

Forschungsvorhaben „Nachweis PFAS-Immo“

Entwicklung einer Vorgehensweise zum Nachweis der PFAS-Immobilisierung für konkrete, vorgegebene Immobilisierungsansätze

Schlussbericht

(Projektlaufzeit 01.05.2019 – 31.05.2022)

Thomas Bierbaum¹, Jürgen Braun¹, Claus Haslauer¹, Elisabeth Nissler¹, Norbert Klaas¹, Samuel Scherrer¹, Frank Thomas Lange², Michael Merklinger², Gudrun Nürnberg², Frank Sacher², Marco Scheurer², Heico Schell², Carolin Schweikart², Andreas Tiehm²

¹VEGAS, Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung, Universität Stuttgart

²DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW), Karlsruhe

Förderkennzeichen: L7519001 / L75 19002

Finanziert aus Landesmitteln, die der Landtag Baden-Württemberg beschlossen hat

Mai 2022

Inhaltsverzeichnis

1	ZIEL DES FORSCHUNGSVORHABENS	1
2	GRUNDLAGEN	3
2.1	Probennahme im Feld und Probenaufbereitung	3
2.2	Initiale Bodenbelastung	4
2.3	Rezepturen und Herstellung der Bodenmischungen	5
3	WESENTLICHE, IM FORSCHUNGSVORHABEN ERREICHTE ERGEBNISSE	7
3.1	Infinite Sink-Versuche	7
3.1.1	Versuchsdurchführung	7
3.1.2	Ergebnisse der Infinite-Sink-Versuche	7
3.2	Säulenversuche zur Ermittlung der Quellstärke	14
3.2.1	Versuchsdurchführung	14
3.2.2	Ergebnisse Säulenversuche	16
3.3	Säulenversuche zur Durchlässigkeitsbestimmung (Permeameterversuche)	25
3.4	Lysimeter-Versuche zur Ermittlung der Quellstärke	25
3.4.1	Versuchsdurchführung	25
3.4.2	Ergebnisse der Lysimeterversuche	27
3.5	Vergleich unterschiedlicher Skala / Versuchsmethoden	37
3.5.1	Vergleich von Infinite-Sink- und Säulenversuchen	37
3.5.2	Vergleich der Daten aus Säulen- und Lysimeterversuchen	42
3.6	Chemische Analytik	47
3.6.1	Übersicht zu den durchgeführten Analysen	47
3.6.2	Überprüfung der PFAS-Wiederfindung bei der Membran-Filtration wässriger Proben	47
3.6.3	Auswahl eines Adsorbens für das Infinite Sink-Verfahren anhand von PFAS-Wiederfindungen	51
3.6.4	Optimierung der PFAS-Extraktion der Kornkohle für das Infinite-Sink-Verfahren	54
3.6.5	EOF-Bestimmungen an methanolischen Infinite-Sink-Extrakten	59
3.7	Säulenversuche mit sterilisierten Säulen	60
3.7.1	Voruntersuchungen zur Eignung verschiedener Sterilisationsmethoden	60
3.7.2	Vergleich von sterilisierten und nicht sterilisierten Säulenversuchen	61
3.8	Mathematische Modellierung	67
3.8.1	Modellierungsansätze	67
3.8.2	Modellierungsergebnisse	69
3.9	Fazit	73
3.9.1	Generelle Erkenntnisse zur Elution von PFAS:	73
3.9.2	Vergleich IS / Säule	74
3.9.3	Vergleich Säulen/Lysimeter	75
3.9.4	Vergleich / Übertragung unterschiedlicher Versuche	75

3.9.5	Sterilitätsuntersuchungen	76
3.9.6	Modellierung	76
4	BEWERTUNG UND AUSBLICK	77
5	VERÖFFENTLICHUNGEN, WISSENSTRANSFER	79
5.1	Vorträge	79
5.2	Poster	80
5.3	Schriftliche Beiträge	80
6	ANHANG	81
7	LITERATURVERZEICHNIS	89

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Bodenprobennahme bei Hügelsheim, Landkreis Rastatt, (links) und Abtrennung von Grobpartikeln (rechts).	3
Abbildung 2: Korngrößenverteilung nach Siebanalyse des Hü60-Modellbodens.....	3
Abbildung 3: Feststoffgehalte von Verbindungen aus der Standardanalytik im Ausgangsmaterial N-1.4	
Abbildung 4: Feststoffgehalte von Vorläufersubstanzen im Ausgangsmaterial N-1.	4
Abbildung 5: Übersicht der untersuchten Bodenmischungen (R-1, R-2, R-3, R-4) mit Anwendungsmöglichkeiten.	5
Abbildung 6: Ausgangsmaterial N-1 und die behandelten Böden R-1, R-2, R-3 und die Betonmischung R-4 nach Aufbrechen.	5
Abbildung 7: Infinite-Sink-Test – Prinzipskizze (links) und Foto (rechts).	7
Abbildung 8: Summenkurven ausgewählter Verbindungen (PFBA, PFPeA, PFOA, PFDA, PFOS) sowie der Summe aller gemessenen Verbindungen ($\sum 27\text{PFAS}$) in einem IS-Versuch mit N-1.....	8
Abbildung 9: Summenkurven ($\sum 27\text{PFAS}$) der IS-Versuche mit den verschiedenen Bodenmaterialien: N-1 (blau, unbehandelter Boden), R-1 (orange), R-2 (grün), R-3 (rot) und R-4 (grau).	8
Abbildung 10: PFAS-Desorption ($\sum 27\text{PFAS}$ in $\mu\text{g}/(\text{kg N-1})$), bezogen auf die in der jeweiligen Mischung enthaltene N-1-Masse nach 14 Tagen und circa 100 Tagen IS-Versuch.	9
Abbildung 11: Relative PFAS-Desorption ($\sum 27\text{PFAS}$) (Bezug auf desorbierte Masse nach Ende des jeweiligen Versuchs (m_t)) in den Infinite-Sink-Versuchen. N-1 (blau); R-1 (orange); R-2 (grün); R-3 (rot); R-4 (grau).....	10
Abbildung 12: In IS-Versuchen erfasste Desorption der Einzelsubstanzen in R-1, R-2, R-3 (linke y-Achse) und R-4 (rechte y-Achse) relativ zur Desorption bei N-1 (nach ca. 100 Tagen). Anmerkung: Die Desorption wurde dabei auf den in der jeweiligen Mischung enthaltenen N-1-Gehalt berechnet ($\mu\text{g}/(\text{kg N-1})$).	11
Abbildung 13: Feststoffgehalte von Einzelverbindungen nach Versuchsende bei N-1 (Mittelwerte aus beiden IS-Versuchen mit N-1).....	12
Abbildung 14: Feststoffgehalte der perfluorierten (PFCA/PFSA) und weiteren gemessenen polyfluorierten Verbindungen vor und nach Versuchsende bei N-1.....	13
Abbildung 15: Differenz der Gehalte an gemessenen Vorläufersubstanzen im Boden N-1 vor und nach den IS-Versuchen. Positive Werte bedeuten einen Massenzugewinn im Versuch.....	13
Abbildung 16: Säulenversuchsstand mit darüber stehenden Eluatsammelbehältern (links) und Eluatproben aus verschiedenen Säulenversuchen (rechts).	15
Abbildung 17: Eluatkonzentrationen ($\sum 27\text{PFAS}$) in den gesättigten Säulenversuchen mit N-1 (blau, unbehandelter Boden), R-1 (orange), R-2 (grün), R-3 (rot) und R-4 (grau) mit dem Wasser-	

Feststoff-Verhältnis (WF) als Zeitachse. Die obere x-Achse gibt, basierend auf der Grundwasserneubildung, die projizierte Zeit im Feld.	17
Abbildung 18: Verlauf der Quotientensumme (QS) in den Säulenversuchen mit Materialien R-1 (orange) und R-2 (grün).	17
Abbildung 19: In den Säulenversuchen eluierte PFAS-Masse ($\sum 27\text{PFAS}$ in $\mu\text{g}/(\text{kg N-1})$) (Mittelwerte aus den Doppelansätzen) in Bezug auf die jeweils enthaltene N-1-Masse bei $\text{WF} = 40 \text{ L/kg}$. .	18
Abbildung 20: PFAS-Elution der Einzelsubstanzen relativ zur bei N-1 beobachteten Elution in den Säulenversuchen (bei $\text{WF} = 40 \text{ L/kg}$). Anmerkung: Die Desorption wurde dabei auf den in der jeweiligen Mischung enthaltenen N-1-Gehalt berechnet ($\mu\text{g}/(\text{kg N-1})$).	19
Abbildung 21: Molare Auswertung der Konzentrationsmessungen vor und nach TOP-Assay für ein Säulenversuch mit Material N-1 (N1_1).	20
Abbildung 22: Durchschnittlicher Zugewinn (nmol/L) durch den TOP-Assay in den jeweiligen Eluatproben der gesättigten Säulen.	20
Abbildung 23: durchschnittlicher Faktor F_{TOP} , mit dem der stoffmengenbezogene (relative) Zugewinn durch den TOP-Assay in Vergleich zu den in den nativen Proben gemessenen Gehalten angegeben werden kann (Säulenversuche). Anzahl der Säulenversuche je Material: N-1: 4, R-1: 2, R-2: 2, R-3: 2, R-4: 2; Anzahl der Eluatproben je Säulenversuch: 6-8.	21
Abbildung 24: Fluorgehalt ($\sum\text{PFAS}$: Fluoräquivalente aus den Einzelstoffanalysen; AOF: adsorbierbares organisch gebundenes Fluor) der Eluatproben in einem Säulenversuch mit N-1 (N1_1).	22
Abbildung 25: Fluorgehalt ($\sum\text{PFAS}$: Fluoräquivalente aus den Einzelstoffanalysen; AOF: adsorbierbares organisch gebundenes Fluor) der Eluatproben in einem Säulenversuch mit R-3 (R3_2).	22
Abbildung 26: Verlauf des pH-Wertes in den Säulenversuchen.	23
Abbildung 27: Feststoffgehalte vor und nach den Säulenversuchen mit N-1 aufgeteilt in Gehalte von weiteren gemessenen polyfluorierten Verbindungen und der Summe aus PFCA und PFSA)..	24
Abbildung 28: Differenz der Gehalte von gemessenen Vorläufersubstanzen im Boden N-1 vor und nach den Säulenversuchen (mit Angabe der Min- und Max-Werte). Positive Werte bedeuten einen Massenzugewinn im Versuch.	24
Abbildung 29: Durchflusszelle des Falling-Head-Permeameters mit Material R-3 (links) und gemessene k_f -Werte (rechts).	25
Abbildung 30: Lysimeter mit Material R-3 (links) und Lysimeterversuchsstand (rechts).	26
Abbildung 31: Eluatkonzentrationen von Einzelsubstanzen im N-1-Lysimeter mit dem Wasser-Feststoff-Verhältnis (WF) als Zeitachse.	27
Abbildung 32: Verlauf der Quotientensumme (QS) in den Lysimetern mit Materialien R-1 (orange), R-2 (grün) und R-3 (rot).	28
Abbildung 33: Eluatkonzentrationen ($\sum 27\text{PFAS}$) in den Lysimetern mit N-1 (blau, unbehandelter Boden), R-1 (orange), R-2 (grün) und R-3 (rot) mit dem Wasser-Feststoff-Verhältnis (WF) als Zeitachse. Die obere x-Achse gibt die Versuchszeit des N-1-Lysimeters an.	28

Abbildung 34: In den Lysimetern eluierte PFAS-Masse ($\sum 27$ PFAS in $\mu\text{g}/(\text{kg N-1})$) in Bezug auf die jeweils enthaltene N-1-Masse bei $\text{WF} \approx 2 \text{ L/kg}$	29
Abbildung 35: PFBA-Summenkurven in den Lysimeterversuchen.	30
Abbildung 36: PFAS-Elution der Einzelsubstanzen relativ zur bei N-1 beobachteten Elution in den Lysimetern (bei $\text{WF} \approx 2 \text{ L/kg}$).	31
Abbildung 37: Verlauf der elektrolytischen Leitfähigkeit in den Eluatproben der Lysimeter.	32
Abbildung 38: durchschnittlicher Zugewinn (nmol/L) durch den TOP-Assay in den jeweiligen Eluatproben der Lysimeter.	32
Abbildung 39: durchschnittlicher Faktor F_{TOP} (Gl. 1) in den Lysimeterversuchen.	33
Abbildung 40: AOF (rot) in Vergleich zu den Fluoräquivalenten aus den Einzelstoffen beim N-1-Lysimeter.	34
Abbildung 41: AOF (rot) in Vergleich zu den Fluoräquivalenten aus den Einzelstoffen beim R-2-Lysimeter.	34
Abbildung 42: Feststoffgehalte (PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFOS) im N-1-Lysimeter in verschiedenen Bodenschichten.	35
Abbildung 43: Feststoffgehalte vor und nach den Lysimeterversuchen mit N-1 aufgeteilt in Gehalte von weiteren gemessenen polyfluorierten Verbindungen und der Summe aus PFCA und PFSA).	36
Abbildung 44: Differenz der Feststoffgehalte von gemessenen Vorläufersubstanzen vor und nach den Lysimeterversuchen. Positive Werte bedeuten einen Massenzugewinn im Versuch.	36
Abbildung 45: Summenkurven ($\sum 27$ PFAS) aus Infinite-Sink-Versuchen (blau) und gesättigten Säulenversuchen (schwarz) mit unterschiedlichen Kontaktzeiten (in allen Versuchen Material N-1).	37
Abbildung 46: Zusammensetzung der PFAS-Elution (desorbierte Massen) bei Material N-1 im IS-Versuch (100 Tage) und im Säulenversuch ($\text{WF} = 40 \text{ L/kg}$).	38
Abbildung 47: Massenbilanzen beim IS-Versuch und Säulenversuch mit Material N-1.	39
Abbildung 48: Feststoffgehalte von Vorläufersubstanzen in N-1 nach IS-Versuchen und Säulenversuchen.	39
Abbildung 49: Summenkurven ($\sum 27$ PFAS) aus Infinite-Sink-Versuchen (durchgezogene Linien) und Versuchen mit gesättigten Säulen mit unterschiedlichen Kontaktzeiten (gepunktete Linien) mit R-1 (orange) und R-2 (grün).	40
Abbildung 50: Zusammensetzung der PFAS-Elution (desorbierte Massen) bei Material R-1 im IS-Versuch (100 Tage) und im Säulenversuch ($\text{WF} = 40 \text{ L/kg}$) (höhere Desorption langkettiger Verbindungen bei IS).	41
Abbildung 51: Transferfaktoren für Carbonsäuren bei R-1 und R-2 zur Übertragung der Versuchszeit im Infinite-Sink auf ein WF -Verhältnis.	42

Abbildung 52: Summenkurven ($\Sigma 27$ PFAS) aus Säulen- (gepunktete Linien) und Lysimeterversuchen (durchgezogene Linien) mit N-1 (blau, unbehandelter Boden), R-1 (orange), R-2 (grün) und R-3 (rot).....	43
Abbildung 53: PFDA-Eluatkonzentrationen in den Säulenversuchen (gepunktete Linien) und im Lysimeterversuch (durchgezogene Linie) für N-1.....	44
Abbildung 54: Vergleich der Elution relativ zum Feststoffgehalt im N-1-Ausgangsmaterial in Lysimeter und Säule (WF 4 L/kg).....	44
Abbildung 55: Elution im Lysimeterversuch mit N-1 relativ zur Elution in den Säulenversuchen (bei WF \approx 4 L/kg). Über 100 % bedeutet eine höhere eluierte Masse im Lysimeterversuch.	45
Abbildung 56: PFBA-Summenkurven aus Säulen- und Lysimeterversuchen mit R-1 (orange) und R-2 (grün).	46
Abbildung 57: Spritzenvorfilter CHROMAFIL® GF/RC, bestehend aus einem eingangsseitigen schwarzen Teil (Glasfaserfilter, Porenweite: 0,7 μ m) und einem darunter liegenden blauen Teil (Membranfilter aus regenerierter Cellulose, Porenweite: 0,45 μ m).....	48
Abbildung 58: Konzentrationen der dotierten PFCA (oben) und PFSA (unten) in den einzelnen Fraktionen des Filtrationsversuchs in Abhängigkeit von der PFAS-Kettenlänge; Sollkonzentration: jeweils 50 ng/L.	49
Abbildung 59: Konzentrationen der dotierten PFCA (oben) und PFSA (unten) in den einzelnen Fraktionen des Filtrationsversuchs in Abhängigkeit vom durchgesetzten Filtratvolumen; Sollkonzentration: jeweils 50 ng/L.	50
Abbildung 60: Massenbilanz der dotierten PFAS über alle 10 Fraktionen beim Filtrationsversuch in Abhängigkeit von der PFAS-Kettenlänge; Sollwert der Gesamtmasse: jeweils 5 μ g.....	50
Abbildung 61: Zur Beladung der Adsorbentien wurden in 15 mL-Zentrifugenröhrchen aus PP, jeweils 1 g Ionenaustauscher oder 1 g Kornaktivkohle mit 10 mL PFAS-Lösung (10 μ g abs. je Substanz) durch Schütteln für 4 h beladen.	52
Abbildung 62: Elution des beladenen Adsorbens, hier am Beispiel der Aktivkohle gezeigt, in Leerkartuschen aus PE mit PE-Fritte; anschließend erfolgte die Elution mit alkalischem MeOH (0,1 % NH ₄ OH).....	53
Abbildung 63: Wiederfindung ausgewählter PFAS bei der Extraktion durch Elution von 1 g beladenem Ionenaustauscher (10 μ g/g je Verbindung) mit alkalischem Methanol (0,1 % NH ₄ OH).....	53
Abbildung 64: Wiederfindung ausgewählter PFAS bei der Extraktion durch Elution von 1 g beladener Aktivkohle (10 μ g/g je Verbindung) mit alkalischem Methanol (0,1 % NH ₄ OH).	54
Abbildung 65: Wiederfindung ausgewählter PFAS bei der Ultraschall-Extraktion von 1 g beladener Aktivkohle (10 μ g/g je Verbindung) mit alkalischem MeOH (0,1 % NH ₄ OH) ohne Trocknung (oben) und nach Trocknung (unten) der abfiltrierten Kohle vor der Extraktion.....	55
Abbildung 66: Wiederfindung ausgewählter PFAS bei der Heißextraktion von 1 g beladener Aktivkohle (10 μ g/g je Verbindung) mit alkalischem MeOH (0,1 % NH ₄ OH) ohne Trocknung (oben), nach Trocknung (unten) der abfiltrierten Kohle vor der Extraktion.	56

Abbildung 67: Wiederfindung ausgewählter PFAS bei der Heißextraktion von 1 g beladener Aktivkohle (10 µg/g je Verbindung) mit alkalischem MeOH (0,1 % NH ₄ OH) ohne Trocknung der abfiltrierten Kohle vor der Extraktion nach Beladung mit dotierten Bodeneluat eines Bodens aus dem Raum Rastatt-Baden/Baden (oben) und eines Standardbodens (unten).	58
Abbildung 68: Vergleich von mittels PFAS-Analytik und EOF-Bestimmung ermittelte Fluormasse in den ausgewählten Heißextrakten der Infinite-Sink-Ansätze aus dem jeweils ersten Adsorptionsschritt.	59
Abbildung 69: Aktivitäten im Oxitop-Test mit Boden N-1 und Acetat als leicht abbaubarem Substrat. Die mit hB bezeichneten Böden wurden mit der höheren Bestrahlungsdosis von 43 kGy und die autoklavierten Böden 30 min bei 121 °C sterilisiert.	60
Abbildung 70: Konzentrationen im Feststoff und im Eluat von N-1 nach unterschiedlicher Behandlung (Gammastrahlung, Autoklavierung, Kontrolle).	61
Abbildung 71: Eluatkonzentrationen (∑27PFAS) aus den Säulenversuchen nach Sterilisierung (orange: autoklavierte Säulen; grün: bestrahlte Säulen) und den Kontrollsäulen (blau).	62
Abbildung 72: Summenkurven (∑27PFAS) aus den Säulenversuchen nach Sterilisierung (orange: autoklavierte Säulen; grün: bestrahlte Säulen) und den Kontrollsäulen (blau).	63
Abbildung 73: stoffmengenbezogene Zugewinn (∑27PFAS) durch den TOP-Assay in den Säulenversuchen nach Sterilisierung (N1_Ax (autoklavierte Säulen) und N1_Bx (bestrahlte Säulen)) und der Kontrolle (N1_Kx)).	63
Abbildung 74: Feststoffkonzentrationen nach Versuchsende (WF = 3 L/kg, 70 Tage).	64
Abbildung 75: Feststoffgehalte per- und polyfluorierter Verbindungen nach Versuchsende.	64
Abbildung 76: Gesamtzellzahlen (lebend) mit dem Flowzytometer vom Ablauf der bestrahlten (B1, B2), autoklavierten (A1, A2) und unbehandelten (K1, K2) Säulen.	65
Abbildung 77: Gesamtkeimzahlen vom Ablauf der autoklavierten (A1, A2), bestrahlten (B1, B2) und unbehandelten (K1, K2) Säulen.	65
Abbildung 78: links: Koloniezahlen auf Sabouraud-Agar (Schimmelpilze, Dermatophyten und Hefen) im Eluat der autoklavierten (A1, A2), bestrahlten (B1, B2) und unbehandelten (K1, K2) Säulen. Rechts: ATP-Konzentrationen im Eluat der autoklavierten (A1, A2), bestrahlten (B1, B2) und unbehandelten (K1, K2) Säulen (BG: 0,1 µg/L).	66
Abbildung 79: Berechnete Konzentrationszeitreihen mit unterschiedlichen Parametereinstellungen (equil. transport: Sorption in Gleichgewicht; two-site sorption: Aufteilung in Sorption in Gleichgewicht und zeitabhängige Sorption) am Beispiel von PFOS beim Säulenversuch N1_1 (durchgezogene Linie).	69
Abbildung 80: berechnete (gestrichelte Linien) und experimentell gemessene (durchgezogene Linien) Konzentrationszeitreihen für PFOS in Säulenversuchen mit N-1 mit unterschiedlichen Kontaktzeiten (N1_1: 11 h, N1_2: 18 h, N1_3: 48 h, N1_4: 5 h).	70
Abbildung 81: Verlauf der Festphasenkonzentrationen s _e und s _k in Simulationen von PFOS im Säulenversuch mit N-1. s ₀ gibt die gesamte im Versuchsverlauf detektierte Masse an.	71

Abbildung 82: Gemessene (rot) und simulierte (schwarze Linie) Eluatkonzentrationen von PFOS im N-1-Lysimeter.	72
Abbildung 83: Feststoffgehalte von Einzelverbindungen nach Ende der Säulenversuche bei N-1 (Mittelwerte).	81
Abbildung 84: Feststoffgehalte von Einzelverbindungen nach Ende des Lysimeterversuchs mit N-1.	81
Abbildung 85: Differenz der Feststoffgehalte von gemessenen Vorläufersubstanzen vor und nach den IS-Versuchen. Positive Werte bedeuten einen Massenzugewinn im Versuch.	82
Abbildung 86: Differenz der Feststoffgehalte von gemessenen Vorläufersubstanzen vor und nach den Säulenversuchen. Positive Werte bedeuten einen Massenzugewinn im Versuch.	82
Abbildung 87: Massenbilanzen beim IS-Versuch, Säulenversuch und Lysimeter mit Material N-1.	83
Abbildung 88: Feststoffgehalte von Vorläufersubstanzen in N-1 nach IS-Versuchen, Säulenversuchen und Lysimeter.	83
Abbildung 89: Substanzbezogene Elution (desorbierte PFAS-Massen) bei Material R-2 im IS-Versuch (100 Tage) und im Säulenversuch (WF = 40 L/kg).	84
Abbildung 90: Substanzbezogene Elution (desorbierte PFAS-Massen) bei Material R-3 im IS-Versuch (100 Tage) und im Säulenversuch (WF = 40 L/kg).	84
Abbildung 91: Substanzbezogene Elution (desorbierte PFAS-Massen) bei Material R-4 im IS-Versuch (100 Tage) und im Säulenversuch (WF = 40 L/kg).	84
Abbildung 92: Elution im Lysimeterversuch mit R-1, R-2 und R-3 relativ zur Elution in den Säulenversuchen (bei WF \approx 2 L/kg). Über 100 % bedeutet eine höhere eluierte Masse im Lysimeterversuch.	85
Abbildung 93: Vergleich der Elution relativ zum Feststoffgehalt in R-1 in Lysimeter und Säule (WF \approx 2 L/kg).	86
Abbildung 94: Vergleich der Elution relativ zum Feststoffgehalt in R-2 in Lysimeter und Säule (WF \approx 2 L/kg).	86
Abbildung 95: Vergleich der Elution relativ zum Feststoffgehalt in R-3 in Lysimeter und Säule (WF \approx 2 L/kg).	86
Abbildung 96: Summenkurven (kumulierte desorbierte Masse) von Einzelsubstanzen in einem IS-Versuch mit N-1.	87
Abbildung 97: PFAS-Konzentrationen im Eluat in einem Säulenversuch mit N-1 in Abhängigkeit vom Wasser-Feststoff-Verhältnis (WF).	87
Abbildung 98: PFAS-Konzentrationen im Eluat im R-1-Lysimeter in Abhängigkeit vom Wasser-Feststoff-Verhältnis (WF).	88
Abbildung 99: PFAS-Konzentrationen im Eluat im R-2-Lysimeter in Abhängigkeit vom Wasser-Feststoff-Verhältnis (WF).	88

Abbildung 100: PFAS-Konzentrationen im Eluat im R-3-Lysimeter in Abhängigkeit vom Wasser-
Feststoff-Verhältnis (WF)..... 88

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Rezepturen der in PFAS-Immo eingesetzten Modellböden. 6

Tabelle 2: In Infinite-Sink-Versuchen gemessene PFAS-Desorption ($\sum 27\text{PFAS}$) und berechnete
Reduktionsfaktoren der verschiedenen Materialien (nach 100 Tagen Versuchsdauer)..... 9

Tabelle 3: Gegenüberstellung der berechneten Bodenkonzentrationen und der gemessenen
Konzentrationen in der Wasserphase für PFOS in einem IS-Versuch mit N-1 (N-1_IS5). 14

Tabelle 4: Übersicht über die abgeschlossenen gesättigten Säulenversuche. 15

Tabelle 5: In den Säulenversuchen eluierte PFAS-Masse ($\sum 27\text{PFAS}$) und resultierende
Reduktionsfaktoren (bei $\text{WF} = 40 \text{ L/kg}$). 18

Tabelle 6: Lysimeterexperimente mit den jeweils eingebauten Trockenmassen (m_{Boden}), Porosität,
Versuchsdauer, durchschnittlichem Durchfluss (Q und q_v) und erreichten WF-Verhältnis (WF).
..... 26

Tabelle 7: In den Lysimetern eluierte PFAS-Masse ($\sum 27\text{PFAS}$) und resultierende Reduktionsfaktoren
(bei $\text{WF} \approx 2 \text{ L/kg}$). 29

Tabelle 8: Mittelwerte von pH- und Leitfähigkeitsmesswerten aus den Eluatproben der
Lysimeterversuche..... 31

Tabelle 9: Ergebnisse zur Prüfung auf Sterilität in den Vorlagebehältern bei Versuchsende..... 66

Tabelle 10: kalibrierte Parameterwerte für die Versuche mit N-1. 70

Tabelle 11: Parameterwerte für PFOA und PFOS in den Säulenversuchen mit den behandelten Böden.
..... 71

Tabelle 12: Qualitative Einschätzungen einzelner Fragestellungen und relevanter Prozesse für die
untersuchten experimentellen Methoden. 76

1 Ziel des Forschungsvorhabens

Die großflächigen PFAS-Belastungen landwirtschaftlicher Flächen im Raum Baden-Baden / Rastatt mit per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) haben einen direkten Einfluss auf verschiedenste Nutzer dieser Flächen sowie auf die Qualität des Grundwassers.

Direkt betroffen sind neben den Landwirten auch Städte und Gemeinden, die durch die Kontaminationen stadtplanerisch sehr eingeschränkt werden (eingeschränkte Ausweisung von Bauland) und deren Trinkwasserversorgung teilweise beeinträchtigt ist. Ebenso betroffen ist die Kiesindustrie, die zum Abbau von Kiesen und Sanden den Oberboden abtragen (und ggf. entsorgen) muss.

Ansätze zur Sanierung bzw. Umlagerung des belasteten Bodens haben sich auf Grund der chemischen Eigenschaften der PFAS sowie auf Grund der großflächigen Kontamination (>1200 ha) als ökonomisch nicht umsetzbar erwiesen. Daher wird vermehrt auf die Möglichkeit gesetzt, die PFAS in den Böden zu fixieren. Dies könnte direkt vor Ort in einem belasteten Boden („in-situ“) stattfinden. In einem solchen Verfahren würde ein entsprechendes Reagenz auf den Boden aufgebracht und die (ggf. leicht veränderten) Böden könnten wieder ihre ursprüngliche Funktion wahrnehmen, zum Beispiel als landwirtschaftliche Nutzfläche oder als Garten. Weiterhin könnte der Boden abgetragen und nach entsprechender Anreicherung mit Reagenzien und ggf. Stabilisatoren zum Bau von Erdbauwerken (z. B. Sicht- oder Lärmschutzwällen) verwendet werden. Falls der Boden größtenteils aus Sanden oder Kiesen besteht, ist auch eine Anwendung als Konstruktionsbeton denkbar. Entsprechend wurden neben dem unbehandelten Boden (N-1) vier verschiedene, auf N-1 basierende, Bodenmischungen untersucht. Bei R-1 und R-2 wurden aktivkohlebasierte Additive zur Immobilisierung der PFAS durch Erhöhung der Sorptionskapazität zugegeben. Bei R-3 wurden PFAS immobilisiert mit gleichzeitiger Reduzierung der Durchlässigkeit und bei R-4 sollten die PFAS durch Verwendung von N-1 als Zuschlagstoff in Konstruktionsbeton fixiert werden.

Behandelte und unbehandelte Bodenproben wurden in Experimenten auf drei verschiedenen Skalen (Batch-Versuche, Säulenversuche, Lysimeter) und unter verschiedenen Bedingungen (gesättigt, variabel gesättigt) untersucht. Im Verlauf der Experimente wurde die PFAS-Konzentration im Eluat über die Zeit gemessen und mathematisch modelliert. Die gemessenen und modellierten Konzentrationszeitreihen bildeten die Basis für eine in der Zukunft mögliche Abschätzung der Effektivität der Bodenbehandlungsmethoden.

Ziel dieses Forschungsvorhabens war es, ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zur experimentellen Überprüfung von Immobilisierungsmaßnahmen für PFAS zu entwickeln und bereitzustellen. Das Verfahren sollte, soweit möglich, auf bestehenden Methoden (DIN, CEN, ...) basieren, wobei die Herausforderungen insbesondere darin bestanden, diese an die speziellen Stoffeigenschaften der PFAS anzupassen und auch miteinander zu kombinieren.

Der Vergleich der experimentellen Methoden war bei der Entwicklung einer Vorgehensweise ein zentraler Bestandteil dieses Forschungsvorhabens. Abweichende Elutionsdaten aus den verschiedenen Testverfahren können auf Einflüsse aus unterschiedlichen Prozessen hindeuten. Dazu gehören Sorpti-

ons- und Transportprozesse der Einzelverbindungen, abiotische Transformationen, Biotransformationen durch mikrobielle Aktivität, Interaktionen an Luft-Wasser-Grenzflächen und andere. Zusätzlich diente der Skalenvergleich dazu, die Anwendbarkeit der Einzelverfahren mit Einsatzmöglichkeiten und Limitierungen zu bewerten.

Die Entwicklung von Methoden zur Immobilisierung war nicht Ziel des Vorhabens. Dennoch können die im Rahmen der Methodenentwicklung eingesetzten Verfahrenskombinationen bewertet werden.

