.n.
PFDeA	µg/kg	12	3,8	3,0	n.n.
PFUdA	µg/kg	637	547	404	122
PFDoA	µg/kg	40	19	12	2,4
Perfluoralkylsulfonsäuren PFAS					
PFBS	µg/kg	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFHxS	µg/kg	202	39	33	12
PFOS	µg/kg	3.401	527	496	91
PFDeS	µg/kg	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
PFOSA	µg/kg	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

3.2 Grundwasser

Die PFC-Konzentrationen im Abstrom des Feuerlöschübungsbeckens sind in Tabelle 3 dargestellt. Im unmittelbaren Abstrom des Feuerlöschübungsbeckens (GW5) wurde mit Ausnahme von PFDoA, PFDS und PFOSA das gesamte Spektrum der PFCs nachgewiesen. Die höchsten Konzentrationen wurden für PFNA (4,8 µg/l), PFHxS (2,4 µg/l) und PFOS (4,6 µg/l) gemessen. Die Summe PFOS + PFOA + PFHxS liegt bei 13 µg/l.

In der ca. 350 m im östlichen Abstrom des Feuerlöschübungsbeckens gelegenen Messstelle GW2 wurde ein ähnliches Spektrum an PFCs wie im unmittelbaren Abstrom gemessen, wobei die Konzentrationen um einen Faktor von ca. 2 bis 10 niedriger liegen.

Die PFC-Konzentration im Grundwasser nehmen mit zunehmenden Abstand der Messstellen zur Schadstoffquelle weiter deutlich ab. Im Brunnen der öffentlichen Wasserversorgung ca. 3.250 m im Abstrom wurden bisher keine PFCs nachgewiesen.

Tabelle 3: Übersicht **Analysenergebnisse PFCs** im direkten und weiteren Abstrom des Feuerlöschübungsbeckens. . SW = vom LfU vorgeschlagener Schwellenwert. Probenentnahme am 25.11.2013 (GW 2, GW 3, GW 5) bzw. am 25.03.2014, Bestimmungsgrenze: 0,010 µg/l (GW 2, GW 3, GW 5) bzw. 0,001 µg/l (11b, 11d, UGW).

Messstelle	Einheit	GW 5	GW 2	11b	11d	UGW1	SW
Distanz zum Becken ca.	m	20	350	2.100	2.450	2.830	
Perfluorcarbonsäuren PFCA							
PFBA	µg/l	0,034	n.n.	0,001	0,002	0,001	7
PFPeA	µg/l	0,10	0,013	0,001	0,003	n.n.	3
PFHxA	µg/l	0,31	0,021	0,001	0,006	n.n.	1
PFHpA	µg/l	0,093	0,011	n.n.	0,002	n.n.	0,3
PFOA	µg/l	0,40	0,02	0,002	0,005	0,001	
PFNA	µg/l	4,8	0,057	0,002	0,06	0,001	0,3
PFDA	µg/l	0,018	n.n.	n.n.	0,001	n.n.	0,3
PFUnA	µg/l	0,099	0,019	0,001	0,04	n.n.	
Perfluoralkylsulfonsäuren (PFAS)							
PFBS	µg/l	0,058	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	3
PFHxS	µg/l	2,4	0,31	n.n.	0,001	n.n.	
PFOS	µg/l	4,6	0,75	0,002	0,03	0,001	0,23
PFDS	µg/l	n.n.	n.n.	0,003	0,05	0,005	
Summe PFOS + PFOA + PFHxS	µg/l	7,4	1,08	0,004	0,036	0,002	0,3

4 Diskussion

Aus der Nutzungsdauer und der PFC-Konzentrationen der verwendeten Löschschäume lässt sich Schadstoffpotential, die Emission sowie die Emissionsdauer abschätzen. Unter optimistischen Annahmen liegt das Schadstoffpotential bei ca. 50 kg, die Emission bei 650 mg/d (240 g/a) und die Emissionsdauer bei ca. 210 Jahren.

Das Transportverhalten der PFCs im Grundwasser lässt sich aus den K_{oc} -Werten, dem organischen Kohlenstoffgehalt des Aquifermaterials und den hydraulischen Rahmenbedingungen abschätzen. Die dimensionslosen Retardationsfaktoren sind in Tabelle 4 dargestellt. Sie liegen im humosen Oberboden zwischen 30 und 290, im Löss einen Faktor 2 niedriger (unter Annahme wassergesättigter Bedingungen). Im Aquifer liegen sie zwischen 1,3 und 6,7.