Um eine direkte Umsetzung in die Praxis und Akzeptanz des Verfahrens sicherzustellen,

1. wurde das Vorhaben durch einen Begleitkreis beraten, in dem neben Vertretern der Behörden (RPKA, LUBW, UM) auch betroffene Städte und die Kiesindustrie vertreten waren,
2. wurde den Betroffenen die Möglichkeit gegeben, Immobilisierungsmethoden vorzuschlagen, anhand derer die Nachweisverfahren zu entwickeln waren;
3. wurden die Behörden in die Auswahl der Standorte/ Modellböden eingebunden.

2 Grundlagen

2.1 Probennahme im Feld und Probenaufbereitung

Für das Forschungsvorhaben wurde im Vorfeld eine mit PFAS belastete Fläche im Raum Baden-Baden/Rastatt gesucht, bei der das Bodenmaterial einen vergleichsweise hohen PFAS-Gehalt (um den Grad der Reduktion möglichst deutlich darstellen zu können) und ein relativ breites Spektrum an Einzelsubstanzen (kurzkettige/langkettige Verbindungen) hat. In Abstimmung mit dem RPKA-Begleitkreis wurde die Fläche Hü60 bei Hügelsheim, Landkreis Rastatt, ausgewählt. Nach Beseitigung des Bewuchses wurden im Juli 2019 ca. 5 Tonnen Bodenmaterial bis in eine Tiefe von 40 - 50 cm entnommen (Abbildung 1). Das trockene Material wurde im Mischfahrzeug homogenisiert und in Bigbags verfüllt. Von der Bodenprobe wurden die Grobpartikel (> 2mm) abgetrennt. Dabei handelte es sich weitgehend um organisches Wurzelmaterial und Steine (Massenanteil \approx 7%). Dieses Vorgehen war notwendig, um Randeffekte in den Säulenversuchen zu vermeiden. Die Siebanalyse (Abbildung 2) für die homogenisierte Bodenprobe ergab einen d_{50} von 0,3 mm (sandiger Boden mit geringem schluffigem Anteil).



Abbildung 1: Bodenprobennahme bei Hügelsheim, Landkreis Rastatt, (links) und Abtrennung von Grobpartikeln (rechts).

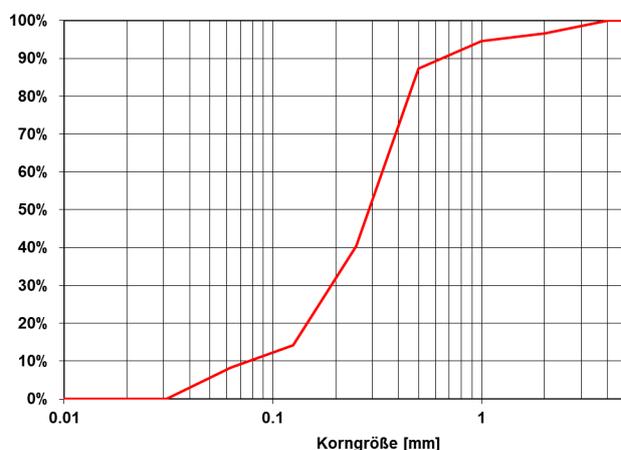


Abbildung 2: Korngößenverteilung nach Siebanalyse des Hü60-Modellbodens.

2.2 Initiale Bodenbelastung

Die Feststoffgehalte des Ausgangsmaterials („N-1“) sind in Abbildung 3 (relevante Verbindungen aus der erweiterten Standardanalytik, die 27 Verbindungen umfasst) und Abbildung 4 (zusätzliche Messung von Vorläuferverbindungen) als Mittelwerte aus mehreren im Projektzeitraum erfolgten Analysen dargestellt. In der Bodenprobe werden sowohl kurzkettige als auch langkettige Carbonsäuren gemessen, wobei die Gehalte der langkettigen Verbindungen deutlich höher sind. Bei den perfluorierten Verbindungen sind die Konzentrationen von PFDA und PFOS mit ca. 200 µg/kg am höchsten. Der Gehalt an Vorläufersubstanzen (PAPs, SAmPAPs) ist hoch: der Anteil der gemessenen Vorläufersubstanzen am organisch gebundenen Fluor (berechnet aus der Summe der Fluorgehalte der gemessenen PFAS) beträgt über 50 M-%. Der extrahierbare organisch gebundene Fluorgehalt (EOF) liegt bei circa 1,4 mg/kg. Der Gehalt an nicht messbaren oder nicht extrahierbaren PFAS ist jedoch unklar.

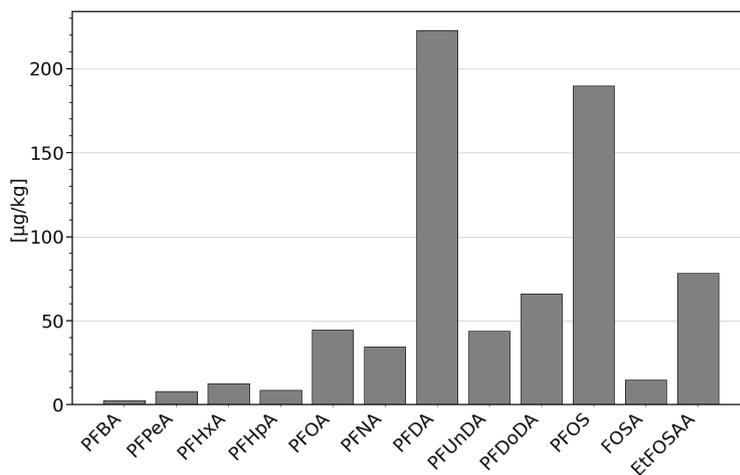


Abbildung 3: Feststoffgehalte von Verbindungen aus der Standardanalytik im Ausgangsmaterial N-1.

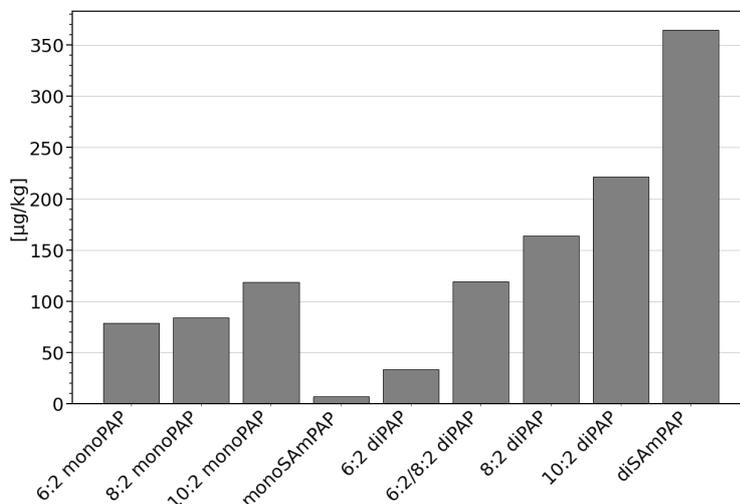


Abbildung 4: Feststoffgehalte von Vorläufersubstanzen im Ausgangsmaterial N-1.

2.3 Rezepturen und Herstellung der Bodenmischungen

Wie in Kapitel 1, Ziel des Forschungsvorhabens, kurz angesprochen wurden neben dem unbehandelten Boden (N-1) vier verschiedene, auf N-1 basierende, Bodenmischungen untersucht (Abbildung 5). Bei R-1 und R-2 wurden aktivkohlebasierte Additive zur Immobilisierung der PFAS durch Erhöhung der Sorptionskapazität zugegeben. Mit R-3 wurde ein Flüssigboden hergestellt (Reduzierung der hydraulischen Durchlässigkeit) und bei R-4 sollten die PFAS durch Verwendung von N-1 als Zuschlagstoff in Konstruktionsbeton fixiert werden.

	Ausgangsmaterial: PFAS-belasteter Oberboden (N-1)
	Bodenverbesserung in-situ zur Vermeidung des Schadstoffaustrags → R-1 (Aktivkohle), Immobilisierung → R-2 (Aktivkohlepräparat), Immobilisierung
	Bodenverbesserung on-site zur Vermeidung des Schadstoffaustrags → R-1 (Aktivkohle), Immobilisierung → R-2 (Aktivkohlepräparat), Immobilisierung → R-3 (Zement, Bentonit), Reduzierung der Durchlässigkeit
	Verwendung des kontaminierten Oberbodens in Beton → R-4 (Zement und andere Betonzuschlagsstoffe), (permanente?) Fixierung der Schadstoffe

Abbildung 5: Übersicht der untersuchten Bodenmischungen (R-1, R-2, R-3, R-4) mit Anwendungsmöglichkeiten.

Die finalen Rezepturen der Modellmaterialien N-1, R-1, R-2, R-3 und R-4 sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Von den Mischungen R-1 bis R-3 wurden 200 - 250 kg von der Kiesindustrie in Baden-Baden in einem Zwangsmischer hergestellt und anschließend in feuchtem/nassem Zustand in Mörtelkübeln zu VEGAS transportiert. Vom Modellmaterial R-4 wurden 40 L hergestellt und in Würfelformen vergossen/eingebracht (Konsistenzklasse F3, Luftporenanteil 2,4%). Nach Aushärtung des Zements wurde das Material gemäß CEN/TC 351/WG 1 N 739 auf eine Sieblinie 0/10 mm gebrochen und nach Stuttgart transportiert. In Abbildung 6 sind die untersuchten Böden dargestellt (R-3 in Epoxidharzmantel fixiert für die Permeabilitätsbestimmung, R-4 nach Aufbrechen).



Abbildung 6: Ausgangsmaterial N-1 und die behandelten Böden R-1, R-2, R-3 und die Betonmischung R-4 nach Aufbrechen.

Tabelle 1: Rezepturen der in PFAS-Immo eingesetzten Modellböden.

Rezepturen Projekt PFAS-Immo		
Ausgangsmaterial / Nullprobe		
N-1	Nullprobe	
	PFAS-haltiger Oberboden O/2 mm Hügelsheim (Hü60)	
Oberbodengemische		
Rezeptur Nummer	Bezeichnung	Einwaage kg
R-1	Oberboden O/2 mm aus O/X abgesiebt	975
	Aktivkohle (Carbo Tech PAK C880 SR) - 2,5M-%	25
	Zugabewasser	100
R-2	Oberboden O/2 mm aus O/X abgesiebt	975
	RemBind 100 - 2,5M-%	25
	Zugabewasser	100
Flüssigboden- & Betonrezeptur		
Rezeptur Nummer	Bezeichnung	Einwaage kg
R-3 (Flüssigboden)	Oberboden O/2 mm aus O/X abgesiebt (1,75% Eigenfeuchte)	1580
	Aktivkohle /Carbo Tech PAK C 880 SR) 1 % der Trockenmasse des Oberbodens	16
	Zement CEM I 42,5 R	80
	Compound/Bentonit (IBECO SEAL 80)	20
	Zugabewasser	437
	Gesamtwassergehalt	464
R-4 (Beton)	Sorte 153402 (F3, 0/16, C30/37, XC4/XF1/XA1/XD1)	
	CEM II/B-S 42,5N	315
	SFA Flugasche	40
	BV MC 5100 Power Flow (0,7M-% v.Z.)	2.2
	Sand 0/2 (6 % Eigenfeuchte)	564
	Oberboden O/2 mm aus O/X abgesiebt (1,75% Eigenfeuchte)	141
	Körnung 2/8 (3 % Eigenfeuchte)	519
	Körnung 8/16 (2 % Eigenfeuchte)	642
Zugabewasser	107	

3 Wesentliche, im Forschungsvorhaben erreichte Ergebnisse

3.1 Infinite Sink-Versuche

3.1.1 Versuchsdurchführung

Die Infinite Sink-Versuche (IS) wurden in Doppelansätzen für jedes Material durchgeführt. Beprobt wurde nach 1, 3, 7 und 14 Tagen, anschließend monatlich. Bei den Probenahmen wurde die Drahtgaze (Abbildung 7) mit der Aktivkohle aus dem System entnommen und durch eine Gaze mit frischer, unbeladener Kohle ersetzt. Nach einer vierfachen Heißextraktion wurden die PFAS-Gehalte in den Kornkohle-Extrakten gemessen. An ausgewählten Kohleextrakten wurde zusätzlich das extrahierbare organisch gebundene Fluor (EOF) mittels Combustion-Ion Chromatography (CIC) gemessen, um festzustellen, ob neben den gemessenen, bekannten PFAS signifikante Anteile unbekannter PFAS (z. B. Vorläufersubstanzen von Perfluoralkylsäuren) darin enthalten sind. Sowohl die wässrige Lösung als auch der Boden wurden im System belassen (Abbildung 7). Die Versuche wurden mindestens 100 Tage betrieben. In einem Versuch je Doppelansatz wurde, neben den Extrakten, auch die Wasserphase beprobt. Nach Versuchsende wurde der Feststoffgehalt im Boden bestimmt.

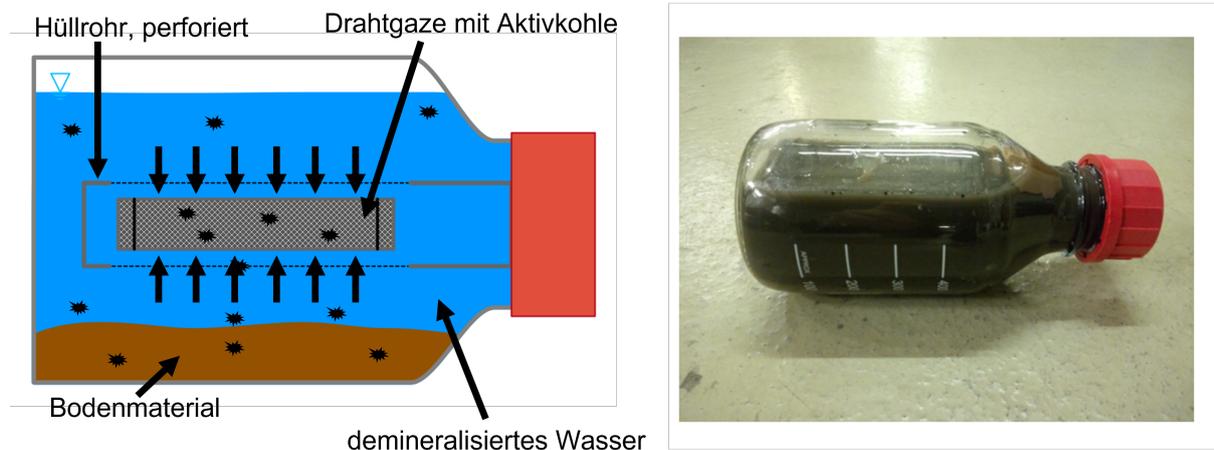


Abbildung 7: Infinite-Sink-Test – Prinzipskizze (links) und Foto (rechts).

3.1.2 Ergebnisse der Infinite-Sink-Versuche

Die PFAS-Gehalte der Kornkohle-Extrakte geben dabei die PFAS-Desorption aus dem untersuchten Material an. In Abbildung 8 sind für ausgewählte Einzelsubstanzen sowie für die Summe der 27 analysierten Verbindungen ($\Sigma 27$ PFAS) die resultierenden Summenkurven aus einem IS-Versuch mit unbehandeltem Standortboden N-1 (N1_IS6) über die Versuchszeit dargestellt. Für alle Einzelsubstanzen sind hier mit der Zeit abnehmende Desorptionsraten zu erkennen, wobei der Auslaugungsprozess bei Versuchsende (ca. 100 Tage) noch nicht vollständig abgeschlossen ist, aber die Unterschiede des unbehandelten Materials zu den behandelten Materialien deutlich zu Tage treten (siehe Abbildung 9). Die unterschiedlich hohen Desorptionen der Einzelverbindungen in Abbildung 8 ergeben sich aus den Bodengehalten vor Versuchsbeginn.

In der Summe aller gemessenen Verbindungen wurden bei N-1 nach 14 Tagen circa 75 % der bis Versuchsende desorbierten PFAS-Masse in den Kornkohle-Extrakten gemessen. Abhängig von der Fragestellung – beispielsweise die Desorption eines festgelegten prozentualen Anteils des Feststoffgehalts (gemessen nach methanolischer Extraktion) oder die Untersuchung der langfristigen Desorptionsrate – bieten sich unterschiedliche Versuchslaufzeiten an. Insbesondere zur Untersuchung der mit Immobilisierungsagentien behandelten Böden sind ausreichend lange Versuche nötig.

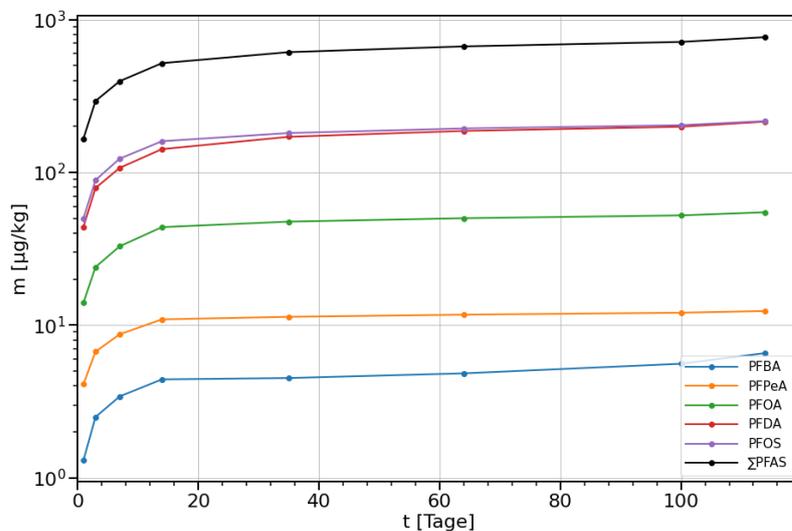


Abbildung 8: Summenkurven ausgewählter Verbindungen (PFBA, PFPeA, PFOA, PFDA, PFOS) sowie der Summe aller gemessenen Verbindungen ($\Sigma 27$ PFAS) in einem IS-Versuch mit N-1.

In den Summenkurven aus den IS-Versuchen mit behandelten Böden erkennt man im Vergleich zum Ausgangsmaterial (N-1) eine reduzierte PFAS-Desorption – am deutlichsten bei den Mischungen R-1 und R-2, bei denen unterschiedliche aktivkohlebasierte Sorptionsmaterialien zugesetzt waren (Abbildung 9).

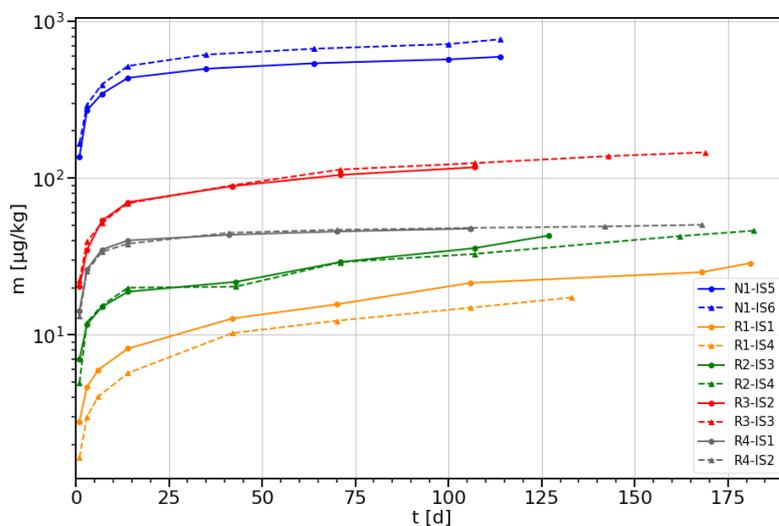


Abbildung 9: Summenkurven ($\Sigma 27$ PFAS) der IS-Versuche mit den verschiedenen Bodenmaterialien: N-1 (blau, unbehandelter Boden), R-1 (orange), R-2 (grün), R-3 (rot) und R-4 (grau).

Um die Immobilisierungswirksamkeit grundsätzlich zu bewerten, werden die desorbierten Massen ($\Sigma 27\text{PFAS}$) der einzelnen Mischungen verglichen. Dazu wird die PFAS-Desorption in Bezug auf die in der jeweiligen Mischung enthaltene N-1-Masse angegeben (nicht wie in Abbildung 9, wo die PFAS-Desorption in Bezug auf die Masse der jeweiligen Bodenmischung angegeben wird). Dieses Vorgehen ist vor allem für die Betonmischung R-4, in der nur circa 6,4 % belastetes N-1-Material enthalten ist, für die Vergleichbarkeit mit den anderen Materialien von Bedeutung. Im Säulendiagramm in Abbildung 10 sind die entsprechenden Werte nach 14 Tagen Laufzeit sowie nach Versuchsende (ca. 100 d) dargestellt. Auf Basis dieser gemessenen PFAS-Desorption lassen sich Reduktionsfaktoren berechnen, die ein Maß für die Immobilisierungseffektivität der Bodenmischungen sind. In Tabelle 2 sind die Werte zusammengefasst. So ist zum Beispiel die PFAS-Desorption in der Mischung R-1 nach 100 Tagen 37-fach niedriger als beim Ausgangsmaterial N-1 (entspricht einer Reduktion der PFAS-Desorption von 97,3 %).

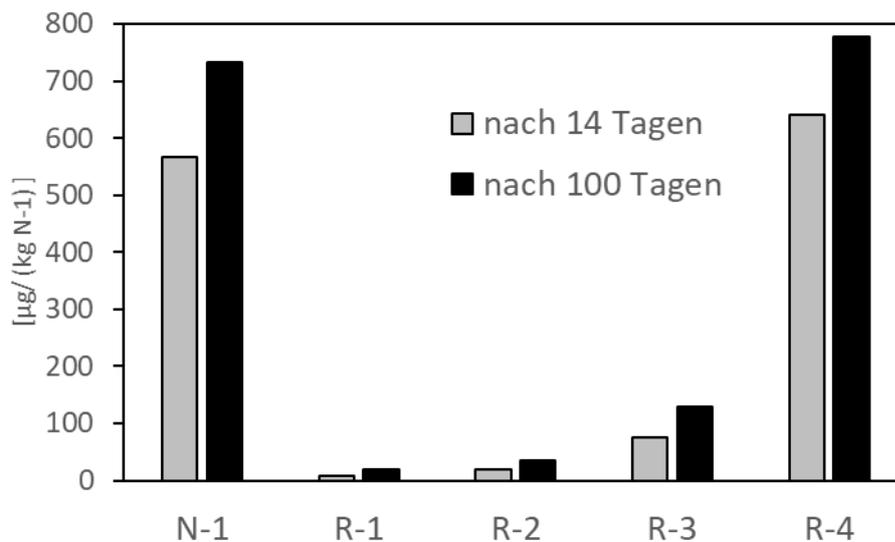


Abbildung 10: PFAS-Desorption ($\Sigma 27\text{PFAS}$ in $\mu\text{g}/(\text{kg N-1})$), bezogen auf die in der jeweiligen Mischung enthaltene N-1-Masse nach 14 Tagen und circa 100 Tagen IS-Versuch.

Tabelle 2: In Infinite-Sink-Versuchen gemessene PFAS-Desorption ($\Sigma 27\text{PFAS}$) und berechnete Reduktionsfaktoren der verschiedenen Materialien (nach 100 Tagen Versuchsdauer).

	N-1	R-1	R-2	R-3	R-4
Desorbierte PFAS-Masse [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	733	19	34	121	50
Desorbierte PFAS-Masse [$\mu\text{g}/(\text{kg N-1})$]	733	20	35	130	779
Reduktionsfaktor	-	37	18	5	0,94
Relative Reduktion der PFAS-Desorption	-	97,3 %	95,2 %	82,3 %	-6,3 %

In allen Materialien ist die Desorption zu Beginn der IS-Versuche (in den ersten 14 Tagen) im Vergleich zum weiteren Versuchsverlauf erhöht. Anschließend werden niedrigere Desorptionsraten beobachtet. In Abbildung 11 sind die relativen Summenkurven der einzelnen Versuche dargestellt: die kumulative desorbierte Masse (m) wird hier auf die im jeweiligen Versuch gesamte desorbierte Masse normiert

(m_t). Die Kurven der Materialien R-1 und R-2 sind deutlich flacher als die von N-1 und R-4. Damit ist die relative Desorption bei R-1 und R-2 im späten Verlauf der IS-Versuche höher als bei N-1 und R-4. Daher würden sich bei einer Bilanzierung zu einem früheren Versuchszeitpunkt höhere Reduktionsfaktoren ergeben.

In den Bodenmischungen werden also unterschiedliche Desorptionsverhalten beobachtet:

- N-1 (unbehandeltes Material):
nach 14 Tagen sind ca. 70% der gesamten desorbierten PFAS-Masse (nach ca. 100 Tagen) desorbiert.
- R-1, R-2 (beide aktivkohlebasierte Mischungen) und R-3 (Flüssigbodenmischung):
nach circa 14 Tagen Versuchsdauer sind 30 - 60 % der gesamten desorbierten Masse ausgewaschen, nach 75 Tagen ca. 70%. Anschließend stellt sich eine annähernd konstante PFAS-Freisetzung ein (mit unterschiedlichen Raten für die Einzelsubstanzen).
- Betonmischung R-4:
nach 14 Tagen sind circa 80 % der gesamten desorbierten Masse ausgewaschen (höherer Anteil als bei N-1), danach bleibt die Desorption auf einem gleichbleibend niedrigen Niveau (geringer als bei N-1). Das deutet auf einen raschen Auslaugungsprozess in dieser Mischung hin (mit Ausnahme der Vorläufersubstanzen, die generell in geringem Maße desorbieren). Dabei spielt wahrscheinlich das Aufbrechen des Betons (Mahlgrad) vor den Versuchen ebenfalls eine Rolle.

Die Desorption bei N-1 und R-4 verläuft somit rasch (starke Desorption zu Beginn, dann deutliches Abflachen der Kurve), die Kurven von R-1 und R-2 deuten hingegen – nach einer initial erhöhten Desorption - auf eine fortlaufende annähernd konstante Desorption hin (Abbildung 9). Eine verzögerte, erhöhte Freisetzung wird in diesen Versuchsreihen nicht festgestellt.

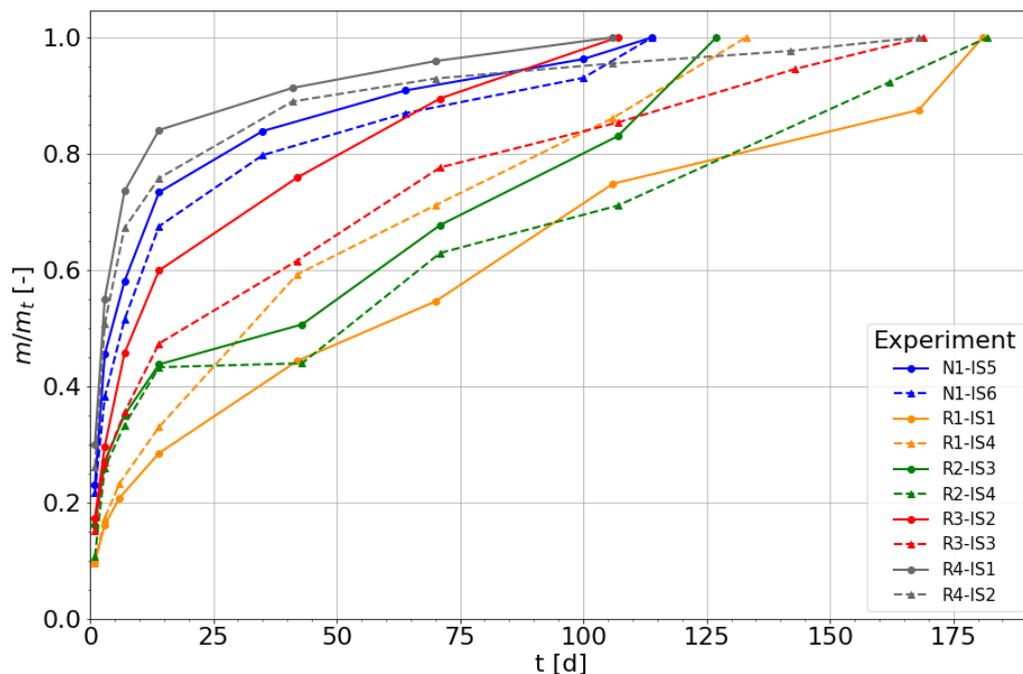


Abbildung 11: Relative PFAS-Desorption ($\sum 27$ PFAS) (Bezug auf desorbierte Masse nach Ende des jeweiligen Versuchs (m_t)) in den Infinite-Sink-Versuchen. N-1 (blau); R-1 (orange); R-2 (grün); R-3 (rot); R-4 (grau).

Um die Immobilisierungswirksamkeit für die individuellen PFAS zu betrachten, wird ihre Desorption in behandelten Böden mit der gemessenen Desorption vom Ausgangsmaterial verglichen (Abbildung 12). Hier wird grundsätzlich eine Abhängigkeit von der PFAS-Kettenlänge festgestellt: kurzkettige Substanzen (PFBA, PFPeA) werden weniger effektiv immobilisiert als langkettige Substanzen (PFDA, PFOS). Dieser Zusammenhang gilt jedoch nur für die Carbonsäuren mit einer Kohlenstoffkette bis C10. Für PFUnDA und PFDODA nimmt die Immobilisierungseffektivität wieder mit der Kettenlänge ab (Abbildung 12). Hier könnten sowohl Verluste in den Versuchen mit N-1 als auch sterische Hinderungseffekte, die die Sorption an die Immobilisierungsagenzien beeinträchtigen (Sørmo, et al., 2021), eine Rolle spielen. Es sei jedoch auch angemerkt, dass der Wertebereich in den Proben der behandelten Böden für PFUnDA und PFDODA bei unter 100 ng (absolut) liegt, woraus sich eine größere Unsicherheit ableiten lässt. Sorengard et al. (2019) beschrieben bei Untersuchungen mit kolloidalen Aktivkohle ebenso eine geringere Immobilisierungswirkung für PFCAs mit Kettenlängen größer C7. Sie begründeten dies mit der hohen Sorption dieser Substanzen auch im unbehandelten Boden. Für die Carbonsäuren mit Kettenlängen C7 bis C11 ergibt sich die effektivste Sorptionswirkung. In den Versuchen mit R-4 werden vor allem für PFBA und PFOA deutlich höhere desorbierte Massen gemessen als entsprechend dem N-1-Gehalt in dieser Mischung zu erwarten wäre (Abbildung 12).

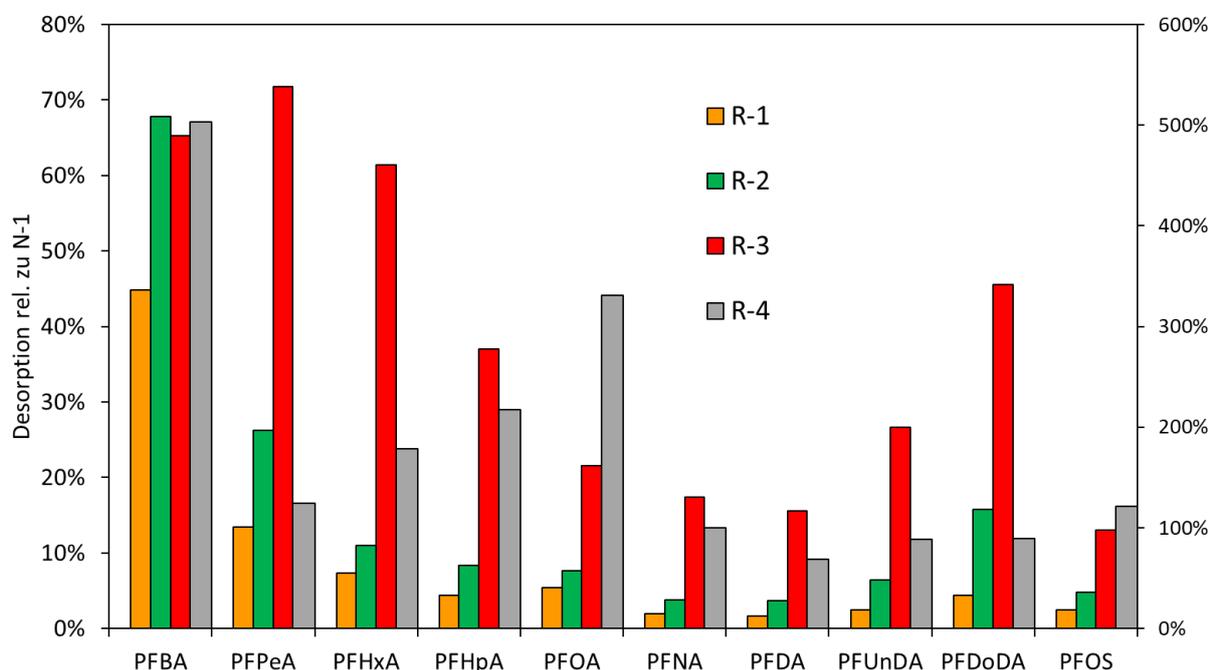


Abbildung 12: In IS-Versuchen erfasste Desorption der Einzelsubstanzen in R-1, R-2, R-3 (linke y-Achse) und R-4 (rechte y-Achse) relativ zur Desorption bei N-1 (nach ca. 100 Tagen). Anmerkung: Die Desorption wurde dabei auf den in der jeweiligen Mischung enthaltenen N-1-Gehalt berechnet ($\mu\text{g}/(\text{kg N-1})$).

Nach Versuchsende wurden die im Boden verbliebenen, extrahierbaren Feststoffgehalte bestimmt. Für die wichtigsten PFAS sind in Abbildung 13 die Mittelwerte der Gehalte der N-1-Bodenproben dargestellt. Die Gehalte der perfluorierten Substanzen bis zu einer Kettenlänge von C7 liegen nach Versuchsende unter der Bestimmungsgrenze von $1 \mu\text{g}/\text{kg}$. Langkettige Substanzen wie PFDA, PFUnDA und PFDODA werden in Gehalten von 10 bis $40 \mu\text{g}/\text{kg}$ gemessen. Das entspricht 10 % (PFDA) bis 50 % (PFDODA) der gemessenen Konzentration vor den Versuchen. Hier spiegelt sich somit die allgemeine

Beobachtung der langsameren Elution langkettiger Verbindungen wider. Zusätzlich wurden weitere polyfluorierte Verbindungen, sog. Vorläufersubstanzen von Perfluoralkylsäuren (PFAA) (FOSA, EtFOSAA, monoPAP, diPAP, SAmPAP, diSAmPAP und weitere), die nicht in den Eluatproben in messbaren Konzentrationen auftraten, gemessen. Die Gehalte im Feststoff vor und nach dem Versuch sind in der Summe ähnlich (Abbildung 14). Der hohe Gehalt an Vorläufersubstanzen nach Versuchsende wird auch im TOP-Assay bestätigt: bei N-1 wird ein Zugewinn von ungefähr 1 mg/kg F gemessen. Es kann davon ausgegangen werden, dass diese Verbindungen in den IS-Versuchen – trotz intensivem, kontinuierlichem Schütteln – größtenteils nicht desorbieren. Im Vergleich der Bodengehalte der individuellen Vorläufersubstanzen vor und nach den Versuchen wird jedoch ersichtlich, dass es im Versuchsverlauf im Ausgangsmaterial zu Konzentrationsveränderungen kommt: die Konzentrationen der monoPAP-Verbindungen sowie 10:2-diPAP sind nach den Versuchen deutlich höher, hingegen werden niedrigere diSAmPAP-Gehalte gemessen (Abbildung 15, siehe auch im Anhang Abbildung 85). Diese Verbindungen können in biotischen und abiotischen Vorgängen über Zwischenabbauprodukte zu Carbon- und Sulfonsäuren transformiert werden. Die Reaktionspfade können im Rahmen dieses Projektes nicht bestimmt werden. Bei den behandelten Böden ist die Feststoffanalyse von den Immobilisierungsagentien beeinflusst (verminderte Extraktionsausbeute). Es ergibt sich ein ähnliches Bild, jedoch mit höheren Restgehalten an Perfluoralkylsäuren (geringere Desorption im Versuch).

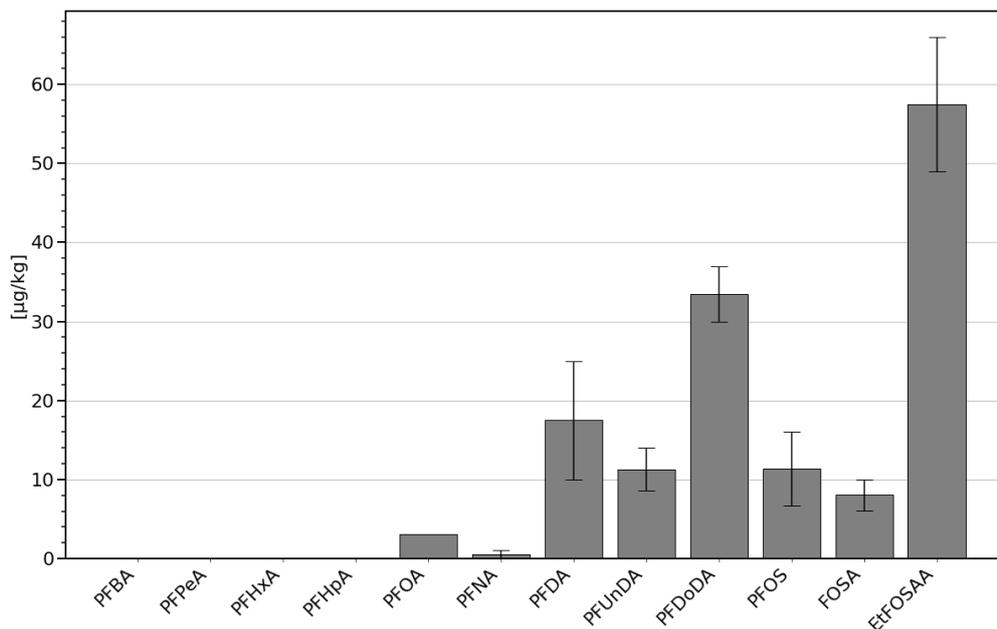


Abbildung 13: Feststoffgehalte von Einzelverbindungen nach Versuchsende bei N-1 (Mittelwerte aus beiden IS-Versuchen mit N-1).

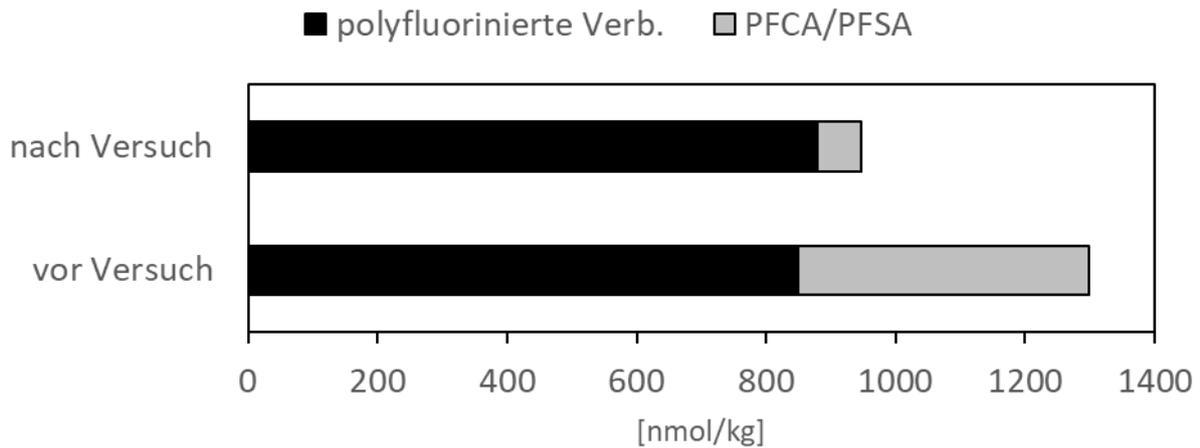


Abbildung 14: Feststoffgehalte der perfluorierten (PFCA/PFSA) und weiteren gemessenen polyfluorierten Verbindungen vor und nach Versuchsende bei N-1.

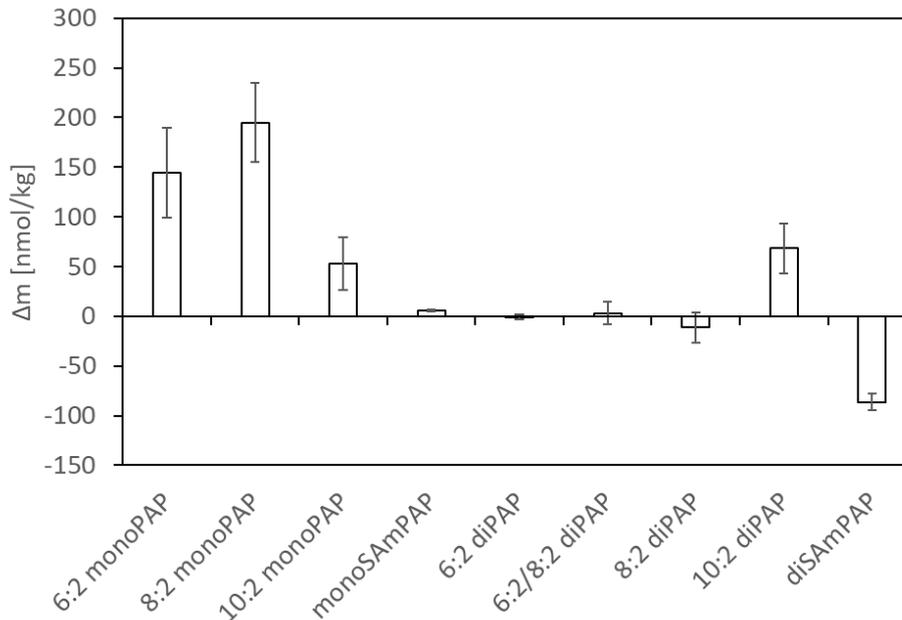


Abbildung 15: Differenz der Gehalte an gemessenen Vorläufersubstanzen im Boden N-1 vor und nach den IS-Versuchen. Positive Werte bedeuten einen Massenzugewinn im Versuch.

Bei den Infinite-Sink-Versuchen wird angenommen, dass die Adsorption der gelösten PFAS auf das Sorbens (Kornkohle) im Vergleich zur Desorption vom Bodenmaterial rasch erfolgt. Um die Konzentration in der Wasserphase zu bestimmen, wurden in einem Versuch je Doppelansatz wässrige Proben genommen. Die ersten drei Proben je Versuchsreihe wurden analysiert (Tag 1, 3 und 7). Dabei waren die Konzentrationen in der Wasserphase im Versuch mit dem Ausgangsmaterial N-1 höher als durch die IS-Methodik (Sorbens in Kontakt mit Wasserphase) erwartet. Beispielsweise wurden bei der Probenahme nach einem Tag ca. 15 µg/L PFOS gemessen. In Tabelle 3 werden die PFOS-Konzentration in der Wasserphase den zugehörigen Konzentrationen im Boden (berechnet über die Massenbilanz aus Fest-

stoffanalysen, der Gehalte in den Kornkohleextrakten und in der Wasserphase) gegenübergestellt. Dafür wurden Verteilungskoeffizienten (im Ungleichgewichtszustand) berechnet, die bei 5 bis 6 L/kg liegen. Diese Werte sind nahe an berichteten Verteilungskoeffizienten im Gleichgewichtszustand. Die Adsorption auf das Sorbens ist in den Versuchen mit N-1 folglich nicht erheblich schneller als die Desorption. Es ist somit wahrscheinlich, dass die Desorption bei N-1 durch die relativ hohen Konzentrationen in der Wasserphase nicht maximal ist. Bei den behandelten Böden hingegen werden viel geringere Konzentrationen in der Wasserphase gemessen: somit wird hier die möglichst hohe Desorption nicht beeinträchtigt.

Tabelle 3: Gegenüberstellung der berechneten Bodenkonzentrationen und der gemessenen Konzentrationen in der Wasserphase für PFOS in einem IS-Versuch mit N-1 (N-1_IS5).

Probennahmetag	Boden (berechnet) [µg/kg]	Wasserphase (gemessen) [µg/L]	Berechneter „Verteilungskoeffizient“ [L/kg] *)
1	75	15	5,0
3	43	7,0	6,1
7	22	4,5	4,9

*) Der Verteilungskoeffizient gibt hier keine Verteilung im Gleichgewichtszustand an (Ungleichgewicht durch Sorbens), sondern die Verteilung zum Zeitpunkt der Probennahme.

Für ausgewählte Kornkohleextrakte wurde zusätzlich der TOP-Assay durchgeführt. In keiner Probe aus Versuchen mit allen Materialien konnten dadurch Mehrbefunde festgestellt werden. Da in den Säulen- und Lysimeterversuchen kleine Zugewinne in der Einzelstoffanalyse durch den TOP-Assay verzeichnet wurden, könnte diese Untersuchung in den IS-Versuchen durch eine unvollständige Kornkohle-Extraktion (der Vorläufersubstanzen) und/oder durch eine frühere Umwandlung durch die Heißextraktion beeinflusst werden. Eine erhebliche Desorption der gemessenen polyfluorierten Verbindungen wurde indes erwartungsgemäß nicht festgestellt. Für die gleichen Proben wurde nach Probenaufbereitung des methanolischen Extrakts ebenfalls das extrahierbare organisch gebundene Fluor (EOF) bestimmt. Der EOF-Wert liegt dabei in allen Proben leicht unter dem Fluorgehalt, der sich aus der Einzelstoffanalyse ergibt (N-1: 7,7 µg F („EOF“) in Vergleich zu 8,9 µg F (Einzelstoffanalyse)). Der geringere Wert für den EOF kann damit erklärt werden, dass die Konzentrationen der Einzelstoffe bei der HPLC-MS/MS-Analyse mittels isopenmarkierter Standards auf 100 % korrigiert werden, während bei den EOF-Messungen eine solche Korrektur nicht möglich ist und damit die Fluor-Beiträge der einzelnen PFAS ohne Wiederfindungskorrektur eingehen.

3.2 Säulenversuche zur Ermittlung der Quellstärke

3.2.1 Versuchsdurchführung

Die Ermittlung der Quellstärke wurde basierend auf dem Perkolationsversuch nach DIN 19528 (DIN 19528, 2009) durchgeführt. Dazu wurde in Glassäulen (Innendurchmesser = 9 cm, Länge = 55 cm) eine Bodenschicht von circa 40 cm unter gesättigten Bedingungen eingebaut. Oben und unten wurde der Boden durch eine Filterschicht aus Quarzsand (Dorsilit 7) stabilisiert. Demineralisiertes, entgastes

Wasser wurde von unten in die Säule eingeleitet und das Eluat in einem Auffanggefäß gesammelt (Abbildung 16). In regelmäßigen, mit dem Projektpartner TZW abgestimmten Zeitabständen, wurden daraus Mischproben entnommen und zur Analyse nach Karlsruhe versandt. In Tabelle 4 sind neben den eingefüllten Trockenmassen die Versuchsdauer, die erreichten WF-Verhältnisse sowie die eingestellten Kontaktzeiten in den verschiedenen abgeschlossenen Versuchen dargestellt.

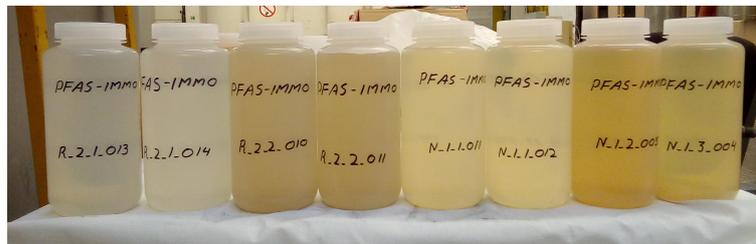


Abbildung 16: Säulenversuchsstand mit darüberstehenden Eluatsammelbehältern (links) und Eluatproben aus verschiedenen Säulenversuchen (rechts).

Tabelle 4: Übersicht über die abgeschlossenen gesättigten Säulenversuche.

Versuch	Material	m_{Boden} [kg]	q_b [kg/L]	Porosität	Dauer [d]	WF [L/kg]	Kontaktzeit [h]
N-1_1	N-1	4,0	1,58	0,34	142	71	11
N-1_2	N-1	4,0	1,55	0,38	160	50	18
N-1_3	N-1	3,7	1,44	0,39	147	23	48
N-1_4	N-1	3,9	1,55	0,42	13	11	5
R-2_1	R-2	3,7	1,51	0,43	157	87	11
R-2_2	R-2	3,7	1,48	0,44	151	75	11
R-1_1	R-1	3,7	1,51	0,43	30	15	11
R-1_2	R-1	3,6	1,61	0,39	101	46	11
R-1_3	R-1	3,7	1,50	0,44	98	38	11
R-3_1	R-3	3,5	1,45	0,45	108	53	11
R-3_2	R-3	3,5	1,45	0,45	107	52	11
R-4_1	R-4	3,5	1,59	0,40	107	56	11
R-4_2	R-4	4,0	1,61	0,39	94	40	11

3.2.2 Ergebnisse Säulenversuche

Abbildung 17 zeigt die Eluatkonzentrationen ($\sum 27$ PFAS) der Säulenversuche logarithmisch aufgetragen über das Wasser-Feststoff-Verhältnis (WF; als „Zeitachse“). Basierend auf dem WF können mit Einschränkungen – Transformation von Vorläufersubstanzen werden nicht wie im Feld abgebildet – Echtzeit-Vorhersagen gemacht werden (siehe obere X-Achse). Die Summenkonzentration (aus den Konzentrationen von 27 analysierten Einzelverbindungen) sind wie erwartet beim unbehandelten Ausgangsmaterial N-1 am höchsten: Zu Versuchsbeginn werden Konzentrationen von ca. 100 µg/L gemessen, gegen Versuchsende (WF > 40 L/kg) wird noch 1 µg/L im Eluat gemessen. Es wird also ein langer Auslaugungsprozess beobachtet, vermutlich überlagert durch Nachlieferung aus dem Abbau von Vorläufersubstanzen. Die Quotientensumme (QS) ist definiert als die Summe der Quotienten der Konzentrationen sieben gesundheitlich bewerteter PFAS (PFBA, PFHxA, PFOA, PFNA, PFBS, PFHxS und PFOS) und ihrem jeweiligen Geringfügigkeitsschwellenwert (identisch mit den humantoxikologisch abgeleiteten Leitwerten für Trinkwasser) (Ministerium für Umwelt, 2018). Überschreitet die QS den Wert von 1 (QS>1) gilt die gesundheitliche Unbedenklichkeit nicht mehr als gegeben. Die QS ist in den N-1-Eluaten auch bei WF > 40 L/kg – dies entspricht im Feld ungefähr 75 Jahren – immer noch größer als 1. Dies liegt hauptsächlich an der Elution von PFOA und PFOS (jeweils 50 - 200 ng/L).

In den Versuchen mit behandelten Böden wird – wie auch in den anderen Auslaugverfahren – eine deutliche Reduktion der PFAS-Elution festgestellt: die Konzentrationen bei R-1 und R-2 liegen zu Versuchsbeginn um Faktoren von 100 bis 1000 niedriger als bei N-1. Mittel- bis langfristig (WF > 30 L/kg) stellen sich bei den Säulen mit behandelten Böden Konzentrationen von circa 10 % der bei den N-1 Säulen gemessenen Konzentrationen ein. Bei R-1 und R-2 wird zwar eine verzögerte PFBA-Elution (bei WF > 20 L/kg) gemessen, jedoch mit geringen Konzentrationen bis maximal 100 ng/L. Diese Beobachtung wird in Kapitel 3.5 in einem Vergleich zu den Lysimeterversuchen detailliert behandelt. Weitere Hinweise, die die Langzeitstabilität der Immobilisierungsansätze R-1 und R-2 einschränken könnte, wurden in den gesättigten Säulenversuchen nicht beobachtet. Die Quotientensumme ist in den Eluaten des Materials R-1 stets unter 1, beim Material R-2 ab einem WF-Verhältnis von circa 15 L/kg (Abbildung 18). In den Eluaten von R-3 liegt die QS stets über 1.

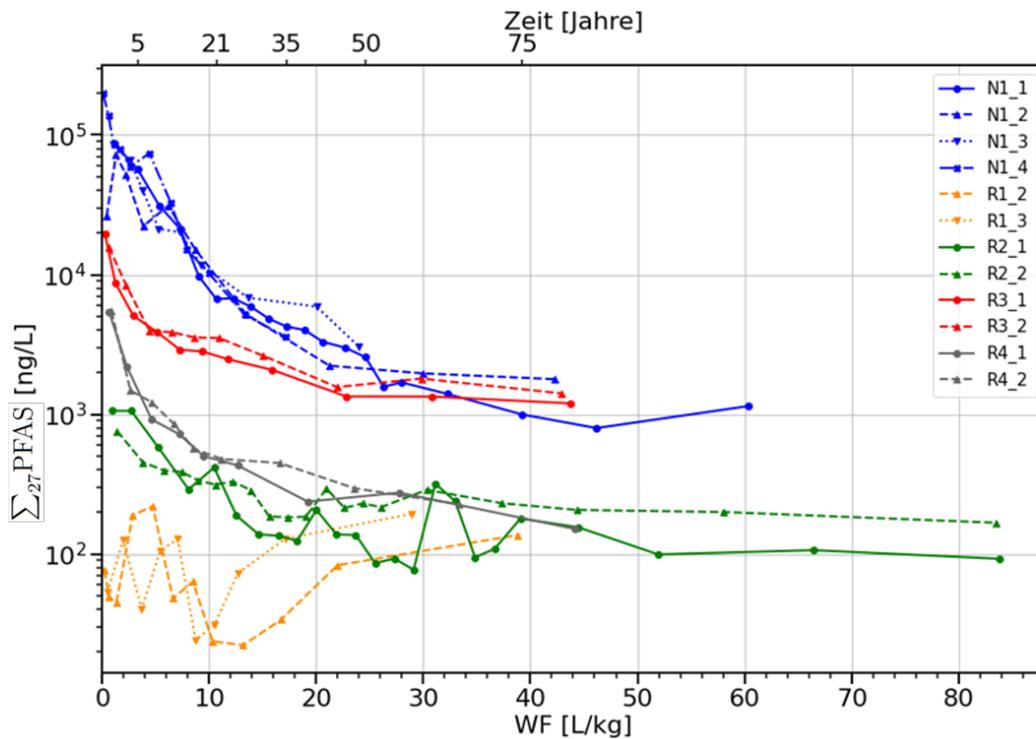


Abbildung 17: Eluatkonzentrationen (Σ_{27} PFAS) in den gesättigten Säulenversuchen mit N-1 (blau, unbehandelter Boden), R-1 (orange), R-2 (grün), R-3 (rot) und R-4 (grau) mit dem Wasser-Feststoff-Verhältnis (WF) als Zeitachse. Die obere x-Achse gibt, basierend auf der Grundwasserneubildung, die projizierte Zeit im Feld.

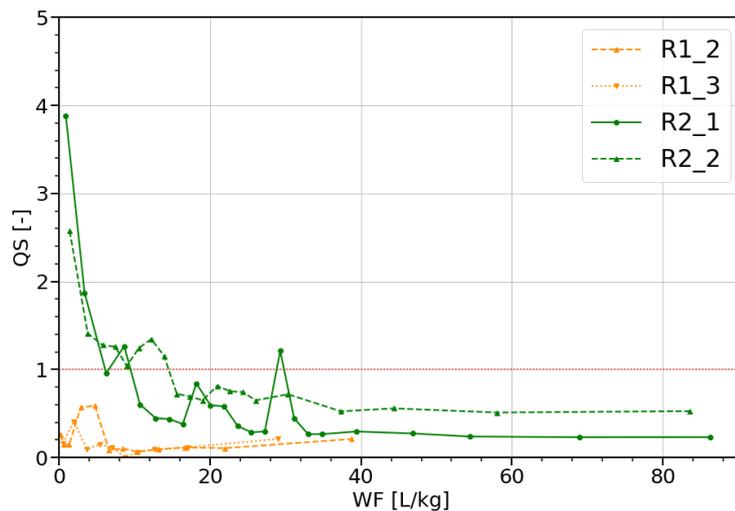


Abbildung 18: Verlauf der Quotientensumme (QS) in den Säulenversuchen mit Materialien R-1 (orange) und R-2 (grün).

Ein reduzierter PFAS-Austrag (Σ_{27} PFAS) wird auch beim *Flüssigboden* R-3 festgestellt. Der Sorptions-effekt in dieser Mischung ist jedoch geringer als bei den aktivkohlehaltigen Bodenmischungen R-1 und R-2. Das Aktivkohlepulver in der R-3 Mischung hat nur eine geringe Sorptionswirkung. Bei R-3 wird zwar die Elution von langkettigen Verbindungen reduziert, gleichzeitig wird aber eine erhöhte Elution von kurzkettigen Verbindungen (v.a. PFBA, PFPeA und PFHxA) festgestellt (siehe auch Abbildung 20).

Hervorgerufen durch stark alkalische Bedingungen (pH 11), können hier zwei Prozesse beteiligt sein: (a) eine erhöhte Desorption von kurzkettigen Verbindungen durch veränderte Oberflächenladungen auf Bodenpartikeln (Bolan, Naidu, & Tillman, 1999; Campos Pereira, Ullberg, Kleja, Gustafsson, & Ahrens, 2018) und (b) abiotische Transformationsreaktionen (oder in Kombination abiotisch/biotisch) von polyfluorierten Verbindungen.

In Abbildung 17 verlaufen auch die Eluatkonzentrationen aus der *Betonmischung R-4* deutlich unter denen des Ausgangsmaterials. Bei dieser Reduktion muss allerdings berücksichtigt werden, dass der Gehalt von belastetem Material in R-4 nur 6,5 % beträgt. Die PFAS-Elution in Bezug auf die enthaltene N-1-Masse und die Immobilisierungswirksamkeit wird in Tabelle 5 angegeben. Wie in R-3 wird auch in R-4 eine erhöhte Elution der kurzkettigen PFAS registriert. In R-4 (pH 12) ist diese Beobachtung noch ausgeprägter.

In Abbildung 19 sind die eluierten PFAS-Massen bis zu einem WF von circa 40 L/kg angegeben (Mittelwerte aus den Mehrfachansätzen). Wie bei den Infinite-Sink-Versuchen können auch in den gesättigten Säulenversuchen Reduktionsfaktoren berechnet werden (Tabelle 5). Dazu wird die eluierte PFAS-Masse in Bezug auf die in der jeweiligen Mischung enthaltenen N-1-Masse angegeben (Abbildung 19).

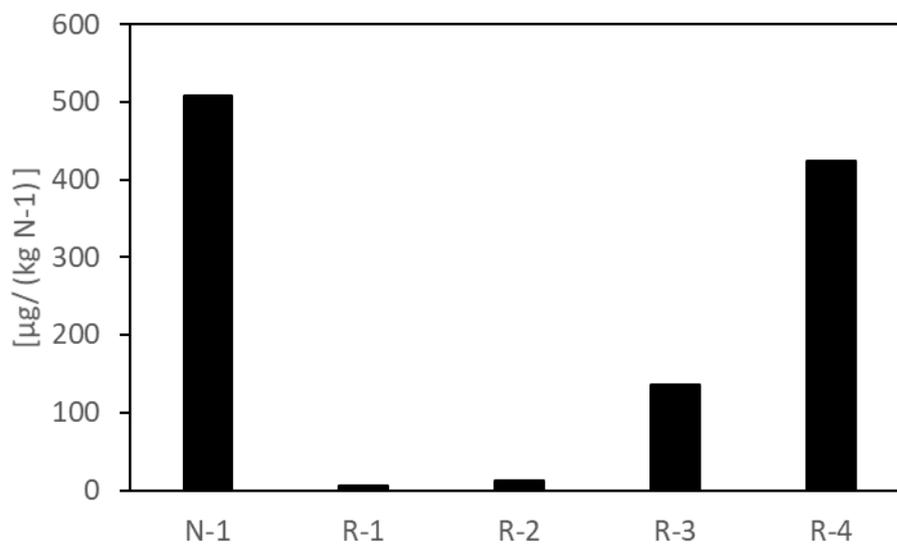


Abbildung 19: In den Säulenversuchen eluierte PFAS-Masse ($\Sigma 27\text{PFAS}$ in $\mu\text{g}/(\text{kg N-1})$) (Mittelwerte aus den Doppelansätzen) in Bezug auf die jeweils enthaltene N-1-Masse bei WF = 40 L/kg.

Tabelle 5: In den Säulenversuchen eluierte PFAS-Masse ($\Sigma 27\text{PFAS}$) und resultierende Reduktionsfaktoren (bei WF = 40 L/kg).

	N-1	R-1	R-2	R-3	R-4
Eluierte PFAS-Masse [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	509	5,4	12,8	126,5	27,1
Eluierte PFAS-Masse [$\mu\text{g}/(\text{kg N-1})$]	509	5,5	13,1	136,0	423,7
Reduktionsfaktor	-	92	39	3,7	1,2
Relative Reduktion der PFAS-Elution	-	99 %	97,4 %	73,3 %	16,8 %

Die Immobilisierungswirksamkeit in den behandelten Böden ist einzelstoffabhängig. Abbildung 20 zeigt die Elution von Einzelsubstanzen in Versuchen mit behandelten Böden in Relation zum Ausgangsmaterial N-1. Beispielsweise eluiert PFBA in R-1 zu circa 80 %, die Elution von PFOA wird jedoch deutlich reduziert. Bei R-1 eluiert nur ca. 1 % der bei N-1 eluierten PFOA-Menge. Daraus ergibt sich eine reduzierte Immobilisierungswirksamkeit für kurzkettige Substanzen wie PFBA und PFPeA. Im Ausgangsmaterial sind PFOA, PFDA und PFOS die Hauptkontaminanten. Diese Substanzen werden in den Versuchen unter gesättigten Bedingungen effektiv immobilisiert. Wie oben beschrieben, wird in der Flüssigbodenmischung R-3 eine erhöhte Elution kurzkettiger Carbonsäuren beobachtet (PFBA: 45 % höher als bei N-1). Bei R-4 ist dies noch ausgeprägter (um ca. 100 % erhöht bei PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA und PFOA). Eine geringere Immobilisierungseffektivität für PFUnDA und PFDoDA, die in den IS-Versuchen deutlich zu erkennen ist (Abbildung 12), ist in den Säulenversuchen weniger stark ausgeprägt. Die Versuchsdauer spielt bei der Bilanzierung zur Immobilisierungswirksamkeit vor allem für die aktivkohlehaltigen Böden R-1 und R-2 eine große Rolle: PFBA wird in den Säulenversuchen mit diesen Materialien überwiegend erst nach einem WF-Verhältnis > 20 L/kg und nach 50 Tagen verzögert ausgetragen. Säulenversuche zur Untersuchung solcher Bodenmischungen sind ausreichend lange zu betreiben mit einem WF-Verhältnis > 40 L/kg und bis zu 100 Tagen.