Tabelle 4: Übersicht der $\log K_{oc}$ -Werte ausgewählter PFCs und berechnete Verteilungskoeffizienten K_d und Retardationskoeffizienten R_d für Boden- und Aquifermaterialien des Standorts mit geschätzten Gehalten an organischem Kohlenstoff (f_{oc}). „dunkel“ = dunkle Kalke; „hell“ = „helle Kalke“.

	$\log K_{oc}$	K_{oc}	K_d		K_d		R_d		R_d	
			Oberboden	Löss	dunkel	hell	Oberboden	Löss	dunkel	hell
f_{oc}			0,04	0,02	0,0008	0,0004				
PFHxA	1,91	81,3	3,3	1,6	0,1	0,0	29	15	1,6	1,3
PFHpA	2,19	154,9	6,2	3,1	0,1	0,1	54	27	2,1	1,5
PFOA	2,11	128,8	5,2	2,6	0,1	0,1	45	23	1,9	1,4
PFDA	2,92	831,8	33,3	16,6	0,7	0,3	284	142	6,7	3,8
PFHxS	2,7	501,2	20,0	10,0	0,4	0,2	171	86	4,4	2,7
PFOS	2,68	478,6	19,1	9,6	0,4	0,2	164	82	4,3	2,6

5 Schlussfolgerung

Aufgrund der geringen Retardationsfaktoren sind relativ große Transportdistanzen der PFCs zu erwarten. Dies spiegelt sich in der Ausbildung von PFC-Fahnen im Grundwasser wider, die eine Länge mehrerer hundert Meter bis zu einigen Kilometern aufweisen. PFCs verhalten sich ähnlich wie die – bereits gut untersuchten - leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe (LHKW) und stellen daher eine ernstzunehmende Gefahr für das Grund- und Trinkwasser dar.

Aufgrund des vorhandenen Schadstoffpotentials und der gegebenen Emission ist eine relativ lange Emissionsdauer im Bereich mehrerer Zehner bis Hunderter Jahre zu erwarten.

Pump-and-Treat-Maßnahmen, die an PFC-Standorten bereits eingesetzt werden, können daher keine Sanierung, sondern lediglich eine Abstomsicherung darstellen. Sofern möglich sollte der PFC-kontaminierte Boden als räumlich relativ klar definierte Schadstoffquelle aus dem Untergrund möglichst quantitativ entfernt werden. Die PFC-Fahnen im Grundwasserabstrom sollten zur Gefahrenbeurteilung insbesondere im Zustrom von Wasserfassungen durch geeignete Maßnahme, wie z.B. Immissionspumpversuche untersucht werden. Ergänzend sollte die Fracht, die die Schadstoffquellen verlässt durch geeignete z.B. hydraulische Maßnahmen (Verringerung des Volumenstroms) minimiert werden.

6 Literatur

BAYERISCHES LANDESAMTES FÜR UMWELT (2013) „Leitlinien zur vorläufigen Bewertung von PFC-Verunreinigungen in Wasser und Boden“

CHRISTOPHER P. HIGGINS AND RICHARD G. LUTHY (2006), Sorption of Perfluorinated Surfactants on Sediments, Environ. Sci. Technol., 40 (23), pp 7251–7256

ERIKA F. HOUTZ, CHRISTOPHER P. HIGGINS, JENNIFER A. FIELD, AND DAVID L. SEDLAK (2013), Persistence of Perfluoroalkyl Acid Precursors in AFFF-Impacted Groundwater and Soil, Environ. Sci. Technol., 47 (15), pp 8187–8195

JENNIFER L. GUELFO AND CHRISTOPHER P. HIGGINS (2013), Subsurface Transport Potential of Perfluoroalkyl Acids at Aqueous Film-Forming Foam (AFFF)-Impacted Sites, Environ. Sci. Technol., 47 (9), pp 4164–4171

LANDESAMT FÜR NATUR, UMWELT UND VERBRAUCHERSCHUTZ NORDRHEIN-WESTFALEN - LANUV NRW – HRSG. (2011), Verbreitung von PFT in der Umwelt, Ursachen – Untersuchungsstrategie – Ergebnisse – Maßnahmen, LANUV-Fachbericht 34, Recklinghausen, 118 S.