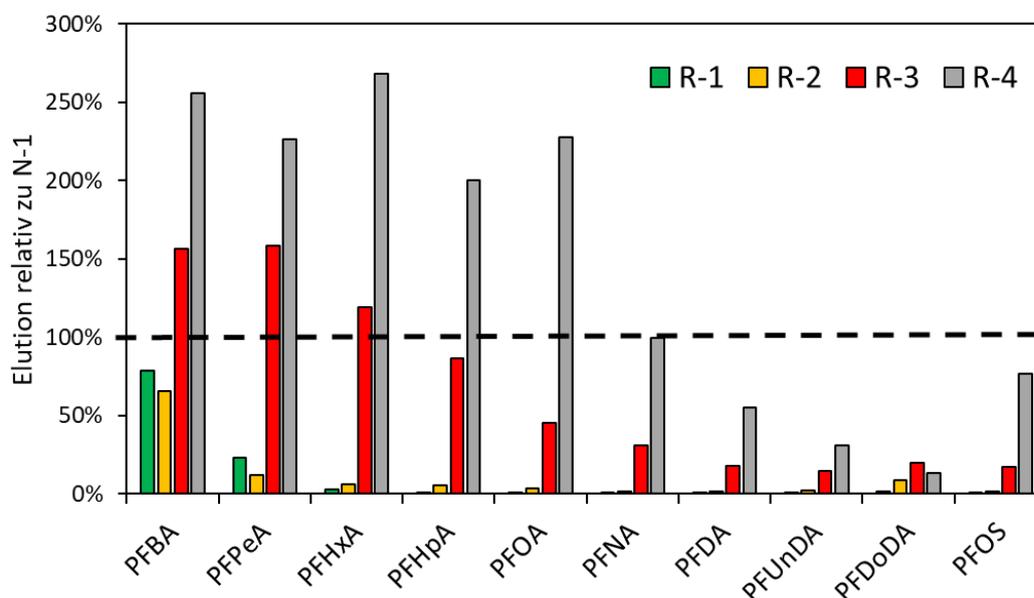


Abbildung 20: PFAS-Elution der Einzelsubstanzen relativ zur bei N-1 beobachteten Elution in den Säulenversuchen (bei WF = 40 L/kg). Anmerkung: Die Desorption wurde dabei auf den in der jeweiligen Mischung enthaltenen N-1-Gehalt berechnet ($\mu\text{g}/(\text{kg N-1})$).

Für ausgewählte Eluatproben wurde der TOP-Assay durchgeführt, um den Gehalt an Vorläufersubstanzen im Eluat abschätzen zu können. Je Versuchsansatz wurde dies für die ersten vier bis fünf Eluatproben sowie für weitere ausgewählte Proben durchgeführt. Der gemessene PFAS-Zugewinn durch den TOP-Assay wird stoffmengenbezogen (molar) bilanziert. In Abbildung 21 sind die Stoffmengenanteile vor TOP-Assay sowie die jeweiligen Zugewinne für den Säulenversuch N-1_1 dargestellt. In den Versuchen mit Material N-1 nimmt der absolute Zugewinn im Versuchsverlauf ab. Der relative Zugewinn

(Zugewinn durch den TOP-Assay relativ zu Stoffmengengehalt vor TOP-Assay) bewegt sich jedoch im Versuchsverlauf zwischen 10 und 100 % (entspricht $F_{TOP} = 2$, siehe Abbildung 23).

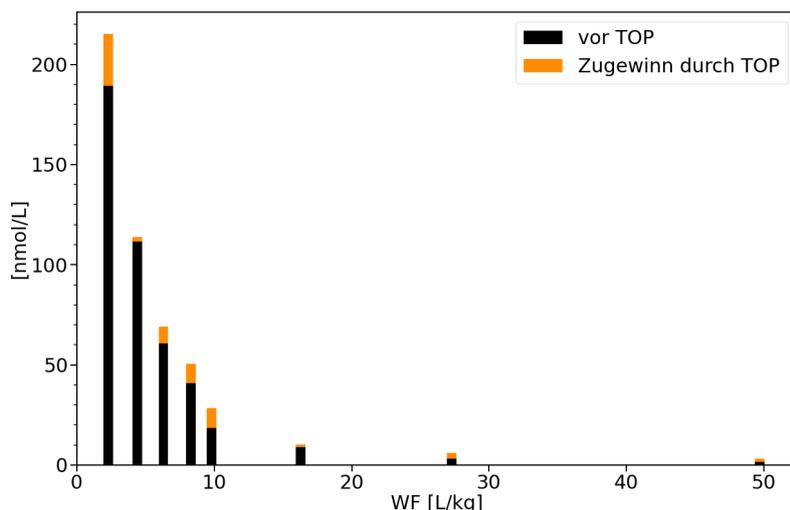


Abbildung 21: Molare Auswertung der Konzentrationsmessungen vor und nach TOP-Assay für ein Säulenversuch mit Material N-1 (N1_1).

Um den durchschnittlichen Gehalt an nicht gemessenen Stoffen in den nativen Eluatproben zu bestimmen, wurden die Mittelwerte der Zugewinne unter Berücksichtigung der Eluatvolumina aus den jeweiligen Probenintervallen berechnet (Abbildung 22). Bei N-1 werden durchschnittlich ungefähr 5 bis 6 nmol/L durch den TOP-Assay zusätzlich detektiert. Zur Orientierung: für PFOA entsprechen 5 nmol/L circa 2,1 µg/L. Die Eluatproben der behandelten Böden enthalten deutlich niedrigere Gehalte an Vorläufersubstanzen (die vor dem TOP-Assay nicht gemessen werden konnten). Ähnliche Zugewinne werden in der Flüssigbodenmischung R-3 verzeichnet, der relative Zugewinn ist bei R-3 allerdings auf einem niedrigen Niveau (dargestellt mit F_{TOP} in Abbildung 23).

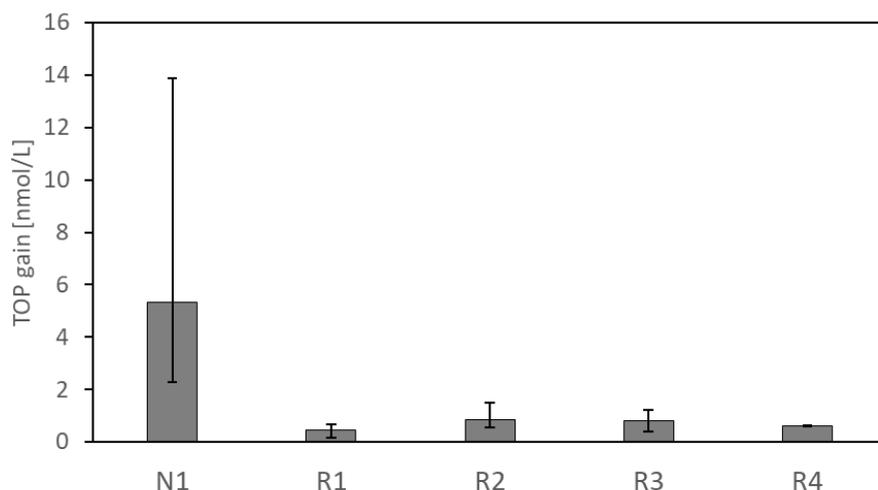


Abbildung 22: Durchschnittlicher Zugewinn (nmol/L) durch den TOP-Assay in den jeweiligen Eluatproben der gesättigten Säulen.

Als Maß für den Anteil des Zugewinns werden die Stoffmengengehalte vor und nach TOP-Assay in einem Faktor verrechnet:

$$F_{TOP} = \frac{c_{TOP}}{c_{nativ}} \quad \text{Gl. (1)}$$

wobei c_{TOP} und c_{nativ} die Stoffmengengehalte [nmol/L] nach und vor dem TOP-Assay sind. In Abbildung 23 sind die berechneten F_{TOP} [-] für alle Säulenversuche dargestellt. Der höchste absolute Zugewinn ist bei N-1 zu verzeichnen. Der relative Zugewinn bei N-1 liegt bei 10 - 20 %, und ist bei R-1 und R-2 am höchsten (> 100%). Bei R-3 ist der Zugewinn vernachlässigbar.

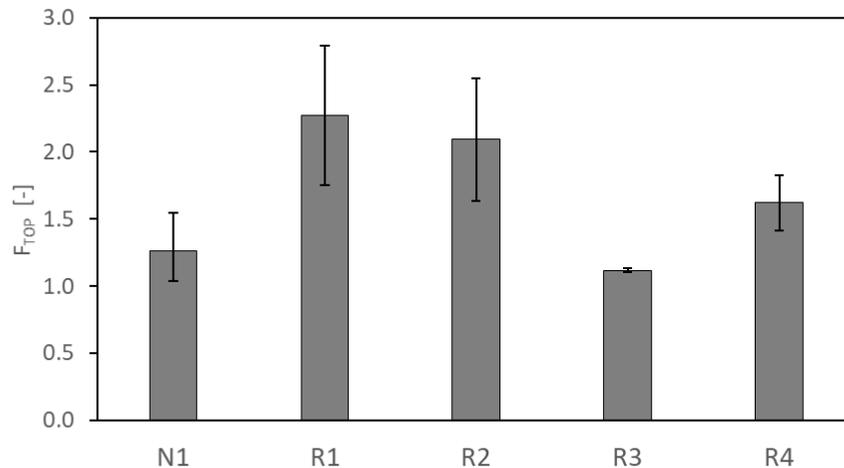


Abbildung 23: durchschnittlicher Faktor F_{TOP} , mit dem der stoffmengenbezogene (relative) Zugewinn durch den TOP-Assay in Vergleich zu den in den nativen Proben gemessenen Gehalten angegeben werden kann (Säulenversuche). Anzahl der Säulenversuche je Material: N-1: 4, R-1: 2, R-2: 2, R-3: 2, R-4: 2; Anzahl der Eluatproben je Säulenversuch: 6-8.

Die Eluatproben, für die TOP-Assay-Untersuchungen durchgeführt wurden, wurden auch für die Bestimmung des adsorbierbaren organisch gebundenen Fluors (AOF) ausgewählt. Für die Eluatproben der behandelten Böden R-1 und R-2 konnte dieser jedoch nicht bestimmt werden, da die Bestimmungsgrenze von $1 \mu\text{g/L}$ – in den ausgewählten Proben - nicht erreicht wurde. Bei N-1, R-3 und R-4 liegt der AOF-Wert stets unter dem Fluorgehalt, der sich aus den Einzelstoffanalysen ergibt. Die AOF-Analysen bilden dabei das Elutionsgeschehen für das Ausgangsmaterial N-1 ausreichend ab (Abbildung 24): nach hohen AOF-Werten von über $40 \mu\text{g/L}$ nimmt der AOF-Wert im weiteren Versuchsverlauf ab und bewegt sich in der letzten Eluatprobe im Bereich der Bestimmungsgrenze. Das AOF liegt bei N-1 zwischen 50 % und 80 % des in der Einzelstoffanalytik erfassten Fluorgehalts. Beim Flüssigboden R-3 ist das AOF im Vergleich zur zugehörigen Einzelstoffanalytik zu Versuchsbeginn niedriger (entspricht ca. 20 % der in der Einzelstoffanalyse gemessenen Fluoräquivalente) und bildet die Abnahme der Eluatkonzentrationen (aus den Einzelstoffanalysen) weniger gut ab (Abbildung 25).

Die Ursache der im Vergleich zum aus Einzelsubstanzen berechneten Organofluor niedrigeren AOF-Werte liegt darin begründet, dass die mittels HPLC-MS/MS bestimmten Einzelsubstanzkonzentrationen mithilfe von isopenmarkierten Standards auf eine Wiederfindung von 100 % korrigiert wurden, während in die AOF-Werte die unkorrigierten Werte eingehen. Der hohe pH-Wert in den Eluaten von R3 und R4, kombiniert mit hoher Ionenstärke, senken die Wiederfindungen der anionischen PFAS, was

die vergleichsweise niedrigen AOF-Werte erklärt. Besonders davon betroffen sind die kurzkettigen PFCA, wie z.B. PFBA.

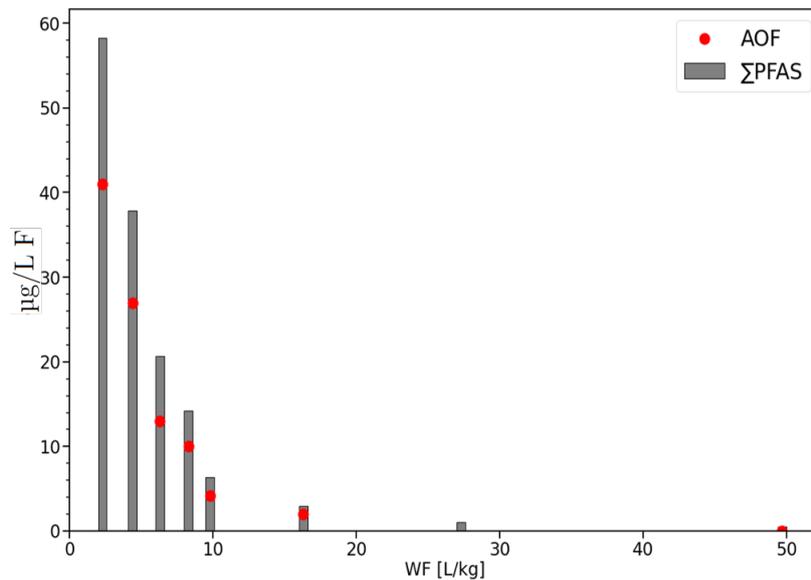


Abbildung 24: Fluorgehalt (Σ PFAS: Fluoräquivalente aus den Einzelstoffanalysen; AOF: adsorbierbares organisch gebundenes Fluor) der Eluatproben in einem Säulenversuch mit N-1 (N1_1).

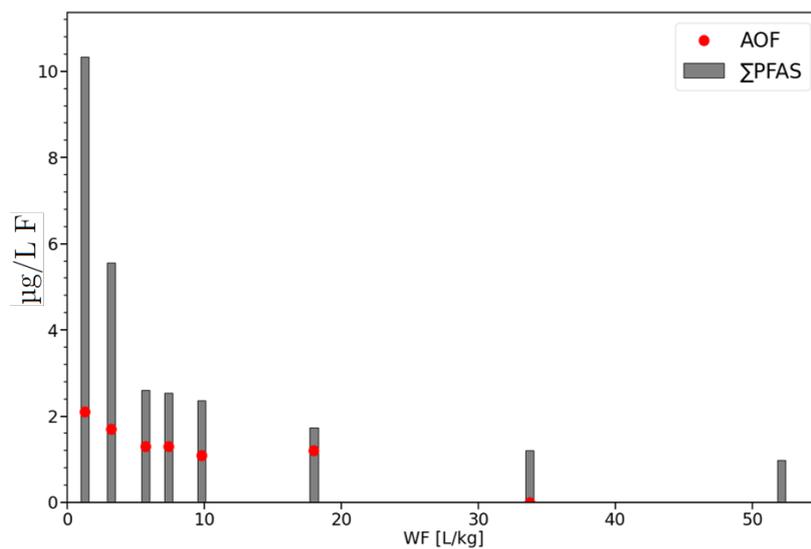


Abbildung 25: Fluorgehalt (Σ PFAS: Fluoräquivalente aus den Einzelstoffanalysen; AOF: adsorbierbares organisch gebundenes Fluor) der Eluatproben in einem Säulenversuch mit R-3 (R3_2).

In Abbildung 26 sind die pH-Werte der Eluate über das WF-Verhältnis aufgetragen. Die alkalischen Bedingungen in den R-3- und R-4-Säulen sind deutlich zu erkennen. Im Versuchsverlauf sinkt der pH-Wert in den Eluaten aus R-3 und R-4, liegt jedoch stets deutlich über dem bei N-1 gemessenen Niveau. Die Eluate aus den R-1-Versuchen weisen eine leicht höheren pH-Wert als die N-1-Versuche auf. R-2 zeigt eine unwesentliche Abweichung vom Ausgangsmaterial.

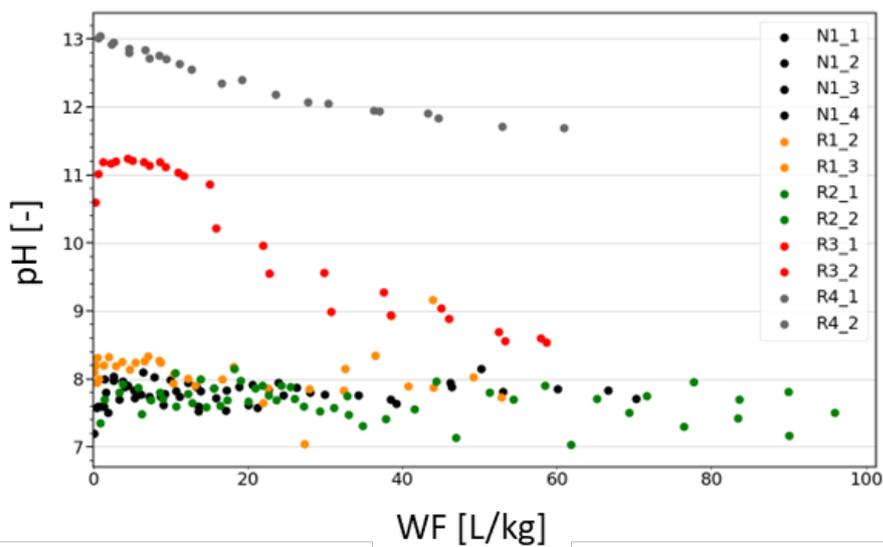


Abbildung 26: Verlauf des pH-Wertes in den Säulenversuchen.

Die elektrische Leitfähigkeit im Eluat der Materialien R-3 und R-4 ist im Vergleich zu den anderen Böden ebenfalls stark erhöht. Im Ausgangsmaterial ist die elektrolytische Leitfähigkeit in den ersten Eluatproben zwischen 200 und 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Bei R-3 wird hingegen über 1,2 mS/cm gemessen, bei R-4 gar über 8 mS/cm . Im Hinblick auf kompetitive Sorption kann eine erhöhte Ionenstärke in der Wasserphase zu einer erhöhten Desorption der Perfluoralkylsäuren führen.

Nach Versuchsende wurden die PFAS-Gehalte in den Feststoffen gemessen (siehe auch im Anhang Abbildung 83). Im Ausgangsmaterial N-1 ergeben sich grundsätzliche Zusammenhänge:

- Die perfluorierten Carbon- und Sulfonsäuren (PFCA/PFSA) werden im Versuchsverlauf weitgehend ausgetragen.
- Es werden Restgehalte von langkettigen Verbindungen (PFUnDA, PFDoDA) gemessen.
- Die polyfluorierten Vorläufersubstanzen PAP und SAmPAP verbleiben weitgehend im Bodenmaterial (Abbildung 27) und stellen einen unbestimmten Quellterm (Biotransformation zu perfluorierten Stoffen) dar.

Die Feststoffanalysen der behandelten Böden (vor allem R-1 und R-2) sind von den enthaltenen Reagenzien, die die Extrahierbarkeit beeinflussen, beeinträchtigt. Bei R-1 und R-2 liegt der wesentliche Unterschied zum Ausgangsmaterial darin, dass die Gehalte der PFCA und PFSA in den Feststoffanalysen vor und nach den Versuchen nahezu gleich sind (geringe PFAS-Desorption in den Versuchen).

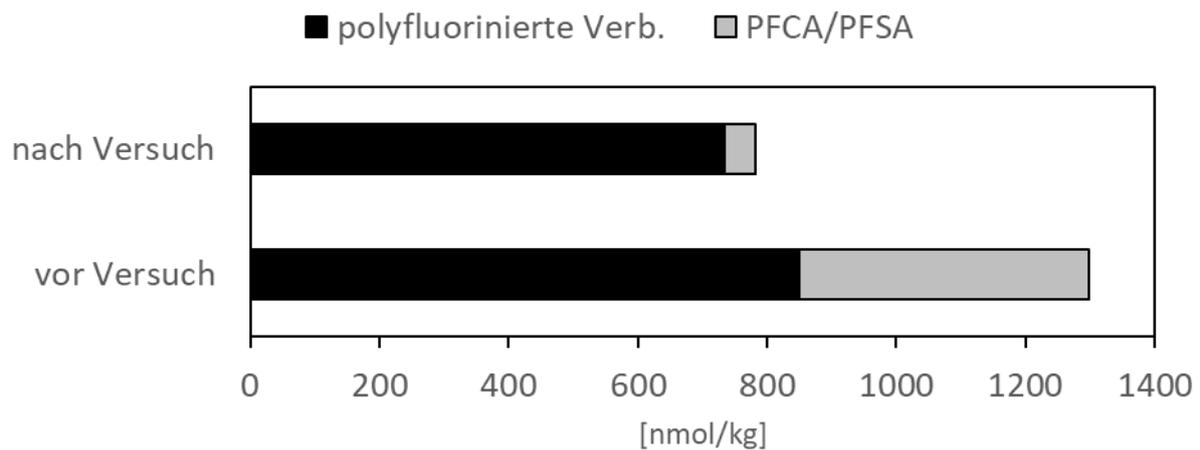


Abbildung 27: Feststoffgehalte vor und nach den Säulenversuchen mit N-1 aufgeteilt in Gehalte von weiteren gemessenen polyfluorinierten Verbindungen und der Summe aus PFCA und PFSA).

Die Summenkonzentration der analysierten Vorläufersubstanzen verändert sich im Versuchsverlauf nur gering. Wie in den IS-Versuchen werden jedoch bei N-1 Konzentrationsänderungen der individuellen Verbindungen festgestellt (Abbildung 28, siehe auch im Anhang Abbildung 86): die Konzentrationen der analysierten monoPAP-Vertreter sowie 10:2-diPAP steigen, die Konzentration von diSAmPAP nimmt hingegen ab. Dies entspricht den Analysen aus den IS-Versuchen. Eine Ableitung von Reaktionspfaden ist jedoch schwierig. Eine Änderung der Extrahierbarkeit im Versuchsverlauf könnte hier ebenso eine Rolle spielen.

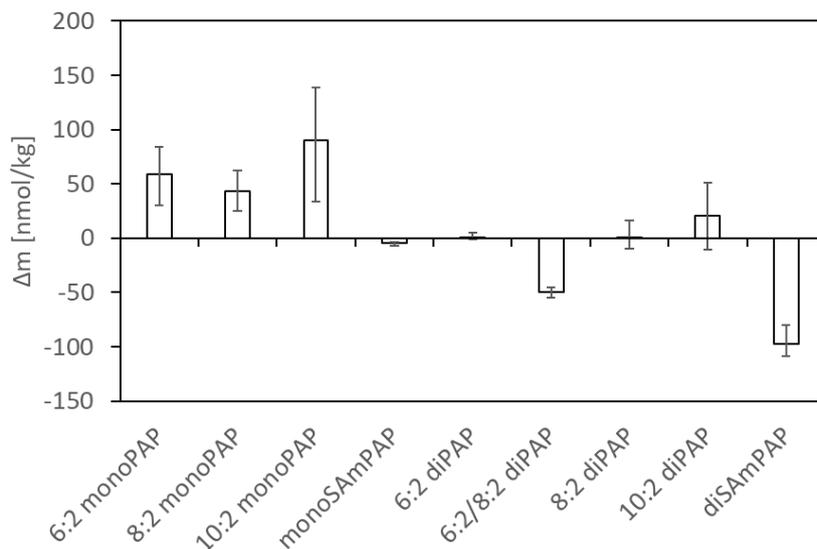


Abbildung 28: Differenz der Gehalte von gemessenen Vorläufersubstanzen im Boden N-1 vor und nach den Säulenversuchen (mit Angabe der Min- und Max-Werte). Positive Werte bedeuten einen Massenzugewinn im Versuch.

3.3 Säulenversuche zur Durchlässigkeitsbestimmung (Permeameterversuche)

Zum Nachweis einer reduzierten Schadstofffracht durch eine Verringerung der hydraulischen Leitfähigkeit um mehrere Zehnerpotenzen wurden Permeameterversuche mit dem Material R-3 durchgeführt. Die Bodenmischung wurde zur Aushärtung in Säulen mit einem Durchmesser von circa 6,5 cm gefüllt. Um Randläufigkeiten in den Versuchen zu vermeiden, wurden die R-3 Proben (Länge zwischen 7 und 10 cm) nach dem Aushärten in Silikonschalungen mit Epoxidharz vergossen. Diese Säulenstücke wurden für die Permeameterversuche in eine passende Durchflusszelle (Abbildung 29) eingebaut und unter Vakuum gesättigt.

Der Durchlässigkeitsbeiwert k_f [m/s] wurde mittels eines „Falling-Head-Permeameter-Versuchs“ (abnehmender hydraulischer Gradient) ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 29, rechts, dargestellt: im Mittelwert ergibt sich ein k_f -Wert von $3,9 \cdot 10^{-7}$ m/s. Im Vergleich zu dem im N-1-Material gemessenen k_f -Wert von $2 \cdot 10^{-5}$ m/s ist die hydraulische Leitfähigkeit des Materials R-3 somit um einen Faktor von circa 50 verringert.

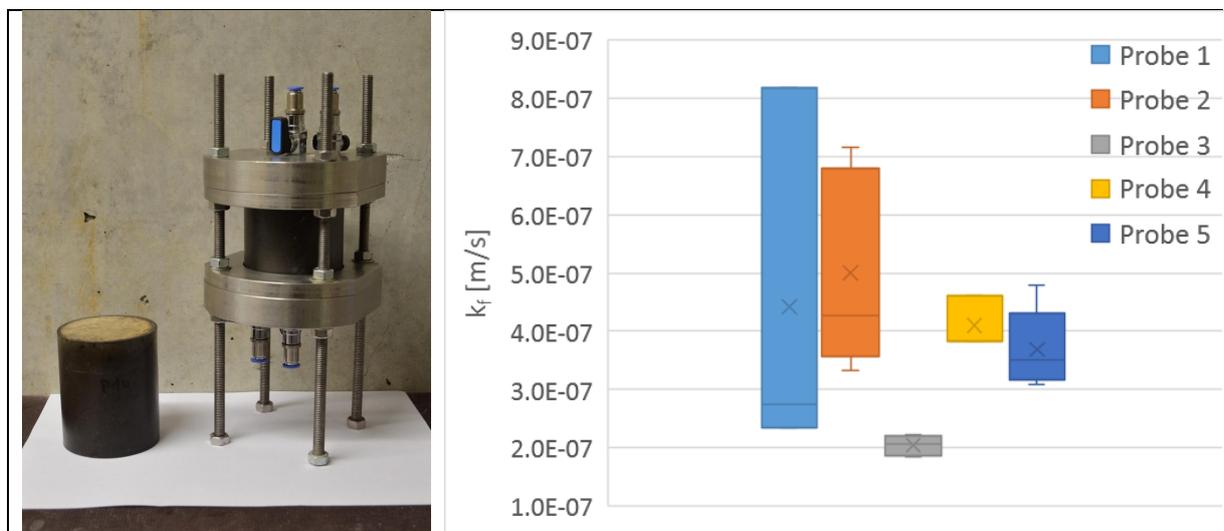


Abbildung 29: Durchflusszelle des Falling-Head-Permeameters mit Material R-3 (links) und gemessene k_f -Werte (rechts).

3.4 Lysimeter-Versuche zur Ermittlung der Quellstärke

3.4.1 Versuchsdurchführung

Zur Abschätzung der Effizienz von Maßnahmen zur Immobilisierung wurden ungesättigte Elutionsversuche durchgeführt. Die Sättigungsverhältnisse und Durchflussraten entsprechen den Verhältnissen im Freiland eher als die gesättigten Versuche (Säulen- oder Batch-Versuche). Die im Rahmen des Forschungsvorhabens aufgebauten Lysimetersäulen (Abbildung 30) haben einen Innendurchmesser von 60 cm (und eine Fläche von $0,283 \text{ m}^2$) und wurden mit der 2- bis 4-fachen Grundwasserneubildungsrate der Region Rastatt/Baden-Baden beaufschlagt.



Abbildung 30: Lysimeter mit Material R-3 (links) und Lysimeterversuchsstand (rechts).

Die eingefüllten Massen lagen zwischen 165 kg und 186 kg pro Lysimeter. Durch die Zumischung der Reagenzien (R-1, R-2, R-3) hatten sich die Durchlässigkeiten der Böden etwas verringert. Zusätzlich wurde in den Versuchen mit den Materialien R-1 und R-2 während des Betriebs eine Verdichtung (Setzung) des Materials um bis zu 2 cm festgestellt. Die Wasserzugabe wurde dementsprechend angepasst. In Tabelle 6 sind die Versuchsparameter zusammengefasst.

Tabelle 6: Lysimeterexperimente mit den jeweils eingebauten Trockenmassen (m_{Boden}), Porosität, Versuchsdauer, durchschnittlichem Durchfluss (Q und q_v) und erreichten WF-Verhältnis (WF).

Material	N-1	R-1	R-2	R-3
m_{Boden} [kg]	186,4	169,0	164,7	166,9
Porosität	0,41	0,45	0,44	0,44
Dauer [d]	888	896	915	908
Q [L/d]	0,84	0,41	0,41	0,45
q_v [mm/a]	1085	522	526	464
WF [L/kg]	4,1	2,1	2,2	2,4

Das Eluat lief über einen freien Auslauf in einen Sammelbehälter. Vom Projektpartner TZW wurden, wie bei den gesättigten Säulenversuchen, die Einzelverbindungen sowie die summarischen Parameter (AOF, TOP-Assay) in den Mischproben zu ausgewählten Zeitpunkten bestimmt. Die Lysimeter wurden circa 30 Monate betrieben. Kurz vor Projektende wurden die Lysimeter abgebaut und die Feststoffgehalte im Bodenmaterial wurden bestimmt. Dazu wurde die Bodenschicht in drei Schichten gleicher Mächtigkeit unterteilt. Nach Homogenisierung der einzelnen Schichten wurden Bodenproben entnommen und analysiert. Aus der darunterliegenden Grobsandschicht wurden ebenfalls Proben entnommen, um die Adsorption an den Sand zu untersuchen.

3.4.2 Ergebnisse der Lysimeterversuche

Wie auch in den Säulenversuchen waren die Konzentrationen in den Eluaten des unbehandelten Materials N-1 am höchsten, lagen anfangs bei circa 100 µg/L Σ PFAS, gingen dann bis zu einem WS von circa 1 L/kg zurück auf circa 30 µg/L (Abbildung 31). Anschließend stabilisierte sich die Konzentration der PFAS-Summe auf diesem Konzentrationsniveau – dies beinhaltete jedoch Konzentrationsänderungen von Einzelsubstanzen. Die Einzelverbindungen zeigten entsprechend der verschiedenen K_d -Werte unterschiedliche Elutionscharakteristiken. Während die Werte der kurzkettigen Carbonsäuren (C4-C7) in den Eluaten ab 1 L/kg größtenteils unter 1 µg/L lagen, wurde insbesondere ab 1,5 L/kg ein Anstieg der PFNA-, PFDA- sowie der PFOS-Gehalte festgestellt, die in den letzten Eluatproben das Elutionsgeschehen in N-1 bestimmten. Die PFOA-Konzentration bleiben bis zu einem WF von 1,5 L/kg weitgehend konstant auf circa 20 µg/L und nahm in den folgenden Eluatproben stark ab (<1 µg/L). In den Säulenversuchen wurden diese unterschiedlichen Desorptionskinetiken nur ansatzweise nachgewiesen. Ein Grund dafür könnte die späte erste Probennahme in den Säulenversuchen bei 1 bis 2 L/kg sein, zusätzlich wurden jedoch langkettige Substanzen in den Lysimeterversuchen stärker retardiert.

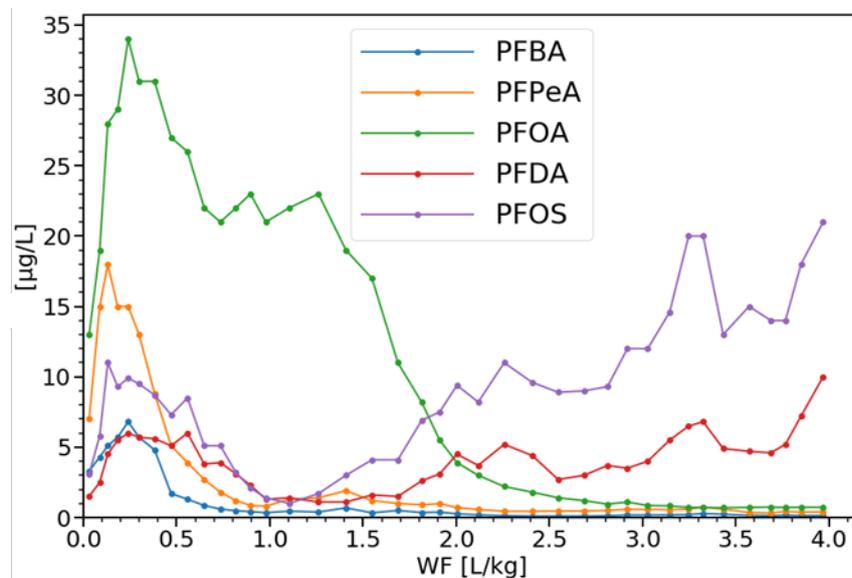


Abbildung 31: Eluatkonzentrationen von Einzelsubstanzen im N-1-Lysimeter mit dem Wasser-Feststoff-Verhältnis (WF) als Zeitachse.

In Abbildung 33 sind die Eluatkonzentrationen (Σ 27PFAS) der Lysimeterversuche mit den Materialien N-1, R-1, R-2 und R-3 als Funktion des Wasser-Feststoff-Verhältnisses dargestellt. In den behandelten Böden werden wie bei den anderen Elutionsverfahren deutlich niedrigere Eluatkonzentrationen gemessen (siehe auch im Anhang Abbildungen 98, 99 und 100). Das gilt insbesondere für R-1 und R-2: bei einem WF-Verhältnis von 2 L/kg wird eine circa 25-fach niedrigere PFAS-Elution (kumulativ mit Σ 27PFAS) gemessen als bei N-1. Die Quotientensumme liegt beim Material R-1 nur in einer Eluatprobe über 1 (Abbildung 32). Bei R-2 werden Quotientensummen überwiegend zwischen 1 und 2 gemessen, im Vergleich zu den Säulenversuchen sind diese leicht höher. Die Summenkonzentration im R-3-Lysimeter erreicht bei circa 0,5 L/kg 30 µg/L, danach nehmen die Konzentrationen bis unter 10 µg/L ab.

Das ist in Übereinstimmung mit den Messwerten aus den Säulenversuchen unter gesättigten Bedingungen. Zuletzt werden leicht steigende Konzentrationen von PFOA registriert, die Konzentrationen der übrigen gemessenen Verbindungen nehmen leicht ab.

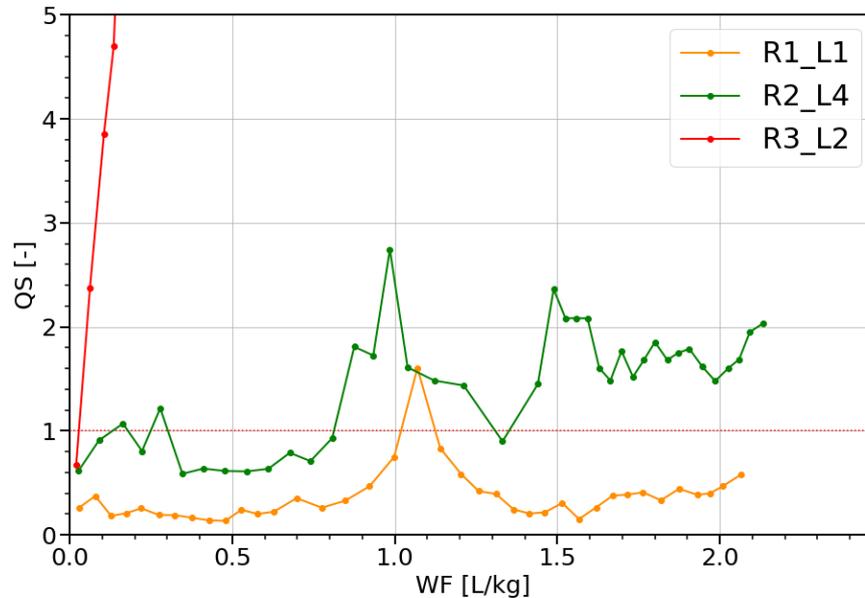


Abbildung 32: Verlauf der Quotientensumme (QS) in den Lysimetern mit Materialien R-1 (orange), R-2 (grün) und R-3 (rot).

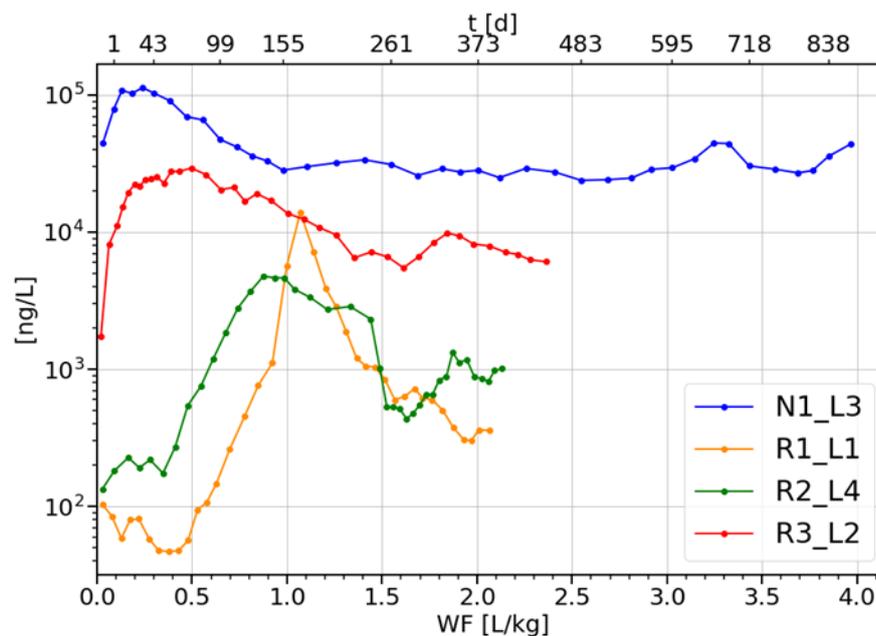


Abbildung 33: Eluatkonzentrationen ($\Sigma 27$ PFAS) in den Lysimetern mit N-1 (blau, unbehandelter Boden), R-1 (orange), R-2 (grün) und R-3 (rot) mit dem Wasser-Feststoff-Verhältnis (WF) als Zeitachse. Die obere x-Achse gibt die Versuchszeit des N-1-Lysimeters an.

Bis zu einem WF von 2 L/kg sind im N-1-Lysimeter 97 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ($\Sigma 27$ PFAS) eluiert, in den Versuchen mit den behandelten Böden deutlich weniger (siehe Abbildung 34 und Tabelle 7).

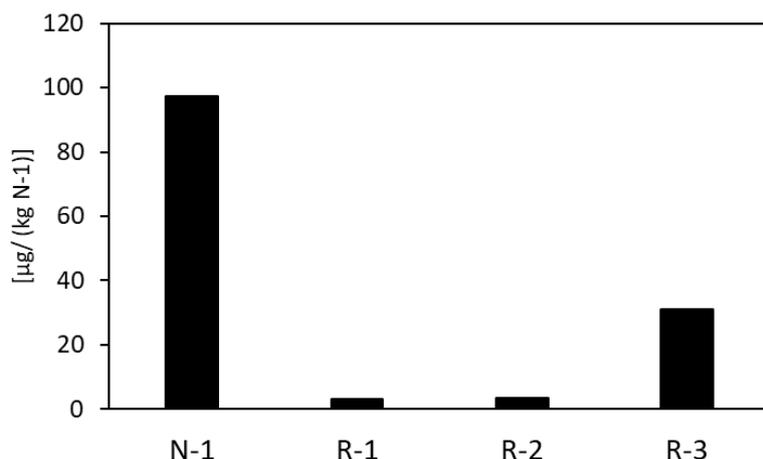


Abbildung 34: In den Lysimetern eluierte PFAS-Masse ($\Sigma 27\text{PFAS}$ in $\mu\text{g}/(\text{kg N-1})$) in Bezug auf die jeweils enthaltene N-1-Masse bei $\text{WF} \approx 2 \text{ L/kg}$.

Tabelle 7: In den Lysimetern eluierte PFAS-Masse ($\Sigma 27\text{PFAS}$) und resultierende Reduktionsfaktoren (bei $\text{WF} \approx 2 \text{ L/kg}$).

	N-1	R-1	R-2	R-3
Eluierte PFAS-Masse [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	97	3,1	3,4	28,9
Eluierte PFAS-Masse [$\mu\text{g}/(\text{kg N-1})$]	97	3,2	3,5	31,1
Reduktionsfaktor	-	31	28	3,1
Relative Reduktion der PFAS-Elution	-	96,7 %	96,3 %	67,3 %

Ein besonderes Elutionsgeschehen wird in den R-1- und R-2-Lysimetern beobachtet: nach anfangs sehr geringen Konzentrationen eluieren kurzkettige Substanzen (überwiegend PFBA, in geringerem Maße PFPeA) zwischen $\text{WF} = 0,5 \text{ L/kg}$ und $\text{WF} = 1,5 \text{ L/kg}$ in Konzentrationen bis zu $10 \mu\text{g}/\text{L}$. In Abbildung 35 ist zu erkennen, dass die PFBA-Elution bei R-1 und R-2 im Vergleich zu N-1 verzögert ist. Die eluierte PFBA-Masse aus R-1 und R-2 liegt im Bereich des Wertes von N-1. Es ist davon auszugehen, dass die eluierte PFBA-Masse schon zu Versuchsbeginn im Bodenmaterial vorlag und nicht gebildet wurde. Dennoch ist dies ein starker Hinweis darauf, dass mikrobielle Aktivitäten und Transformationsprozesse die PFBA-(De)Sorption beeinflussen. In den Säulenversuchen mit R-1 und R-2 wird ebenfalls eine verzögerte Elution von kurzkettigen Carbonsäuren beobachtet, jedoch bei einem WF -Verhältnis von über 20 L/kg . Eine reine Retardation durch die Immobilisierungsagentien kann diese Beobachtung nicht vollständig erklären. In Kapitel 3.5.2 wird dieses Verhalten diskutiert. Es ist möglich, dass Biotransformationen und kompetitive Sorption der PFAS eine Rolle spielen. In den Versuchen mit N-1 werden Biotransformationen vor allem bei kurzkettigen Substanzen (PFBA, PFPeA, PFHxA) festgestellt. Dies ist beispielsweise auch in der PFBA-Summenkurve im Lysimeter (Abbildung 35) zu erkennen: PFBA eluiert fortlaufend in niedrigen Konzentrationen ($100 - 200 \text{ ng/L}$).

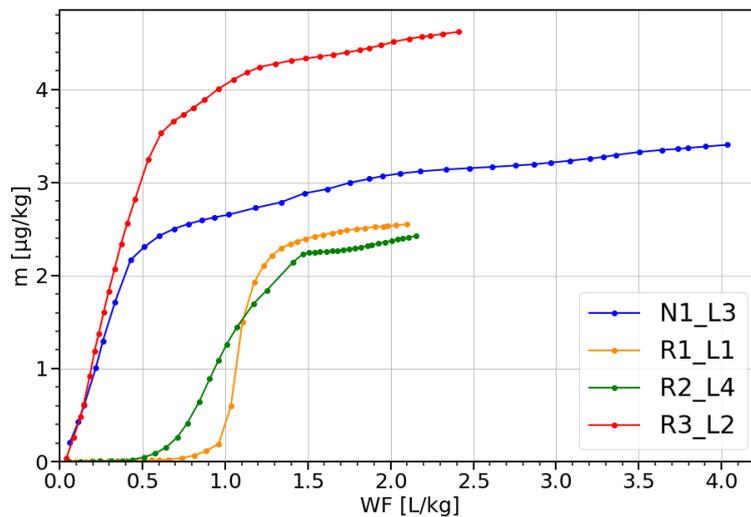


Abbildung 35: PFBA-Summenkurven in den Lysimeterversuchen.

In Abbildung 36 wird die Elution von Einzelsubstanzen in den Lysimetern mit den behandelten Böden mit der bei N-1 gemessenen Elution verglichen (mit WF \approx 2 L/kg). Wie in den anderen Versuchen ist eine kettenlängenabhängige Immobilisierungswirksamkeit zu erkennen: das kurzkettige PFBA eluiert in R-1 und R-2 zu ca. 80 %, längerkettige Verbindungen werden durch die Zugabestoffe für den Versuchszeitraum effektiv gebunden. In den Säulenversuchen erfolgt der PFBA-Austrag erst bei höheren WF-Verhältnissen, jedoch in ähnlichen zeitlichen Raten. Beim Flüssigboden R-3 wird – wie in den Säulenversuchen – eine erhöhte Elution von PFBA und PFPeA festgestellt, langkettige Carbon- und Sulfonsäuren werden zurückgehalten. Die einzelstoffabhängige Immobilisierungseffektivität wird damit in allen Versuchsreihen ähnlich beobachtet. Bilanzierungen bei gleichen WF-Verhältnissen können in Säulen- und Lysimeterversuchen jedoch durch zeitabhängige Elutionen (PFBA-Elution in R-1 und R-2 sowie abiotische Transformationen bei R-3) leicht abweichen.

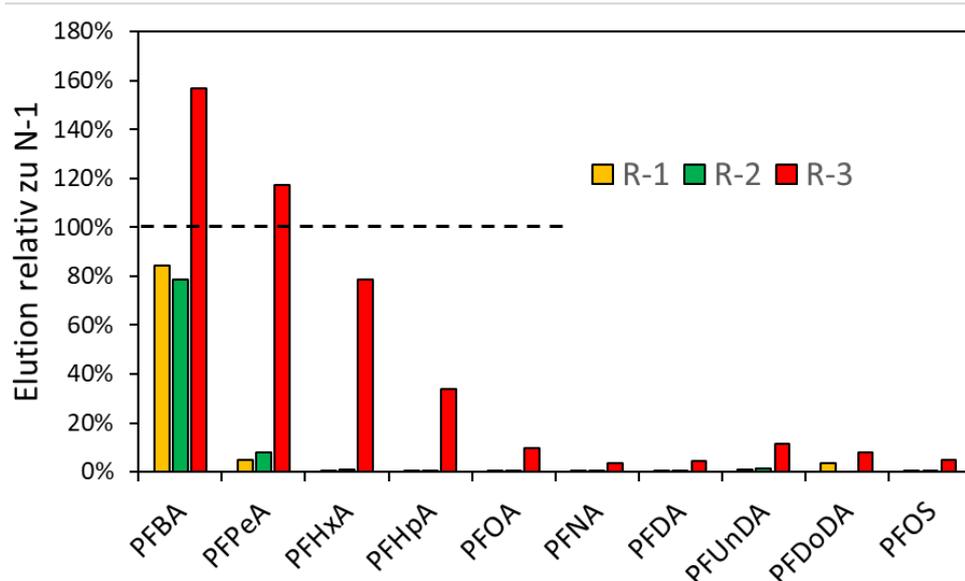


Abbildung 36: PFAS-Elution der Einzelsubstanzen relativ zur bei N-1 beobachteten Elution in den Lysimetern (bei WF ≈ 2 L/kg).

In den Eluatproben wurden stets pH-Wert und elektrolytische Leitfähigkeit bestimmt. Die Mittelwerte der Messungen sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Beim N-1-Lysimeter wird im Versuchsverlauf eine Abnahme der Leitfähigkeit (entspricht in etwa dem Verlauf der Summenkonzentration) festgestellt (Ionenaustrag) (Abbildung 37). Das wird bei R-1 und R-2 nicht beobachtet, hier korreliert die PFAS-Elution nicht mit der elektrolytischen Leitfähigkeit. Beim Lysimeter R-3 (Flüssigboden) werden im Vergleich mit den anderen Lysimetern deutlich höhere pH-Werte und eine höhere elektrolytische Leitfähigkeit gemessen, was durch den eingemischten Zement auch zu erwarten ist. Ein Einfluss auf die PFAS-Desorption ist wahrscheinlich: unter alkalischen Bedingungen wird allgemein eine geschwächte PFAS-Sorption berichtet (Bolan, Naidu, & Tillman, 1999). Zudem könnten unter diesen Bedingungen abiotische Transformationsprozesse, z. B. die Hydrolyse von Estern wie PAP etc., begünstigt ablaufen.

Tabelle 8: Mittelwerte von pH- und Leitfähigkeitsmesswerten aus den Eluatproben der Lysimeterversuche.

	N-1	R-1	R-2	R-3
pH [-] (Min / Max)	8,2 (7,7 / 8,9)	8,5 (8,1 / 8,9)	8,2 (7,8 / 8,7)	11,8 (9,3 / 13,1)
Elektrolytische Leitfähigkeit [μS/cm] (Min / Max)	710 (320 / 1350)	788 (630 / 970)	682 (440 / 920)	1960 (1050 / 3870)

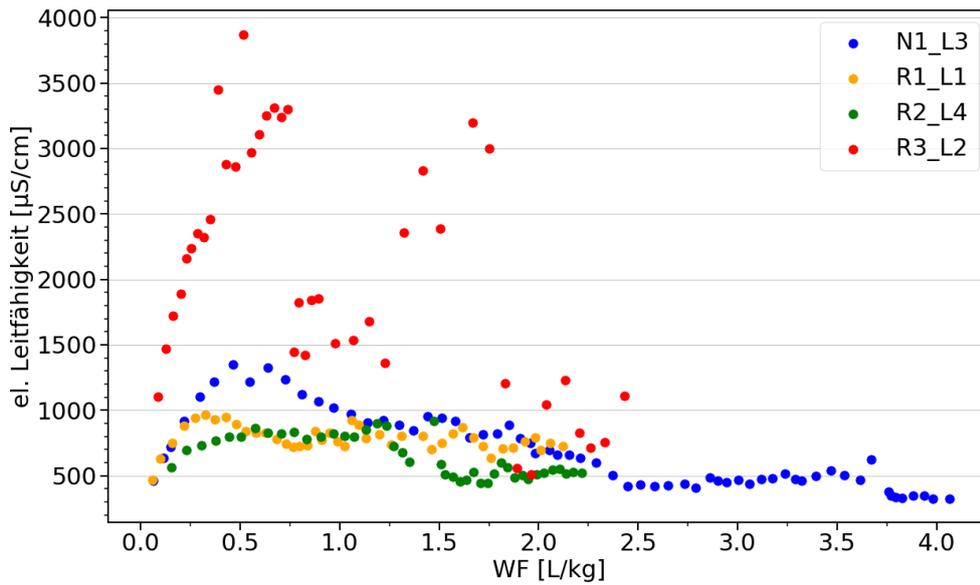


Abbildung 37: Verlauf der elektrolytischen Leitfähigkeit in den Eluatproben der Lysimeter.

Wie in den Säulenversuchen wurde die TOP-Assay-Analyse auch bei den Lysimeterversuchen an ausgewählten Eluatproben durchgeführt. Es ergab sich ein ähnliches Schema: in den Eluatproben des N-1 Lysimeters wurden deutlich höhere Zugewinne durch den TOP-Assay gemessen (durchschnittlich ca. 11 nmol/L) als in den Proben aus den behandelten Böden (durchschnittlich <5 nmol/L) (Abbildung 38). Bei den Lysimeterversuchen waren die durchschnittlichen Zugewinne in N-1 und R-3 höher als in den Säulenversuchen. Dies lag vor allem daran, dass der Zugewinn bei niedrigen WF-Verhältnissen höher war und in den Säulenversuchen höhere WF (mit entsprechend niedrigeren Zugewinnen) erreicht wurden. Bei R-1 und R-2 war der absolute Zugewinn in Säulen- (Abbildung 22) und Lysimeterversuchen (Abbildung 38) ähnlich niedrig (< 2 nmol/L), der Zugewinn relativ zur nativen Probe war jedoch in den Säulen (Abbildung 23) höher als in den Lysimetern (Abbildung 39).

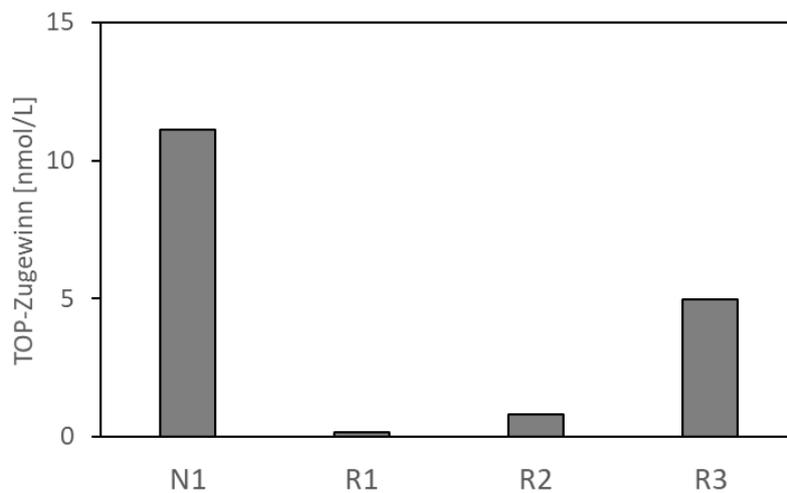


Abbildung 38: durchschnittlicher Zugewinn (nmol/L) durch den TOP-Assay in den jeweiligen Eluatproben der Lysimeter.

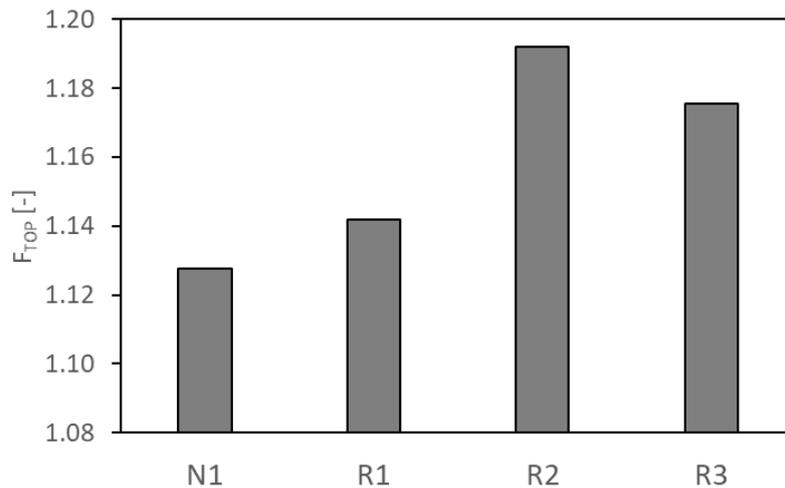


Abbildung 39: durchschnittlicher Faktor F_{TOP} (Gl. 1) in den Lysimeterversuchen.

Der AOF-Wert gab das Elutionsgeschehen im N-1-Lysimeter nur grob wieder (Abbildung 40). Im Vergleich zu den Säulenversuchen (Abbildung 24) wurden in den Eluatproben mit den höchsten Gehalten (Einzelstoffanalyse) ein um circa 50 % niedrigerer AOF-Wert gemessen. Im R-3-Lysimeter wurde Ähnliches beobachtet (hier nicht gezeigt): das Konzentrationsmaximum von ca. 19 µg/L F ($\Sigma 27$ PFAS) war im AOF-Verlauf weniger stark ausgeprägt; mit Ausnahme einer Messung (5 µg/L F) lagen die AOF-Werte zwischen 1 und 3 µg/L F. Der höchste AOF-Wert wurde bei 0,3 L/kg gemessen und damit früher als in der Einzelstoffanalytik (Höchstwert in Einzelstoffanalytik mit ca. 19 µg/L F bei WF = 0,5 L/kg). Es besteht die Vermutung, dass die AOF-Bestimmung durch ein alkalisches Milieu beeinträchtigt wurde. Bei R-1 und R-2 wurden mit dem AOF hingegen höhere Fluorgehalte als in der Einzelstoffanalytik gemessen. Die AOF-Werte lagen hier 50 % bis 100 % über den Fluorgehalten aus den Einzelstoffanalysen (siehe Abbildung 41). Damit waren die AOF-Befunde bei R-1 und R-2 in den Lysimeterversuchen deutlich höher als bei den Säulenversuchen (< Bestimmungsgrenze von 1 µg/L F). Das würde für eine im Vergleich zu den Säulenversuchen in den Lysimeterversuchen mit R-1 und R-2 erhöhte Elution von PFAS sprechen, die in der Einzelstoffanalytik und im TOP-Assay nicht erfasst wurden. Im Rahmen der AOF-Bestimmungen wurden zur Orientierung immer die Fluoridkonzentrationen in den Eluatproben mitgemessen. Diese lagen zwischen 230 µg/L und 510 µg/L. Bei diesen Konzentrationen ist bereits mit einem gewissen Beitrag des anorganisch vorliegenden Fluorids zum AOF-Wert zu rechnen. Für diese spezielle Matrix der Eluate von mit Immobilisierungsmitteln behandelten Böden wurde die Höhe des Fluoridbeitrags noch nicht quantitativ ermittelt. Insofern sollten diese AOF-Werte nahe der Bestimmungsgrenze hinsichtlich des Auftretens weiterer unbekannter Vorläufersubstanzen mit großer Vorsicht interpretiert werden.

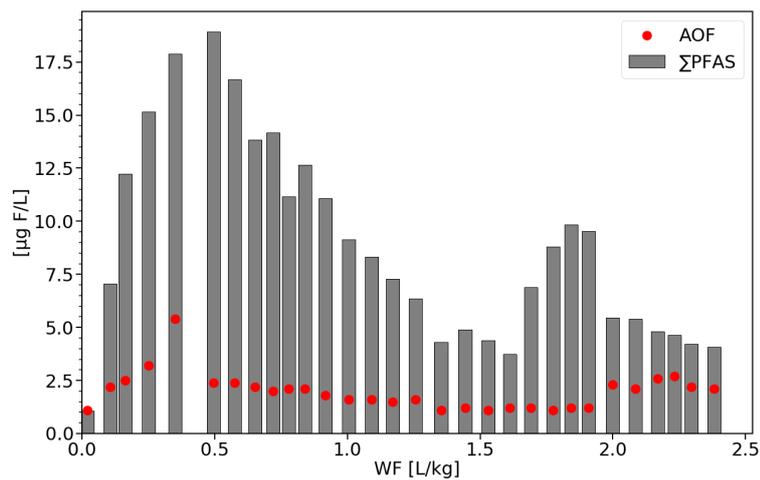


Abbildung 40: AOF (rot) in Vergleich zu den Fluoräquivalenten aus den Einzelstoffen beim N-1-Lysimeter.

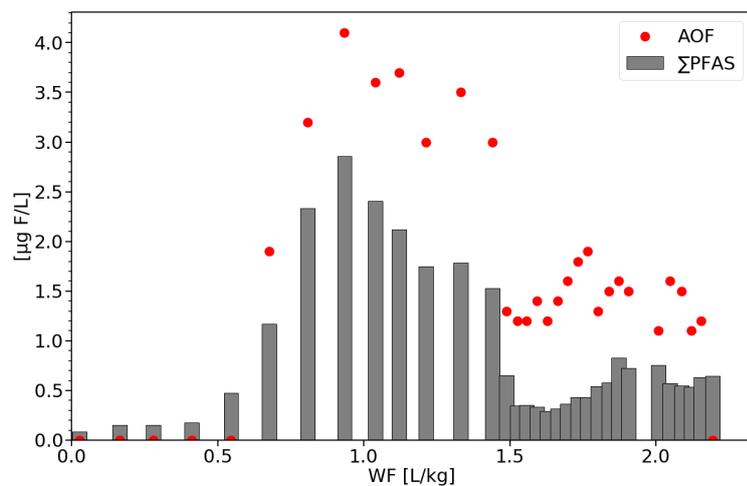


Abbildung 41: AOF (rot) in Vergleich zu den Fluoräquivalenten aus den Einzelstoffen beim R-2-Lysimeter.

Nach ungefähr 900 Tagen Elutionsbetrieb (siehe Tabelle 6) wurden die Lysimeter ausgeräumt. Der Boden wurde jeweils schichtweise entnommen. Das Bodenmaterial aus dem oberen Drittel, dem mittleren Drittel und dem unteren Drittel wurden separat in einer Mörtelwanne durchmischt. Daraus wurden jeweils Feststoffproben zur Analyse entnommen. Ebenfalls wurden Proben aus der Sandschicht im unteren Teil der Lysimeter analysiert. Bei der Sandprobe wurde darauf geachtet, die untere Schicht, welche augenscheinlich keine verlagerten Bodenpartikel enthielt, zu beproben.

Im N-1-Lysimeter lagen die Konzentrationswerte der vier- bis neunkettigen Carbonsäuren (PFBA bis PFNA) unter bzw. nahe der Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg (siehe auch im Anhang Abbildung 84). Das entspricht den Erwartungen, da die im Eluat gemessene Masse im Bereich der Feststoffanalyse vor dem Versuch liegt. Diese Substanzen sind demnach weitgehend ausgezogen. Die Nachlieferung der kurzkettigen PFAS infolge von Biotransformation konnte mit der Feststoffanalyse aufgrund der hohen Bestimmungsgrenze hier nicht nachgewiesen werden. Diese mobilen Verbindungen wurden mit dem Sickerwasser ausgewaschen, der Gehalt in der Bodenmatrix bleibt dadurch niedrig. PFDA und PFOS

werden im Bodenmaterial hingegen in hohen Konzentrationen gefunden. Dabei wurde eine Verlagerung dieser langkettigen Substanzen in tiefere Bodenschichten beobachtet (Abbildung 42). Die Elution dieser Substanzen war folglich bei Versuchsende längst nicht abgeschlossen (Chromatographie-Effekt). Bei Fortführung des Versuchs wäre mit weiter steigenden Konzentrationen für PFDA, PFUnDA, PFDoDA und PFOS zu rechnen gewesen. Darauf deuteten die Konzentrationszeitreihen der Eluate bereits hin. Bei PFUnDA und PFDoDA wurde im Lysimeter in den Eluat- und den Feststoffanalysen kaum eine Verlagerung beobachtet. Da die Elution dieser Substanzen bei gleichen WF-Verhältnissen in den gesättigten Versuchen weiter fortgeschritten war, kann dies unter anderem auf eine zusätzliche Retardation durch Adsorption an Luft-Wasser-Grenzflächen zurückgeführt werden. Die Adsorption an Sandkörner in der Sandschichtauflage spielt jedoch auch eine Rolle: Im Sand wurden für PFDA und PFOS jeweils Konzentrationen von 16 und 21 $\mu\text{g}/\text{kg}$ gemessen. Das ist als ausgesprochen hoch zu werten: bei diesem Gehalt in der gesamten Sandschicht ergibt sich eine weit höhere Ausgangsbelastung im Bodenmaterial (bei PFOS > 2,5 mg/kg statt ca. 0,2 mg/kg laut Feststoffanalyse). Der Anteil von Biotransformationen kann auch hier nicht abgeschätzt werden.

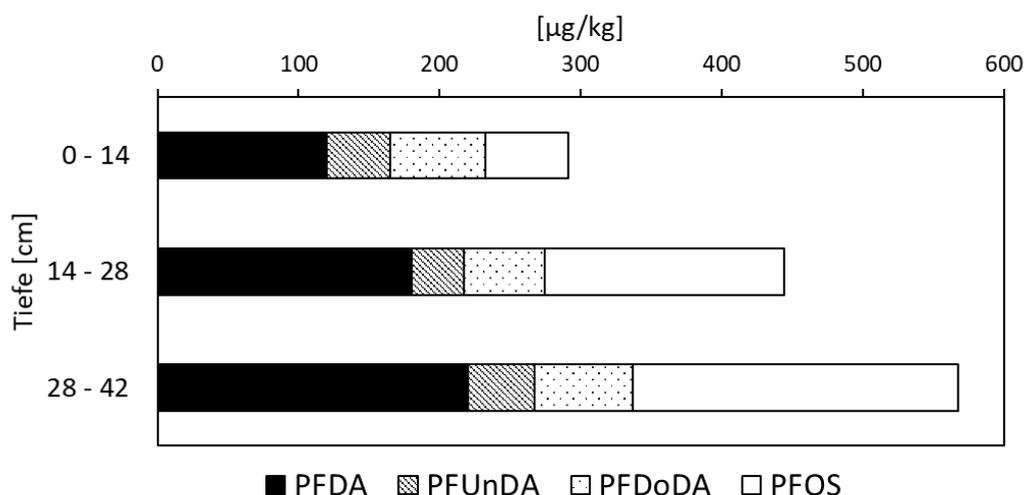


Abbildung 42: Feststoffgehalte (PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFOS) im N-1-Lysimeter in verschiedenen Bodenschichten.

In Abbildung 43 werden die Feststoffgehalte der perfluorierten Carbon- und Sulfonsäuren sowie der polyfluorierten Verbindungen (u.a. PAPs) zusammengefasst und mit den Gehalten vor dem Versuch verglichen. Die Referenzgehalte der behandelten Böden (vor den Versuchen) wurde hier aus den N-1-Gehalten berechnet. Im Versuchsverlauf nahm der Gehalt der Carbon- und Sulfonsäuren ab: die kurz-kettigen Substanzen sind bis Versuchsende ($\text{WF} \approx 4 \text{ L}/\text{kg}$) eluiert, zurück blieben die langkettigen Verbindungen (überwiegend PFDA, PFUnDA, PFDoDA und PFOS). Nach Versuchsende wurden bei den polyfluorierten Verbindungen deutlich höhere Konzentrationen gemessen als vor dem Versuch. In den gesättigten Versuchen blieb der Gesamtgehalt der Vorläufersubstanzen hingegen näherungsweise konstant (siehe Abbildung 27). Dabei wurde jedoch auch eine Zunahme von monoPAP-Verbindungen und eine Abnahme von diPAP-Verbindungen festgestellt. Im Lysimeterversuch (ungesättigte Bedingungen) erhöhten sich sowohl die Gehalte der monoPAPs wie auch der diPAPs (Abbildung 44). Das wurde in allen Materialien festgestellt. Dies kann zum einen durch eine – bei ungesättigten Bedingungen – erhöhte Neubildung aus triPAPs hervorgerufen werden, zum anderen könnte sich die Extrahierbarkeit

der Substanzen während des Versuchs erhöht haben. Unabhängig davon ist mit einem höheren Ausgangsgehalt an Vorläufersubstanzen als in der Feststoffanalyse zu Projektbeginn (Abbildung 4) gemessen zu rechnen. Der EtFOSAA-Gehalt im N-1-Lysimeter (Ausgangsgehalt ca. 75 µg/kg) änderte sich im Versuchsverlauf kaum (Abbildung 44). Außerdem wird nur eine geringe Elution beobachtet (< 2 µg/kg). In den behandelten Böden wird EtFOSAA im Eluat nur in Spuren gemessen, jedoch ist nach Versuchsende der Gehalt deutlich geringer als beim N-1-Lysimeter. Diese Beobachtung könnte allerdings durch eine unvollständige Extraktion in den behandelten Böden (Einfluss Aktivkohle) hervorgerufen werden. Da dies bei den PAPs jedoch nicht so ist, könnte dies auf unterschiedliche Transformationen hindeuten.

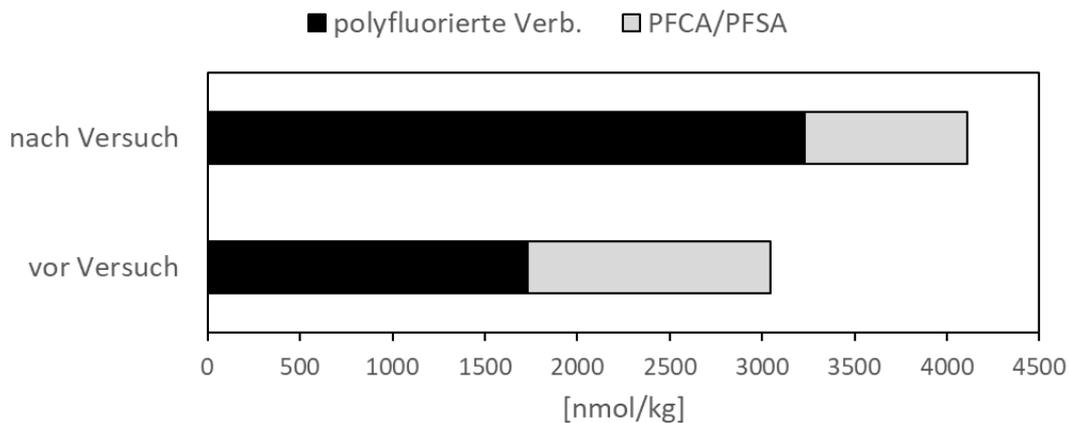


Abbildung 43: Feststoffgehalte vor und nach den Lysimeterversuchen mit N-1 aufgeteilt in Gehalte von weiteren gemessenen polyfluorierten Verbindungen und der Summe aus PFCA und PFSA).

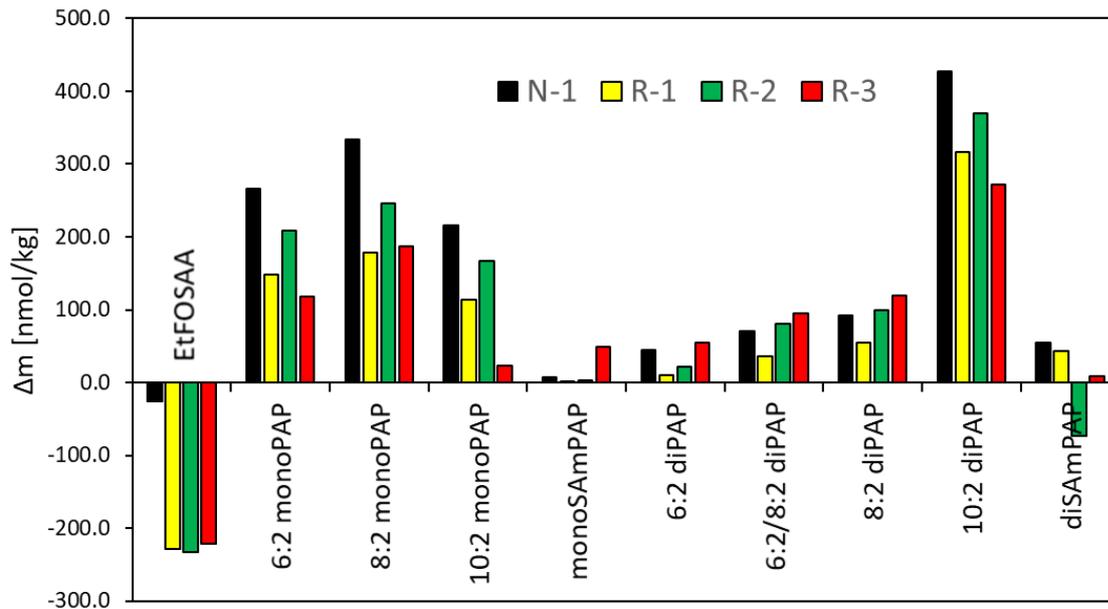


Abbildung 44: Differenz der Feststoffgehalte von gemessenen Vorläufersubstanzen vor und nach den Lysimeterversuchen. Positive Werte bedeuten einen Massenzugewinn im Versuch.

3.5 Vergleich unterschiedlicher Skala / Versuchsmethoden

3.5.1 Vergleich von Infinite-Sink- und Säulenversuchen

Da im Infinite-Sink-Versuch kein WF definiert werden kann (Verteilungsungleichgewicht durch Sorbens, Wassermenge im Ansatz spielt theoretisch keine Rolle), können die Ergebnisse aus Infinite-Sink- und Säulenversuchen zunächst nur auf Basis der Versuchszeit miteinander verglichen werden. Es wurde jedoch untersucht, ob die Versuchszeit im Infinite-Sink-Versuch auf ein WF-Verhältnis übertragen werden kann.

Die Säulenversuche mit dem Ausgangsmaterial N-1 wurden mit unterschiedlichen Durchflussraten und damit mit unterschiedlichen Kontaktzeiten durchgeführt. Die Kontaktzeiten waren ausreichend lang, um bei einer Darstellung des Austrags als Funktion des WF-Verhältnisses „identische“ Kurven zu erhalten. In Abbildung 45 sind die Summenkurven aus diesen Versuchen über die Versuchszeit aufgetragen, dabei liegen die Kurven erwartungsgemäß nicht aufeinander. Die Summenkurven aus den IS-Versuchen (Abbildung 45, blau) liegen in dieser Betrachtung zwischen den Summenkurven aus Säulenversuchen mit einer Kontaktzeit zwischen 5 h und 11 h. Somit wurde in dem Säulenversuch mit einer Kontaktzeit von 5 h eine höhere Desorptionsrate gemessen als im IS-Versuch. Dies könnte durch die im IS-Versuch notwendige Abfolge zweier Prozesse (mit jeweils nicht erfasster Kinetik) bedingt sein: Desorption vom Bodenmaterial und Adsorption auf Kornkohle (siehe auch Kapitel 3.1: Infinite-Sink-Versuche).

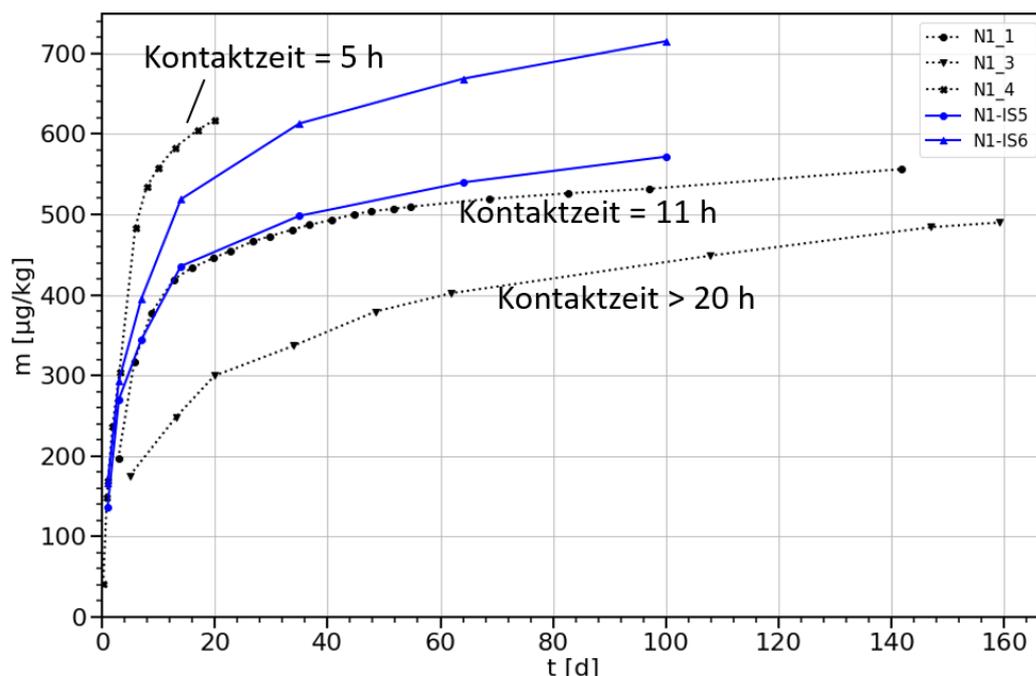


Abbildung 45: Summenkurven ($\Sigma 27$ PFAS) aus Infinite-Sink-Versuchen (blau) und gesättigten Säulenversuchen (schwarz) mit unterschiedlichen Kontaktzeiten (in allen Versuchen Material N-1).

Bis Versuchsende wurden im IS-Versuch höhere desorbierte PFAS-Massen erfasst. Die zuvor beschriebene geringere Desorption als im Säulenversuch mit Kontaktzeit von 5 h spielt somit nur in den ersten

2-4 Wochen eine Rolle. In Abbildung 46 ist die Zusammensetzung der jeweils beobachteten PFAS-Desorption dargestellt.

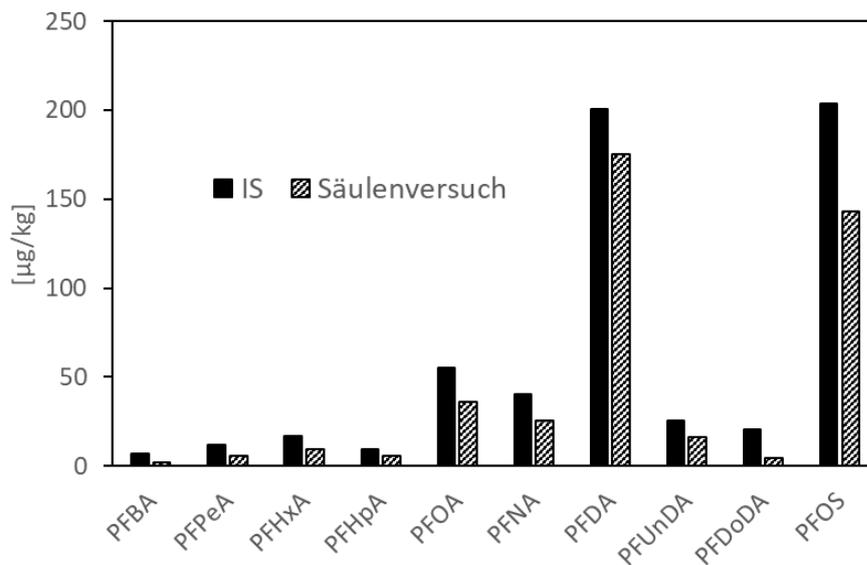


Abbildung 46: Zusammensetzung der PFAS-Elution (desorbierte Massen) bei Material N-1 im IS-Versuch (100 Tage) und im Säulenversuch (WF = 40 L/kg).

Für die 27 Einzelsubstanzen, die in jeder Probe gemessen wurden, wurden Massenbilanzen aufgestellt. Die Differenz der Feststoffgehalte (nach methanolischer Extraktion) vor und nach den Versuchen wurde verglichen mit den in den Versuchen desorbierten Massen (im IS-Versuch durch die Analyse der Kornkohle-Extrakte bestimmt, im Säulenversuch durch Analyse der Eluatproben). Der Massenverlust bzw. Massenzugewinn ist in Abbildung 47 für IS-Versuche und Säulenversuche mit dem Ausgangsmaterial N-1 aufgetragen (im Anhang in Abbildung 87 sind die Lysimeterdaten enthalten). Beim IS-Versuch werden überwiegend desorbierte Massen festgestellt, die über den Feststoffgehalten nach methanolischer Extraktion liegen. Beim Säulenversuch hingegen werden Massenverluste beobachtet. Dies könnte durch Verluste durch Adsorption an Probengefäßen und Adsorption an Luft-Wasser-Grenzflächen hervorgerufen werden. Am deutlichsten wird der Unterschied in beiden Versuchsmethoden bei PFDA und PFOS. Der positive Wiederfindungen beim IS-Versuch könnte durch die erhöhte Desorption beim abrasiven Schütteln hervorgerufen werden. Ein weiterer Faktor könnte dabei die Umwandlung während der Heißextraktion von auf der Kornkohle adsorbierten Vorläufersubstanzen darstellen. Ohne weitere Versuche mit Dotierung von Vorläufersubstanzen kann dieser Einfluss jedoch nicht überprüft werden.

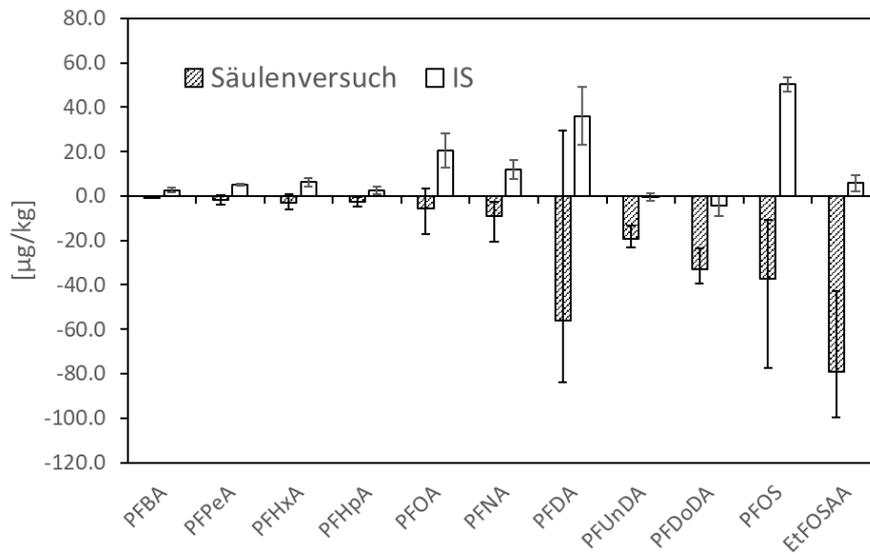


Abbildung 47: Massenbilanzen beim IS-Versuch und Säulenversuch mit Material N-1.

Die Feststoffgehalte von Vorläufersubstanzen nach den Versuchen mit Material N-1 sind in Abbildung 48 gegenübergestellt (im Anhang in Abbildung 88 sind auch die Lysimeterdaten enthalten). Es wird deutlich, dass die Konzentrationen nach den IS-Versuchen deutlich niedriger sind als nach den Säulenversuchen. Die Verbindung diSAM-PAP stellt dabei eine Ausnahme dar. Eine höhere Desorption dieser Vorläufersubstanzen im IS-Versuch liegt nahe. Eine abschließende Beurteilung kann auf Basis der verfügbaren Daten jedoch nicht gegeben werden. Es ist offen, inwieweit die Vorläufersubstanzen an der IS-Kornkohle adsorbieren und was bei der Heißextraktion mit diesen Verbindungen passiert (Extraktion und/oder Transformation). Eine Transformation dieser Verbindungen durch die Heißextraktion könnte auch zu den erhöhten Wiederfindungen von PFDA und PFOS (Abbildung 46) beitragen.

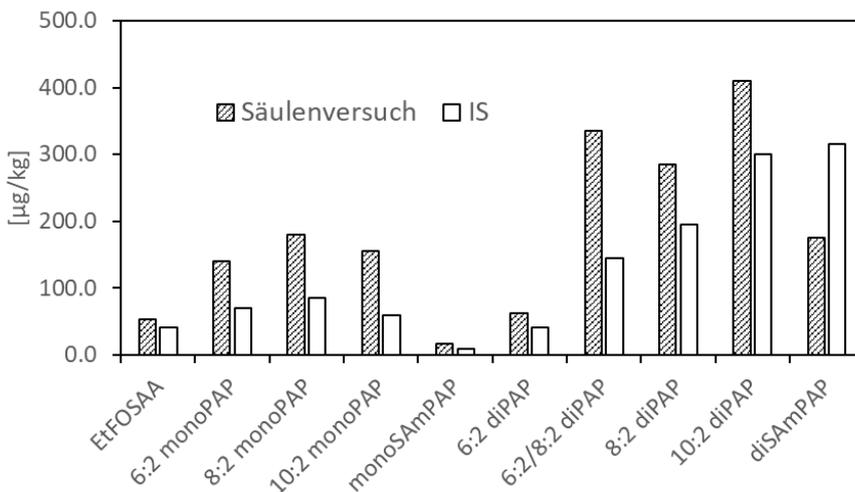


Abbildung 48: Feststoffgehalte von Vorläufersubstanzen in N-1 nach IS-Versuchen und Säulenversuchen.

Die Säulenversuche mit den behandelten Böden wurden ausschließlich mit einer Kontaktzeit von 11 h durchgeführt, sodass der Vergleich wie in Abbildung 45 für die behandelten Böden nicht direkt untersucht werden kann. In den IS-Versuchen wurde eine höhere Desorptionsrate gemessen (Abbildung 49).

Auffallend ist besonders die erhöhte PFAS-Desorption beim IS zu Versuchsbeginn. Auch im weiteren Versuchsbetrieb liegt die Desorptionsrate im IS über der der Säulenversuche. Es ist jedoch anzunehmen, dass die Desorption (je Zeiteinheit) in den Säulenversuchen durch niedrigere Kontaktzeiten erhöht werden kann. Im Vergleich der Einzelsubstanzen zeigt sich bei R-1 und R-2 ein zusätzlicher Unterschied: zwar desorbieren alle Verbindungen (mit Ausnahme von PFPeA) in größerem Umfang, jedoch werden im IS-Versuch mit diesen Mischungen vor allem mehr langkettige Verbindungen ausgewaschen (Abbildung 50, für weitere Böden siehe im Anhang Abbildungen Abbildung 89, Abbildung 90 und Abbildung 91).

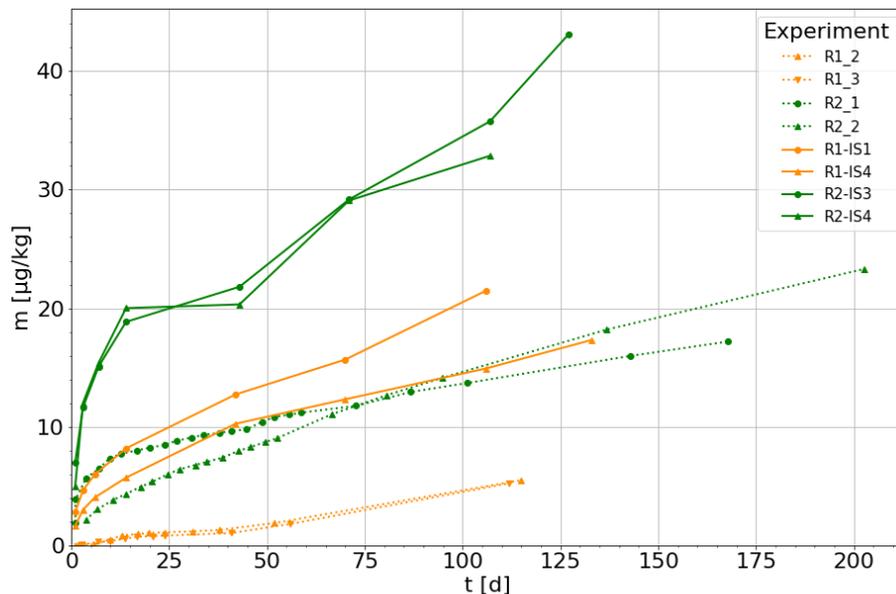


Abbildung 49: Summenkurven ($\Sigma 27$ PFAS) aus Infinite-Sink-Versuchen (durchgezogene Linien) und Versuchen mit gesättigten Säulen mit unterschiedlichen Kontaktzeiten (gepunktete Linien) mit R-1 (orange) und R-2 (grün).

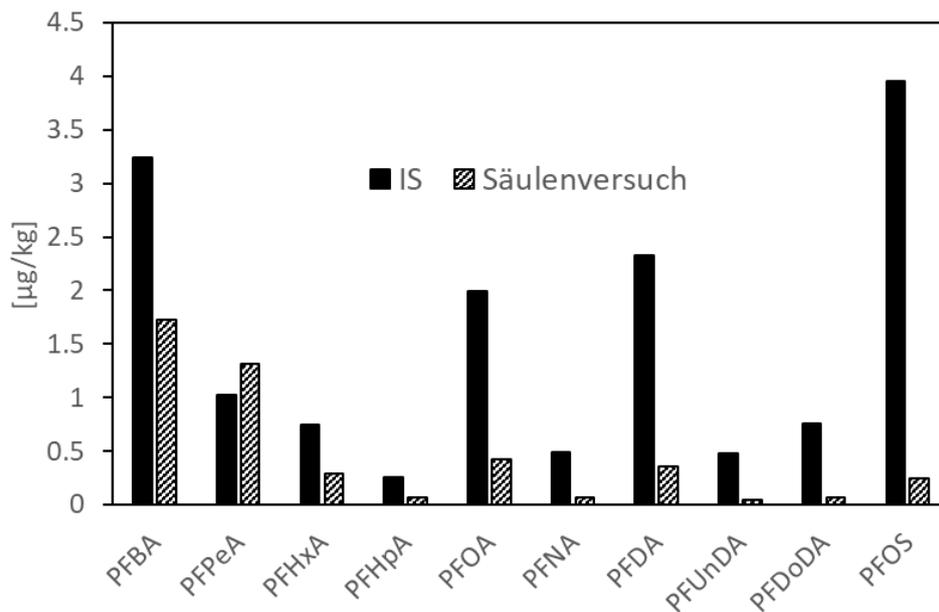


Abbildung 50: Zusammensetzung der PFAS-Elution (desorbierte Massen) bei Material R-1 im IS-Versuch (100 Tage) und im Säulenversuch (WF = 40 L/kg) (höhere Desorption langkettiger Verbindungen bei IS).

In Abbildung 49 ist der typische Verlauf der in IS- und Säulenversuchen mit den Materialien R-1 und R-2 gemessenen Desorption zu erkennen: eine erhöhte Desorption zu Versuchsbeginn, gefolgt von einer näherungsweise konstanten Desorptionsrate. Für den Bereich der konstanten Desorption (beim IS-Versuch ab Tag 14) wurden die als konstant angenommenen Desorptionsraten von Einzelsubstanzen mittels linearer Regression bestimmt. Dies wurde sowohl für die Daten aus den IS-Versuchen – hier wurde die Desorptionsrate in $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}$ ermittelt – als auch für die Daten aus den Säulenversuchen – die Desorption wird in $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{WF}$ bestimmt – durchgeführt. In Abbildung 51 wurden diese Desorptionsraten in einem Transferfaktor verrechnet. Der Faktor gibt für den Bereich der linearen Desorption an, wie viel L/kg (WF-Verhältnis) im Säulenversuch ein Tag im IS-Versuch entsprechen. Es ergeben sich teilweise große Unterschiede für die Einzelsubstanzen und für die beiden Materialien. Generell wird der Trend zur erhöhten Desorption von langkettigen PFAS im IS-Versuch auch hier deutlich. Dieser Zusammenhang ist beim Material R-1 ausgeprägter als bei R-2. Eine generelle Übertragung der IS-Versuchszeit auf ein WF-Verhältnis kann nicht abgeleitet werden. Dies ist stoff- und materialspezifisch unterschiedlich. Des Weiteren muss der Einfluss der Kontaktzeit im Säulenversuch mit behandelten Böden untersucht werden.

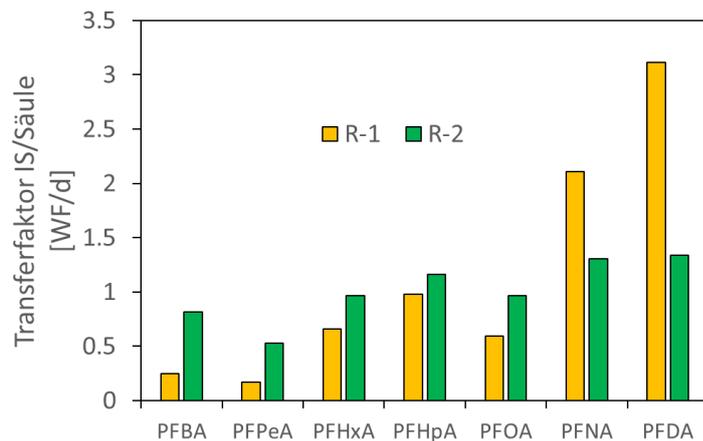


Abbildung 51: Transferfaktoren für Carbonsäuren bei R-1 und R-2 zur Übertragung der Versuchszeit im Infinite-Sink auf ein WF-Verhältnis.

Wie in den Kapiteln zu den jeweiligen Versuchsverfahren gezeigt, wird sowohl in den IS- als auch in den Säulenversuchen eine starke Abhängigkeit der Immobilisierungswirksamkeit zur Kettenlänge der Verbindungen festgestellt. Dieser Zusammenhang ist zwar bei den Säulenversuchen ausgeprägter, wird jedoch auch in den IS-Versuchen ausreichend dargestellt. Eine erhöhte Elution von kurzkettigen Verbindungen bei R-3 wird jedoch nur in den Säulenversuchen deutlich. Außerdem erfolgt die PFBA-Elution im IS-Versuch mit R-1 und R-2 rasch (bis Tag 7), im Säulenversuch erst bei einem WF-Verhältnis größer 20 L/kg.

3.5.2 Vergleich der Daten aus Säulen- und Lysimeterversuchen

Die Elutionsdaten aus Säulen- und Lysimeterversuchen können auf Basis des WF-Verhältnisses miteinander verglichen werden. Im Folgenden sind die wichtigsten Erkenntnisse zusammengefasst:

- Sowohl bei N-1 als auch bei R-3 stimmen die jeweiligen Summenkonzentrationen und die Summenkurven ($\Sigma 27$ PFAS) in Säulen- und Lysimeterversuchen bis zu $WF \approx 3$ L/kg (aktuell erreichtes WF-Verhältnis im R-3-Lysimeter) weitgehend überein (Abbildung 52).
- Die Summe der eluierten Masse liegt beim N-1-Lysimeter leicht unter der in den Säulenversuchen eluierten Masse (Abbildung 52).
- Eine Betrachtung der Einzelsubstanzen zeigt, dass langkettige Verbindungen (Carbonsäuren $> C8$ und PFOS) im Lysimeter bei ähnlichen WF-Verhältnissen in geringerem Maße eluieren (Abbildung 53). Die Adsorption an Luft-Wasser-Grenzflächen im Lysimeterversuch könnte hierbei eine Rolle spielen (Brusseau, 2018).
- Beim unbehandelten Boden N-1 ist beim Konzentrationsverlauf der Carbonsäuren mit Kettenlängen bis C8 eine gute Übereinstimmung zwischen Säulen und Lysimeter zu sehen. Bei gleichem WF-Verhältnis von ca. 4 L/kg ist jedoch eine höhere Elution im Lysimeter zu beobachten (Abbildung 54, Abbildung 55). Für PFDA, PFUnDA und PFDoDA (langkettige Carbonsäuren) beträgt die eluierte Masse bei 4 L/kg im Lysimeter unter 20 % der eluierten Masse in den Säulenversuchen, bei PFOS

ca. 40 %. Bei ungesättigten Bedingungen ist daher bei langkettigen Verbindungen mit einer deutlich höheren Retardation zu rechnen. Für die behandelten Böden ist diese Betrachtung im Anhang in den Abbildungen 92-95 zu finden.

- Zu Beginn des Lysimeterversuchs ($WF < 1 \text{ L/kg}$) erreichen die langkettigen Substanzen wie PFOS und PFDA bereits ein (lokales) Konzentrationsmaximum mit anschließendem Rückgang der Elution. Ab einem WF von $1,5 \text{ L/kg}$ steigen die Konzentrationen jedoch wieder an. Hierbei wurde das erste Durchbrechen wahrscheinlich durch den gesättigten Einbau des Bodenmaterials (partikelgebundener Transport) hervorgerufen, der zweite Anstieg ist als die eigentliche, ungestörte Elution zu betrachten. Langkettige Substanzen werden demnach in den Lysimeterversuchen stärker retardiert. Das könnte mit einer zusätzlichen Retardation durch Anlagerung an Luft-Wasser-Grenzflächen zusammenhängen (wie beschrieben von Brusseau (2018)). Denkbar ist auch eine sorptionsbedingte Retardation in der Grobsandauflage und am Lysimeterauslauf. Alternativ ist es möglich, dass im Lysimeter insgesamt weniger langkettige Verbindungen eluieren (Einfluss Luft-Wasser-Grenzschicht, immobiles Porenwasser, Einfluss Versuchsaufbau (Sorption an Sandschicht und/oder Glasglocke), Bildung von nicht-extrahierbaren Rückständen (NER)).
- Bei den Mischungen R-1 und R-2 ist der Vergleich weitgehend von der unterschiedlichen PFBA-Elution geprägt, die im Lysimeterversuch bei deutlich niedrigeren WF-Verhältnissen und in höheren Konzentrationen (R-1: $> 10 \text{ } \mu\text{g/L}$, R-2: ca. $5 \text{ } \mu\text{g/L}$) abläuft (siehe auch Kapitel 3.3). Dieses Verhalten wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

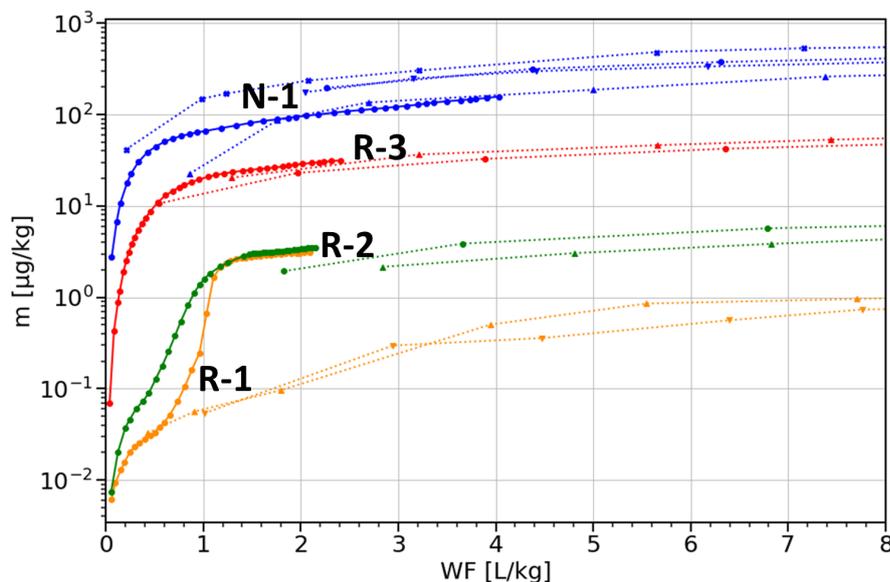


Abbildung 52: Summenkurven ($\Sigma 27\text{PFAS}$) aus Säulen- (gepunktete Linien) und Lysimeterversuchen (durchgezogene Linien) mit N-1 (blau, unbehandelter Boden), R-1 (orange), R-2 (grün) und R-3 (rot).

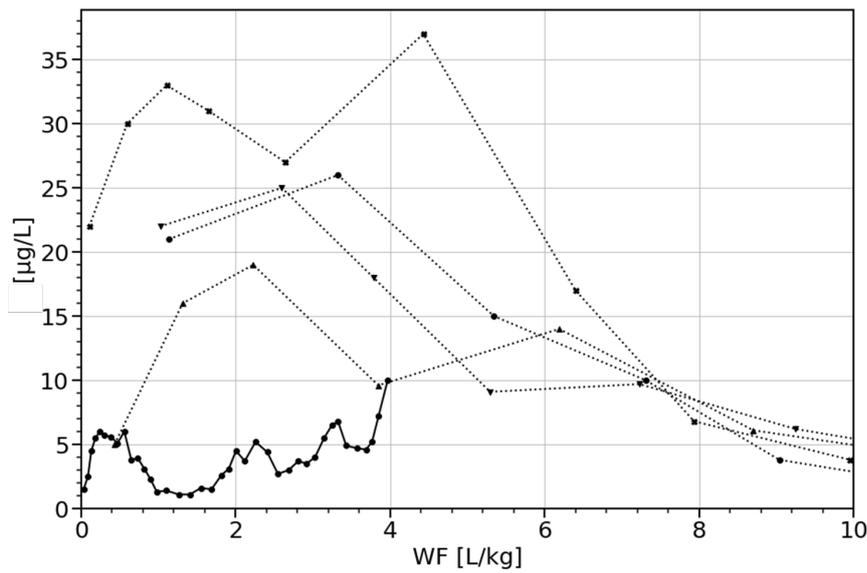


Abbildung 53: PFDA-Eluatkonzentrationen in den Säulenversuchen (gepunktete Linien) und im Lysimeterversuch (durchgezogene Linie) für N-1.

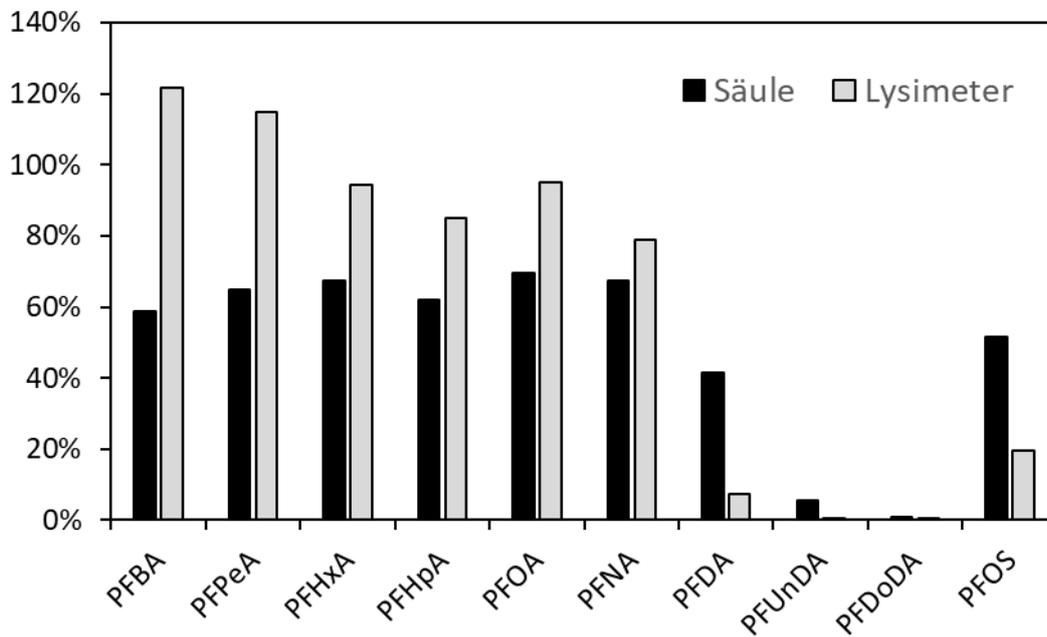


Abbildung 54: Vergleich der Elution relativ zum Feststoffgehalt im N-1-Ausgangsmaterial in Lysimeter und Säule (WF 4 L/kg).

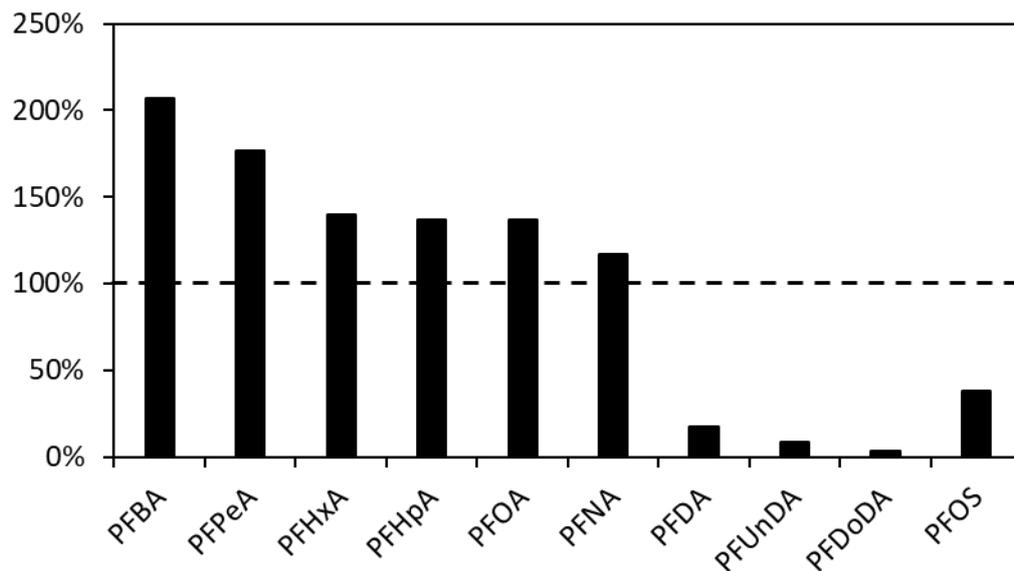


Abbildung 55: Elution im Lysimeterversuch mit N-1 relativ zur Elution in den Säulenversuchen (bei $WF \approx 4 \text{ L/kg}$). Über 100 % bedeutet eine höhere eluierte Masse im Lysimeterversuch.

Sowohl in den Säulen- als auch in den Lysimeterversuchen mit den Materialien R-1 und R-2 wurde eine verzögerte Elution von kurzkettigen Substanzen (PFBA, PFPeA) festgestellt. Die Elution erfolgte jeweils bei stark abweichenden WF-Verhältnissen: in den Säulenversuchen nach 20 L/kg, in den Lysimeterversuchen bei circa 1 L/kg. Auch die Eluatkonzentrationen waren unterschiedlich: in den Säulenversuchen wurden maximal 150 ng/L gemessen, in den Lysimetern dagegen bis zu 13 µg/L. Aufgetragen über die Versuchszeit ergeben die Summenkurven von PFBA (Abbildung 56) einen ähnlichen Verlauf: die PFBA-Elution läuft mit einer ähnlichen zeitlichen Rate ab. Somit ist zu vermuten, dass diese verzögerte PFBA-Desorption von einem zeitabhängigen Prozess beeinflusst ist. Dazu gehören Biotransformationen (Abbau von Vorläufersubstanzen).

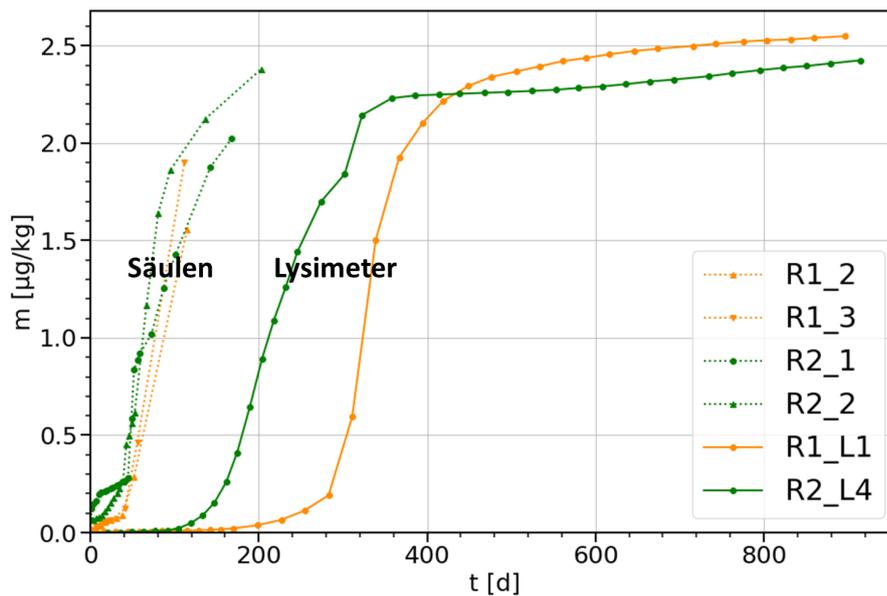


Abbildung 56: PFBA-Summenkurven aus Säulen- und Lysimeterversuchen mit R-1 (orange) und R-2 (grün).

Um den PFBA-Transport in behandelten Böden zu untersuchen, wurde ein zusätzlicher Säulenversuch durchgeführt: aus unbelastetem Bodenmaterial (möglicher Abbau von Vorläufersubstanzen wird ausgeschlossen) wurde eine Bodenmischung nach der R-1-Rezeptur hergestellt und in eine Säule gepackt, nach vollständiger Sättigung wurde bei kontinuierlicher Durchströmung eine definierte PFBA-Menge ($39,6 \mu\text{g}$) als Pulsinjektion zugegeben. Der Säulenversuch wurde bis zu einem WF von ca. $30 \text{ L}/\text{kg}$ betrieben. Die PFBA-Konzentrationen im Eluat lagen nur einmal mit $7 \text{ ng}/\text{L}$ über der Bestimmungsgrenze ($1 \text{ ng}/\text{L}$), die Wiederfindung im Eluat lag bei $0,01 \%$. Dies bedeutet, dass die PFBA-Elution durch die Aktivkohle in der R-1-Mischung sorbiert und stark retardiert wird. In diesem Versuch, in dem die Biotransformation von Vorläufersubstanzen ausgeschlossen wird, wurde kein verzögerter Austrag von PFBA festgestellt. Somit ist es weiterhin möglich, dass Biotransformationen in den Versuchen mit R-1 und R-2 zu einem verzögerten PFBA-Austrag führen. Dabei könnte auch kompetitive Sorption eine Rolle spielen, wie beispielsweise schon von Gellrich et al. (2012) für unbehandelte Böden und von McCleaf et al. (2017) bei der Sorption für Aktivkohle berichtet wurde. Vorläufersubstanzen (PAP-Verbindungen) sind überwiegend auf den Bodenpartikeln adsorbiert. Bei Transformationen entstehen aus einer Verbindung meist zwei Produkte. Es ist denkbar, dass ein Teil dieser Transformationsprodukte anschließend PFBA aus den reversiblen Bindungen an der Aktivkohle drängt. In geringerem Maße könnte das auch mit PFPeA geschehen. Zur vollständigen Aufklärung dieses Verhaltens sind aber weitere Forschungsarbeiten notwendig.

3.6 Chemische Analytik

3.6.1 Übersicht zu den durchgeführten Analysen

Die Hauptaufgabe der chemischen Analytik am TZW bestand überwiegend aus den zahlreichen Analysen zu den bei VEGAS laufenden Säulen-, Laborlysimeter- und Infinite-Sink-Versuchen mittels bereits genormter und/oder am TZW entwickelter Analysenmethoden. Es handelte sich dabei in der Mehrzahl um wässrige Eluate, methanolische Extrakte aus Infinite-Sink-Versuchen sowie einige Bodenproben. Mit Ausnahme der Extraktion der Aktivkohleproben aus den Infinite-Sink-Versuchen wurden alle Analysen komplett im TZW-Labor durchgeführt. Die vierstufige sequentielle Heißextraktionen mit Methanol an den Aktivkohleproben wurde am TZW entwickelt und anschließend vor Ort im VEGAS-Labor angewandt. Die methanolischen Extrakte werden zur Konzentrationsbestimmung ans TZW geliefert. Insgesamt wurden 71 Bodenproben, 392 Eluate und 133 Infinite-Sink-Extrakte untersucht. Hinzu kamen Blindwertuntersuchungen und die Analysen zur Methodenentwicklung des Infinite-Sink-Versuchs.

Die PFAS aus den Stoffklassen der Perfluoralkylcarbonsäuren (PFCA), Perfluoralkylsulfonsäuren (PFSA) und weitere PFAS (insgesamt 27 Einzelstoffe) wurden mittels HPLC-MS/MS-Bestimmung in Anlehnung an DIN 38407-42 für wässrige Proben und DIN 38414-14 für Bodenproben analysiert.

Die Analyse von PAP und SamPAP (9 Einzelstoffe) in Bodenproben wurden nach einer Hausmethode analysiert, die auf der Methode von Nürenberg et al. (2018) basiert. Hierbei wurde die Extraktion modifiziert, um eine gleichzeitige Extraktion von PAP und SAMPAP zu ermöglichen. Zur Extraktion wurden 0,1 g gefriergetrocknete und gemahlene Bodenprobe zweimal mit je 5 mL einer Mischung aus 70 % MeOH und 30 % Reinstwasser mittels Ultraschall (15 min) und nachfolgendem Schütteln (30 min) extrahiert. Die Extrakte wurden vereinigt, mittels Vakuumzentrifugation zur Trockene eingengt und mit 1 mL 80 % MeOH/20 % Wasser (beide mit 0,1 % NH₄OH) rückgelöst. Die Zielverbindungen wurden mittels HPLC-MS/MS mit negativer Elektrospray-Ionisierung analysiert. Die Trennung der Zielverbindungen erfolgte an einer Acquity UPLC BEH C18-Säule (Waters) und binärer Gradientenelution (Reinstwasser/Methanol (beide mit 0,1 % NH₄OH)).

Als summarische Parameter wurden in wässrigen Eluaten das adsorbierbare organisch gebundene Fluor (AOF, DIN 38409-59) und der Total Oxidizable Precursor (TOP)-Assay bestimmt. In Feststoffproben wurden als summarische Parameter das extrahierbare organisch gebundene Fluor (EOF) (Lange, Körner, & Müller (2017) und Sacher et al. (2019)) und der TOP-Assay nach methanolischer Extraktion mit einer optimierten Methode nach Janda et al. (2019) bestimmt.

3.6.2 Überprüfung der PFAS-Wiederfindung bei der Membran-Filtration wässriger Proben

Beim Projekttreffen mit dem Forschungsbeirat am 19.09.2019 wurde beschlossen, wegen der Schwierigkeit der PFAS-Analytik an trüben Eluaten einen Filtrationsschritt mit Membranfiltern aus regenerierter Cellulose mit einer Trenngrenze von 0,45 µm einzuführen. Dieser Vorgehensweise wurde von den Vertretern aller vertretenen Forschungsvorhaben zum Thema PFAS sowie vom Forschungsbeirat zugestimmt. Inwieweit verschiedene homologe PFAS bei diesem Filtrationsschritt aus der wässrigen Phase

verloren gehen würden, wurde daher im TZW-Labor mittels einer Versuchsreihe geklärt, die nachfolgend beschrieben ist.

Zur Bestimmung der PFAS-Wiederfindungen wurde eine Trinkwasserprobe (100 mL Karlsruher Leitungswasser) auf dem Konzentrationsniveau 50 ng/L mit einem PFAS-Mischstandard (PFCA, C4-C14, Perfluoralkansulfonsäuren (PFSA, C4-C10)) dotiert. 100 mL dieser Probe wurden in zehn Fraktionen je 10 mL über einen Kombi-Spritzenfilter (Glasfaser (GF), 0,7 µm/regenerierte Cellulose (RC), 0,45 µm, Abbildung 57) filtriert, getrennt gesammelt, aufgearbeitet und mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Elektrospray-Tandem-Massenspektrometrie (HPLC-ESI-MS/MS) analysiert. Zur Extraktion des auf dem Filter adsorbierten Anteils der jeweiligen PFAS wurde der Filter nach der Filtration mit 4 mL MeOH und 6 mL ammoniakalischem MeOH (0,1% NH₄OH) eluiert. Anschließend wurde der Filterextrakt durch Lösungsmittelwechsel aufgearbeitet und mittels HPLC-ESI-MS/MS auf PFAS analysiert. Aus den ermittelten Massen in Lösung und auf dem Filter wurde eine Massenbilanz aufgestellt.



Abbildung 57: Spritzenvorfilter CHROMAFIL® GF/RC, bestehend aus einem eingangsseitigen schwarzen Teil (Glasfaserfilter, Porenweite: 0,7 µm) und einem darunter liegenden blauen Teil (Membranfilter aus regenerierter Cellulose, Porenweite: 0,45 µm).

In Abbildung 58 und Abbildung 59 sind die erhaltenen Wiederfindungen in Abhängigkeit von der Kettenlänge der PFAS sowie dem filtrierten Wasservolumen dargestellt. Wie man gut erkennen kann, liegen die gemessenen Konzentrationen der PFCA mit einer Kettenlänge bis etwa $\leq C10$ und der PFSA bis etwa $\leq C8$ nahe am Sollwert von 50 ng/L. Bei kleinen durchgesetzten Filtratvolumina hingegen treten z. T. massive Verluste der langkettigen Vertreter $\geq C11$ bei den PFCA und $\geq C8$ bei den PFSA auf. Da diese langkettigen PFAS allerdings kaum in wässrigen Eluaten als gelöste Verbindungen enthalten sind und zudem der partikulär gebundene Anteil zu einer Überschätzung der tatsächlichen Quellstärke eines Bodens führen würde, ist dies nur ein geringer Nachteil der Filtration. Hingegen werden die in Eluaten wichtigen PFAS mit kurzen bis mittleren Kettenlängen (PFCA bis einschließlich C10 und PFSA bis einschließlich C8) nahezu quantitativ erfasst.

Für die in diesem Projekt durchgeführten Eluatuntersuchungen wurde eine Filtration mit diesen Filtern nach Zentrifugation durchgeführt. Dabei wurde für PFAS-Analysen die Fraktion zwischen 5 mL und 55 mL als zu untersuchende Fraktion festgelegt.

Für einige bei diesem Experiment eingesetzten PFSA traten größere positive Abweichungen vom Sollwert auf. Für diese Verbindungen waren zum Zeitpunkt der Untersuchung keine isotopenmarkierten internen Standards (IS) käuflich erhältlich, sodass die bei der massenspektrometrischen Detektion mittels ESI-MS/MS auftretenden positiven Matrixeffekte nicht kompensiert werden können. Darum sind diese Ergebnisse mit einem größeren Fehler behaftet als die übrigen Analyten.

Sehr anschaulich wird die Adsorption der langkettigen PFAS am Filtermaterial durch die in Abbildung 60 gezeigte Massenbilanz. Positive Abweichungen bis zu ca. 30 % vom Sollwert der Gesamtmasse treten bei den langkettigen Vertretern auf. Diese Abweichungen gehen z. T. auf Matrixeffekte (s.o.) und z. T. wahrscheinlich auf deren starken Tensidcharakter, d. h. auf die Anreicherung in der Grenzfläche zwischen Lösung und der Luft, zurück, was zusätzlich zu Ungenauigkeiten bei der Quantifizierung führen kann.

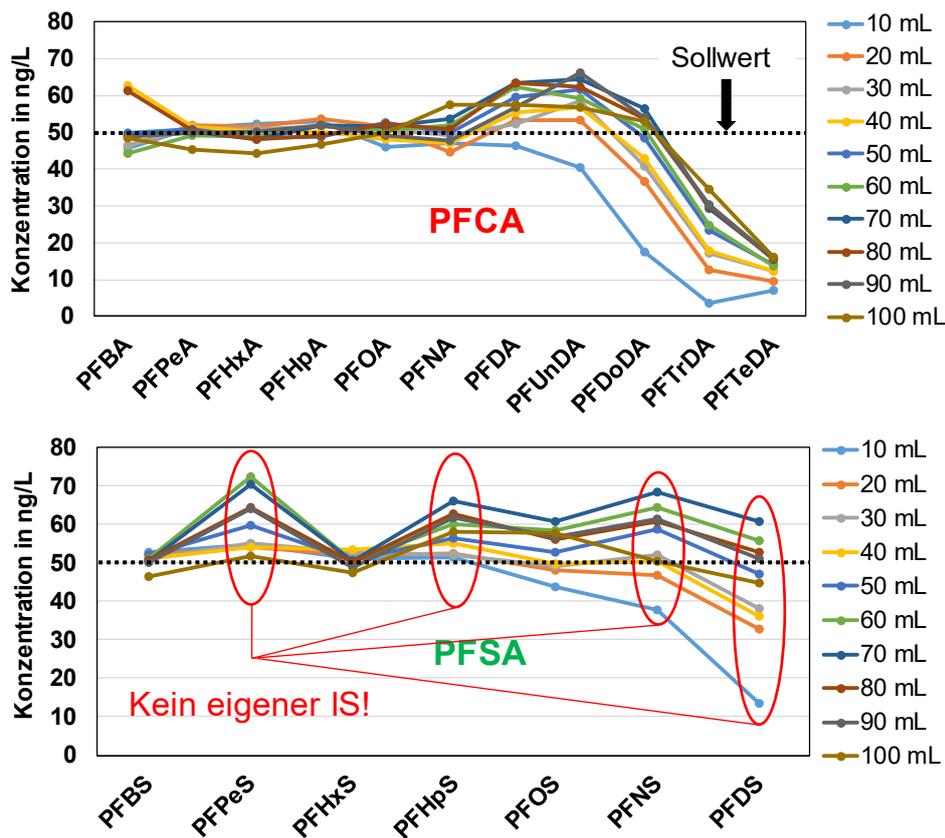


Abbildung 58: Konzentrationen der dotierten PFCA (oben) und PFSA (unten) in den einzelnen Fraktionen des Filtrationsversuchs in Abhängigkeit von der PFAS-Kettenlänge; Sollkonzentration: jeweils 50 ng/L.

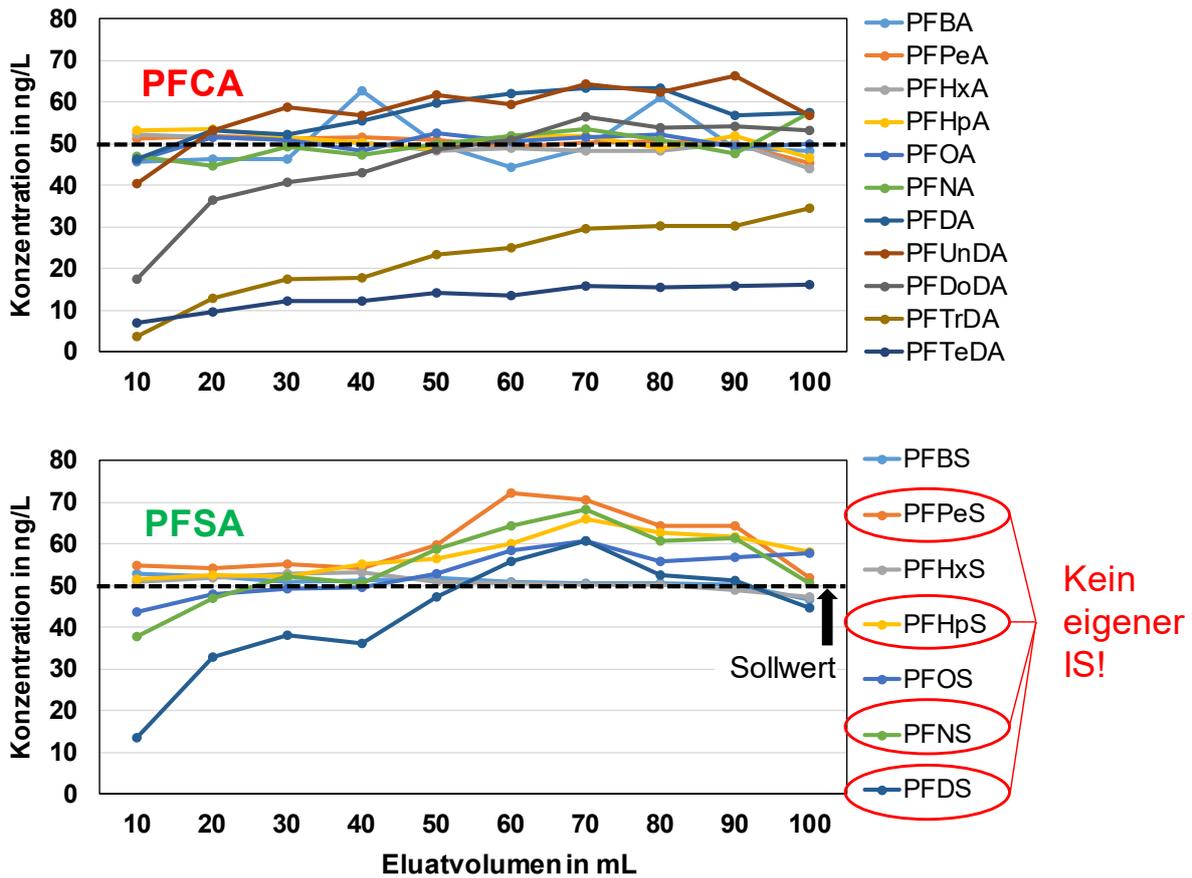


Abbildung 59: Konzentrationen der dotierten PFCA (oben) und PFSA (unten) in den einzelnen Fraktionen des Filtrationsversuchs in Abhängigkeit vom durchgesetzten Filtratvolumen; Sollkonzentration: jeweils 50 ng/L.

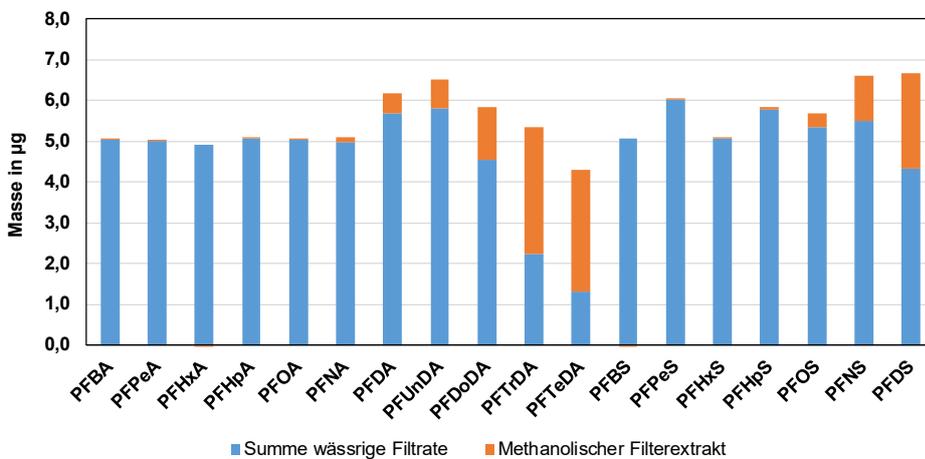


Abbildung 60: Massenbilanz der dotierten PFAS über alle 10 Fraktionen beim Filtrationsversuch in Abhängigkeit von der PFAS-Kettenlänge; Sollwert der Gesamtmasse: jeweils 5 µg.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die ausgewählte Filtrationsmethode zur Entfernung der Trübstoffe aus den im Projekt anfallenden Eluaten geeignet ist, um die relevanten, gelöst vorliegenden PFAS mit kurzen bis mittleren Kettenlängen nahezu quantitativ zu erfassen.

3.6.3 Auswahl eines Adsorbens für das Infinite Sink-Verfahren anhand von PFAS-Wiederfindungen

Das Prinzip des Infinite-Sink-Verfahrens besteht darin, einen Feststoff (hier Boden oder mit Immobilisierungsmitteln modifizierter Boden) mit Wasser in einem Schüttelversuch auszulaugen und die ausgelaugten Zielverbindungen über die Wasserphase an ein räumlich vom untersuchten Feststoff getrennten Adsorbens, z. B. Aktivkohle, das sich in der Lösung befindet, zu adsorbieren. Anschließend wird das Adsorbens aus der Lösung entfernt, extrahiert und die adsorbierte Masse an ausgelaugtem Stoff analytisch bestimmt. Die Lösung wird erneut mit frischem Adsorbens in Kontakt gesetzt, und diese Prozedur wird so lange wiederholt, bis keine Zielverbindung aus dem untersuchten Feststoff mehr freigesetzt wird. Das Infinite-Sink-Verfahren ist in 2 näher beschrieben.

Für die Durchführung des Infinite Sink-Verfahrens muss das als Schadstoffsенke verwendete Adsorbens zwei wichtige Bedingungen erfüllen:

- Das Adsorbens muss zu den zu adsorbierenden Verbindungen, hier PFAS, eine starke Affinität haben, sodass die Konzentration der Zielverbindungen in der wässrigen Lösung über die gesamte Versuchsdauer nahezu bei null liegt (Null-Kriterium).
- Gleichzeitig müssen die adsorbierten Verbindungen nach Entfernen des Adsorbens aus der Adsorptionslösung möglichst vollständig mittels eines Extraktionsmittels von diesem extrahiert werden können (Reversibilität, 100 % Wiederfindung), um die aus dem zu untersuchenden Feststoff (hier: Boden) eluierte Masse an Zielverbindungen, hier: PFAS, analytisch bestimmen zu können.

Als mögliche Adsorbentien wurden ein schwacher Ionenaustauscher (Amberlit IRA-67, AlfaAesar) und eine Aktivkohle (Silcarbon K 835, Silcarbon Aktivkohle GmbH) vorausgewählt und getestet, weil Aktivkohlen und Ionenaustauscher auch in der Wasseraufbereitung erfolgreich zur PFAS-Entfernung eingesetzt werden. Die Versuche zur Optimierung der PFAS-Extraktion von den beladenen Adsorbentien wurden folgendermaßen durchgeführt:

Beladung (Adsorption)

Zunächst musste ein mit einer definierten Masse an PFAS beladenes Adsorbens hergestellt werden. Hierzu wurden in einem verschlossenen 15 mL-Zentrifugenröhrchen 10 mL einer PFAS-Lösung der Massenkonzentration $\beta = 1 \mu\text{g/mL}$ mit 1 g des jeweiligen Adsorbens durch Schütteln für 4 h in Kontakt gebracht (Abbildung 61). Wegen des geringen Volumens der Lösung und der vergleichsweise großen Masse des Adsorbens (geringes W/F-Verhältnis) wurde von einer vollständigen Adsorption der PFAS auf dem jeweiligen Adsorbens ausgegangen. Bei vollständiger Adsorption der Zielverbindungen betrug die Beladung $10 \mu\text{g/g}$ je Verbindung.



Abbildung 61: Zur Beladung der Adsorbentien wurden in 15 mL-Zentrifugenröhrchen aus PP, jeweils 1 g Ionenaustauscher oder 1 g Kornaktivkohle mit 10 mL PFAS-Lösung ($10 \mu\text{g abs. je Substanz}$) durch Schütteln für 4 h beladen.

Als Testsubstanzen wurden jeweils die C4- und C8-PFAS aus den Stoffklassen der PFCA und PFSA ausgewählt (Perfluorbutansäure (PFBA), Perfluoroctansäure (PFOA), Perfluorbutansulfonsäure (PFBS) und Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)), um einen für die in wässrigen Eluaten wichtigen Polaritätsbereich der PFCA und PFSA zu erfassen. Die erste Versuchsreihe wurde mit Einzellösungen der PFAS, eine zweite Versuchsreihe mit einer Mischlösung aller vier Verbindungen durchgeführt.

Extraktion (Desorption)

Die beladenen Adsorbentien wurden anschließend in 6 mL-Leerkartuschen aus PE mit PE-Fritte abfiltriert (Abbildung 62). Geringe Rückstände der Adsorbentien wurden durch Nachwaschen der Zentrifugenröhrchen mit dem aufgefangenen wässrigen Eluat vollständig in die Leerkartuschen überführt. Die Adsorbentien wurden anschließend im Stickstoffstrom getrocknet. Danach wurden die adsorbierten PFAS durch vierfache, sequentielle Elution mit je 10 mL alkalischem Methanol (MeOH) mit 0,1 % NH_4OH eluiert. Das Eluat wurde im Stickstoffstrom zur Trockne eingengt und in 1 mL MeOH aufgenommen. Aus einem Aliquot dieser Lösung wurde eine Messlösung der Zusammensetzung MeOH/H₂O = 80/20 (v/v) hergestellt, aus der die PFAS-Konzentrationen mittels HPLC-ESI-MS/MS bestimmt wurden. Für die Massenbilanz wurden zusätzlich die PFAS-Konzentrationen im abfiltrierten Kontaktwasser bestimmt.

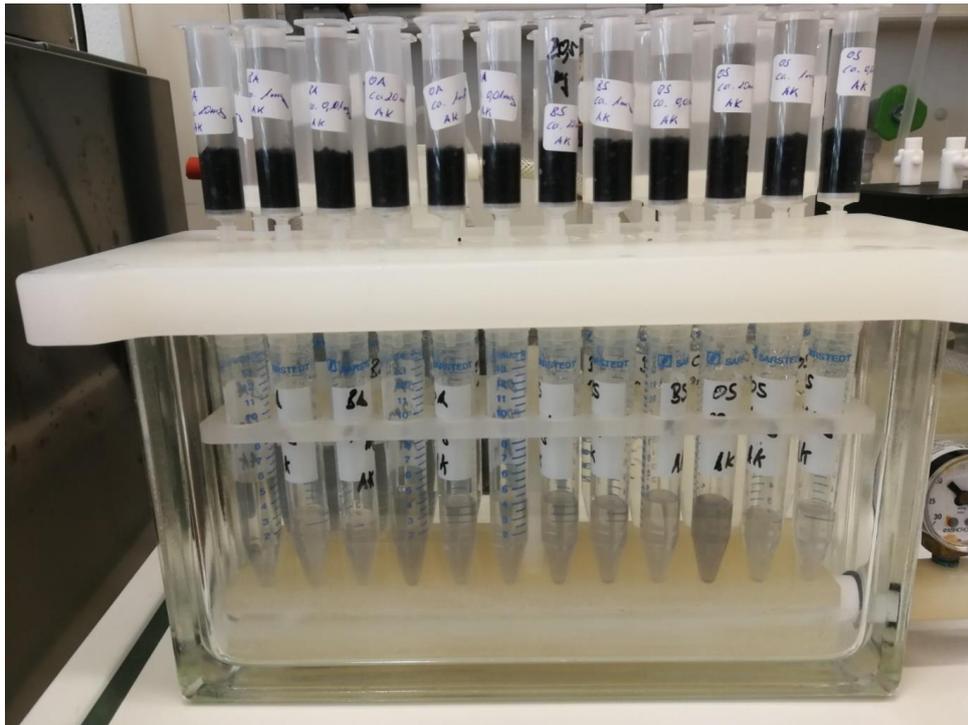


Abbildung 62: Elution des beladenen Adsorbens, hier am Beispiel der Aktivkohle gezeigt, in Leerkartuschen aus PE mit PE-Fritte; anschließend erfolgte die Elution mit alkalischem MeOH (0,1 % NH₄OH).

Ergebnisse der Beladungs-/Extraktions-Versuche (Adsorptions-/Desorptions-Versuche)

In Abbildung 63 und Abbildung 64 sind die Wiederfindungen der vier getesteten PFAS dargestellt. Die Versuche mit Einzelverbindungen und die Versuche mit einer Mischlösung aller vier Testsubstanzen ergaben praktisch identische Ergebnisse.

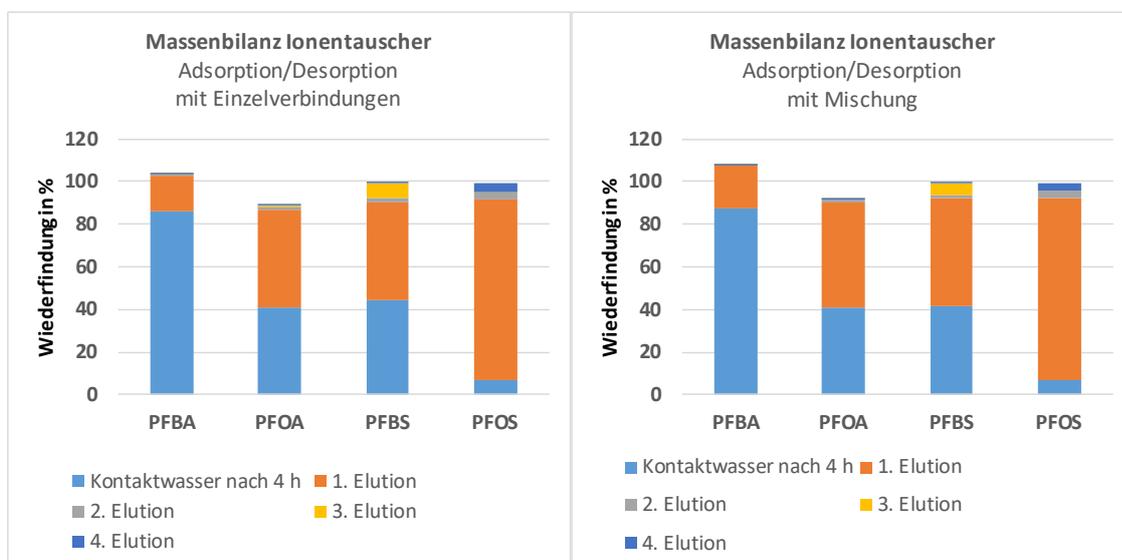


Abbildung 63: Wiederfindung ausgewählter PFAS bei der Extraktion durch Elution von 1 g beladenem Ionentauscher (10 µg/g je Verbindung) mit alkalischem Methanol (0,1 % NH₄OH).

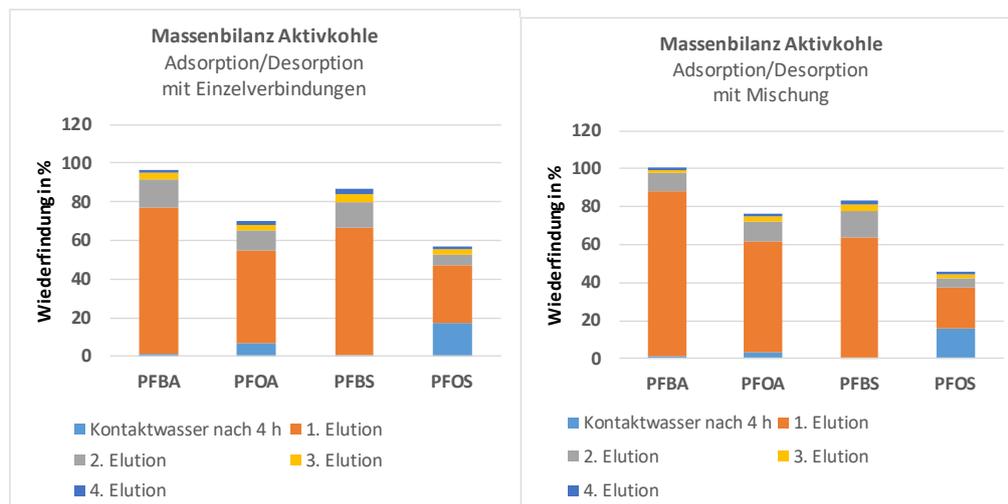


Abbildung 64: Wiederfindung ausgewählter PFAS bei der Extraktion durch Elution von 1 g beladener Aktivkohle (10 µg/g je Verbindung) mit alkalischem Methanol (0,1 % NH₄OH).

Auffällig ist, dass bei den Versuchen mit dem Anionenaustauschermaterial ein Großteil der PFAS, insbesondere der beiden C4-Verbindungen und PFOA, nach 4 h Kontaktzeit in der wässrigen Lösung verblieb. Das bedeutet, dass das Null-Kriterium des Infinite Sink-Versuchs (noch) nicht erfüllt war. Dem hingegen lagen die Gleichgewichtskonzentrationen bei den Versuchen mit Aktivkohle als Adsorbens nach 4 h Kontaktzeit schon recht nahe bei null. Lediglich für PFOS konnte noch eine gewisse Restkonzentration im wässrigen Filtrat gefunden werden. Diese Restkonzentration ist jedoch sehr wahrscheinlich eher auf adsorbiertes PFOS an feinem Aktivkohleabrieb zurückzuführen, der mit den PE-Fritten nicht vollständig abgetrennt werden konnte, was in Abbildung 62 an der Dunkelfärbung der Filtrate zu erkennen ist. Allerdings wurden die PFAS mit Ausnahme von PFBA bei der getesteten Art der Extraktion von der Aktivkohle, d. h. durch Elution mit alkalischem Methanol, nur unvollständig wiedergefunden. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde der Ionenaustauscher als Adsorbens wegen der Nicht-Erfüllung des Null-Kriteriums verworfen und mit der Aktivkohle als Adsorbens weitergearbeitet. Allerdings musste die Extraktion der PFAS von der Aktivkohle weiter optimiert werden, um hohe Wiederfindungen nahe 100 % zu erreichen.

3.6.4 Optimierung der PFAS-Extraktion der Kornkohle für das Infinite-Sink-Verfahren

Bei den weiteren Optimierungsversuchen wurden die Beladungen analog den im vorgehenden Abschnitt durchgeführt, allerdings mit einer Kontaktzeit von 24 h. Außerdem wurden die Versuche mit einer Substanzmischlösung durchgeführt, die 12 PFAS mit Kettenlängen von C4-C12 enthielt. Die Extraktionen wurden einmal nach Trocknung und einmal ohne vorherige Trocknung der abzentrifugierten Aktivkohle im Stickstoffstrom durchgeführt. Alle Versuche wurden als Doppelbestimmung durchgeführt. Als Extraktionsmittel diente alkalisches MeOH (0,1 % NH₄OH). Bei jedem Extraktionsschritt der sequentiellen Extraktion wurden 10 mL dieses Extraktionsmittels für 1 g Aktivkohle eingesetzt. Nach jedem Extraktionsschritt wurde die Aktivkohle abzentrifugiert und die PFAS im jeweiligen Zentrifugat mittels HPLC-MS/MS bestimmt.

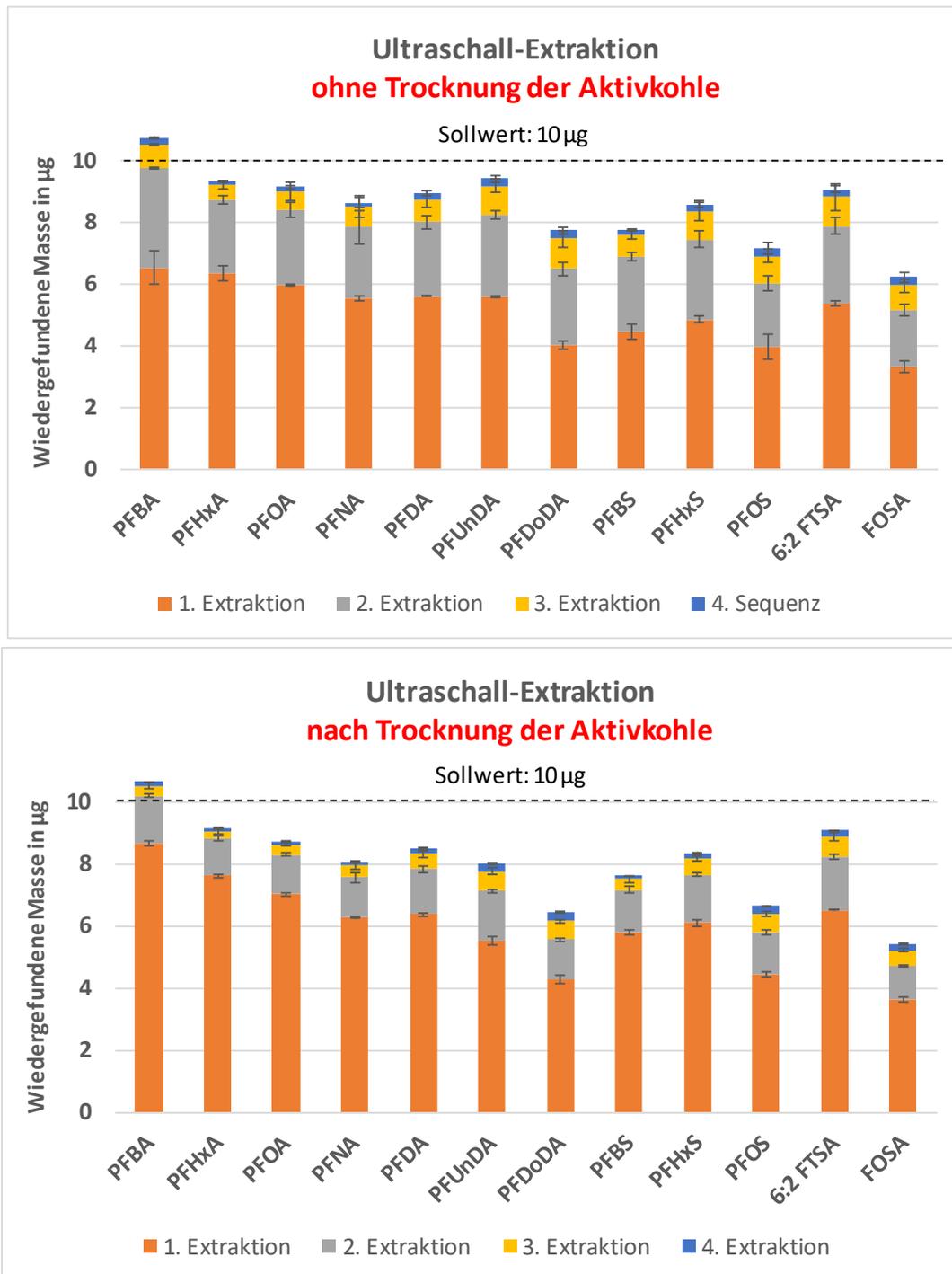


Abbildung 65: Wiederfindung ausgewählter PFAS bei der Ultraschall-Extraktion von 1 g beladener Aktivkohle (10 µg/g je Verbindung) mit alkalischem MeOH (0,1 % NH₄OH) ohne Trocknung (oben) und nach Trocknung (unten) der abfiltrierten Kohle vor der Extraktion.

Wie in Abbildung 65 zu erkennen ist, lagen die Wiederfindungen nach Vierfachextraktion für alle getesteten Verbindungen im Bereich von ca. 50 % bis 110 %. Die Unterschiede für die Extraktion mit und ohne vorherige Trocknung der Kohle waren vergleichsweise gering. Mit Trocknung wurden insbesondere für die langkettigen PFCA, PFUnA und PFDoA deutlich geringere Wiederfindungen verzeichnet.

Um die Wiederfindungen der schlechter desorbierbaren, langkettigen PFAS weiter zu steigern, wurde die Heißextraktion mit alkalischem MeOH bei 105 °C unter sonst identischen Bedingungen getestet. Hierzu wurde 1 g beladene Aktivkohle zusammen mit 10 mL alkalischem MeOH (0,1 % NH₄OH) in ein 20 mL Headspace-Vial gegeben und für 30 min im Trockenschrank erhitzt. Nach der Extraktion wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und zentrifugiert. Das Zentrifugat wurde abdekantiert und die zurückbleibende Aktivkohle erneut mit 10 mL Extraktionsmittel extrahiert. Auf diese Weise wurden insgesamt vier sequentielle Extraktionen durchgeführt.

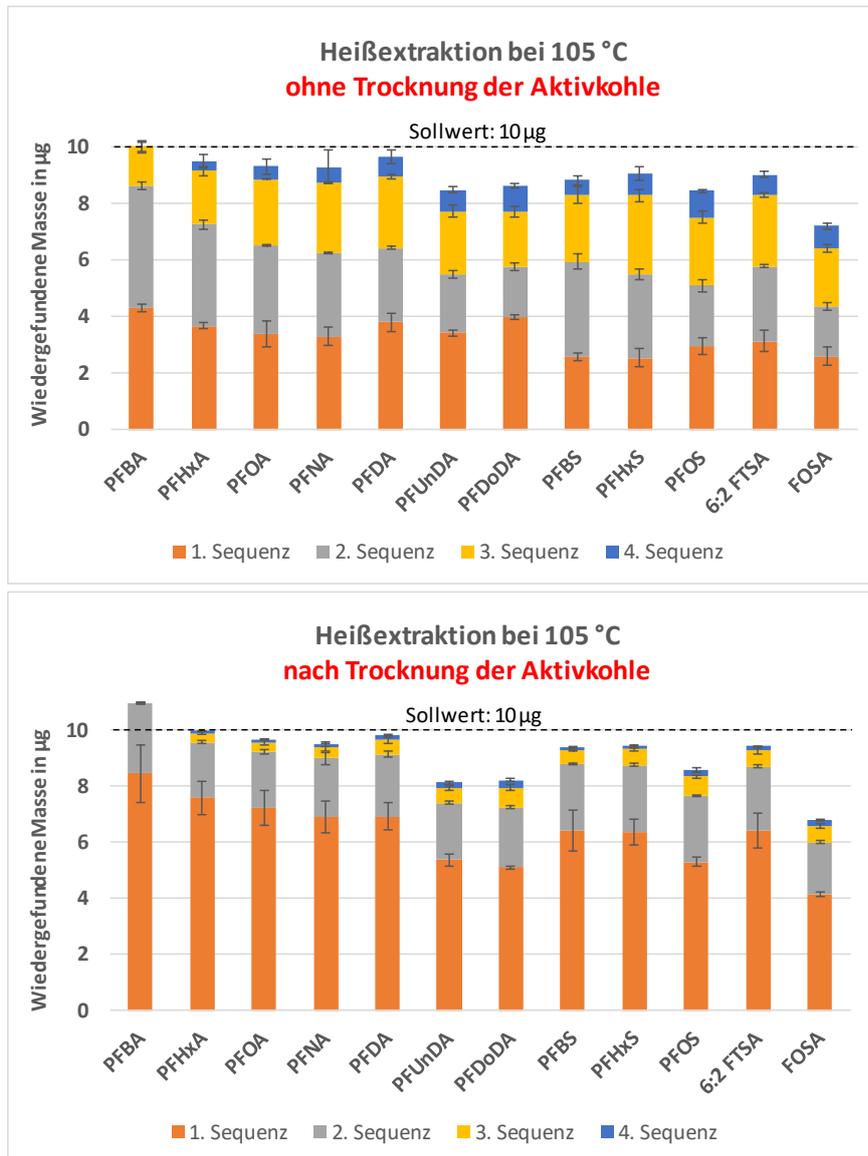


Abbildung 66: Wiederfindung ausgewählter PFAS bei der Heißextraktion von 1 g beladener Aktivkohle (10 µg/g je Verbindung) mit alkalischem MeOH (0,1 % NH₄OH) ohne Trocknung (oben), nach Trocknung (unten) der abfiltrierten Kohle vor der Extraktion.

Wie aus Abbildung 66 zu erkennen, ließen sich die Wiederfindungen durch die Heißextraktion gegenüber der Ultraschallextraktion weiter steigern. Mit Ausnahme von FOSA lagen die Wiederfindungen durchweg über 80 %, bei 7 von 12 (ohne Trocknung) bzw. 8 von 12 Verbindungen (mit Trocknung)

sogar über 90 %. Bei der Variante mit Trocknung ergaben sich insbesondere beim ersten Extraktionsschritt höhere Wiederfindungen als bei der Variante ohne Trocknung. Weil sich die Wiederfindungen nach vier Extraktionen in beiden Varianten nahezu entsprachen wurde aus praktischen Gründen, d.h. Einsparung des Trocknungsschritts, eine vierfache, sequentielle Heißextraktion mit den erreichten Wiederfindungen ohne Trocknungsschritt als ausreichend für Analytik zu den Infinite-Sink-Versuchen mit den zu untersuchenden Bodenmaterialien angesehen.

Um den Einfluss der Bodeneluatmatrix auf die Extraktionsversuche abschätzen zu können, wurden abschließend weitere Wiederfindungsversuche mittels Heißextraktion durchgeführt, bei denen die bislang eingesetzte Trinkwassermatrix durch 2:1-Schütteleluat von zwei verschiedenen Böden ersetzt wurde. Diese Versuche stellten eine Annäherung an die Beladung der Aktivkohle durch die wässrige Bodenlösung bei den Infinite-Sink-Versuchen dar. Die Eluate wurde aus zwei PFAS-unbelasteten Böden gewonnen. Einer stammte aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden, beim zweiten handelte es sich um den Standardboden LUFA 2.4.

Gegenüber den Versuchen nach Beladung der Kohle aus Trinkwassermatrix zeigte sich bei den Versuchen mit den 2:1-Bodeneluat als realistische Matrices ein etwas stärker ausgeprägter Trend zu niedrigeren Wiederfindungen mit zunehmender Kettenlänge der PFCA und PFSA, wobei die Wiederfindungen der PFSA stärker abnahmen (Abbildung 67). Dennoch lagen alle Wiederfindungen mit Ausnahme der des nichtionischen FOSA durchweg bei $\geq 80\%$, was als akzeptabel angesehen wurde. Die Unterschiede zwischen den beiden Bodenmatrices waren dagegen vergleichsweise gering. Das bedeutet, die Wiederfindungen hängen hauptsächlich von der Kettenlänge der getesteten PFAS und erst in zweiter Linie von der untersuchten Bodenprobe ab.

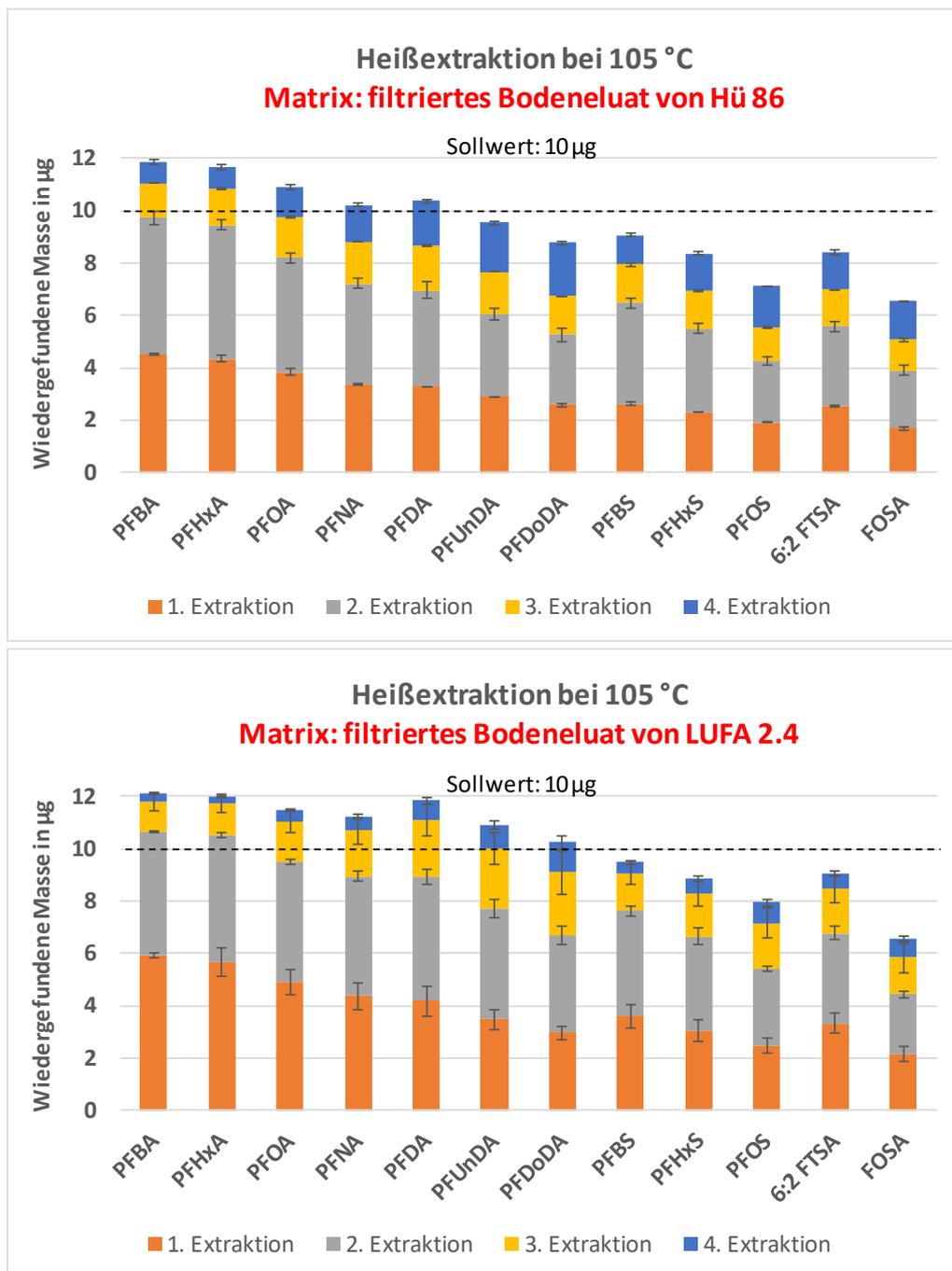


Abbildung 67: Wiederfindung ausgewählter PFAS bei der Heißextraktion von 1 g beladener Aktivkohle (10 µg/g je Verbindung) mit alkalischem MeOH (0,1 % NH₄OH) ohne Trocknung der abfiltrierten Kohle vor der Extraktion nach Beladung mit dotierten Bodeneluat eines Bodens aus dem Raum Rastatt-Baden/Baden (oben) und eines Standardbodens (unten).

3.6.5 EOF-Bestimmungen an methanolischen Infinite-Sink-Extrakten

Außer den in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen analytischen Arbeiten wurden auch EOF-Messungen an fünf ausgewählten ammoniakalischen MeOH-Heißextrakten aus dem ersten Adsorptionsschritt der Infinite-Sink-Ansätze durchgeführt, um auch auf diesem Weg auf die Anwesenheit unbekannter Vorläufersubstanzen zu prüfen. Dazu wurde die EOF-Messung nach Lösungsmittelwechsel zu reinem MeOH entsprechend der weiteren Vorgehensweise für die EOF-Bestimmung von Bodenproben beibehalten. Das Ergebnis ist in Abbildung 68 gezeigt. Die EOF-Bestimmungen ergaben keinen Hinweis auf unbekannte Vorläufersubstanzen, die beim Infinite-Sink-Verfahren auf die vorgelegte Aktivkohle adsorbiert und mit ammoniakalischem MeOH eluiert werden können.

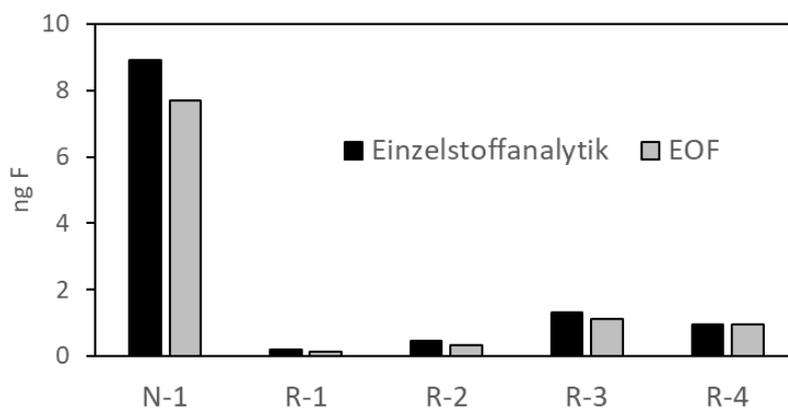


Abbildung 68: Vergleich von mittels PFAS-Analytik und EOF-Bestimmung ermittelte Fluormasse in den ausgewählten Heißextrakten der Infinite-Sink-Ansätze aus dem jeweils ersten Adsorptionsschritt.

Die ermittelte Organofluor-Masse unterschied sich dabei nur wenig zwischen EOF und dem Organofluor aus den gemessenen PFAS, wobei die EOF-Werte etwas unter dem Organofluor-Werten aus den Einzelsubstanzen lag. Dies ist, wie auch oben im Zusammenhang mit den AOF-Werten (Kapitel 3.2.2 und 3.4.2) genauer beschrieben, auf die Wiederfindungskorrektur bei der Einzelsubstanzeanalytik zurückzuführen, die bei den Summenparametern AOF und EOF nicht durchgeführt wird.

3.7 Säulenversuche mit sterilisierten Säulen

3.7.1 Voruntersuchungen zur Eignung verschiedener Sterilisationsmethoden

Im Rahmen der Aufstockung zu „PFAS-Immo“ („PFAS-Immo-Bio“) sollten die notwendigen Grundlagen für Experimente (Methodenentwicklung) erarbeitet werden, die es erlauben, den Einfluss der mikrobiologischen Aktivität auf die PFAS-Elution zu beurteilen. Dabei wurden zwei Sterilisationsmethoden (Autoklavierung und Behandlung mit γ -Strahlung) hinsichtlich Effektivität und Eignung für PFAS-kontaminierte Böden untersucht und miteinander verglichen. In Voruntersuchungen wurde das Ausgangsmaterial N-1 unter verschiedenen Bedingungen behandelt (Autoklavierungsdauer 20 min und 30 min, γ -Bestrahlungsdosis 15 kGy und 45 kGy).

Anschließend wurde das Bodenmaterial mittels chemischer Analytik auf PFAS (inkl. summarischer Parameter) sowie mikrobiologischer Methoden untersucht. Die chemische Analytik bestand dabei in der Bestimmung von PFAS (inkl. der Vorläufersubstanzen PAP und SamPAP) sowie der TOP- und EOF-Analyse der Bodenproben, der PFAS und dem AOF in den zugehörigen Eluat. Die mikrobielle Aktivität wurde anhand klassischer Methoden (MPN Gesamtkeimzahl (R-2A-Medium), Koloniezahl (R-2A-Agar), Koloniezahl (Sabouraud-Agar)) und schneller, innovativer Methoden (ATP-Bestimmung, Durchflusssyotometrie) an wässrigen Eluat dieser Bodenproben beurteilt. Die Wirksamkeit beider Sterilisationsverfahren wurde mit den verwendeten mikrobiologischen Methoden im Rahmen der Messempfindlichkeit belegt. Die Bestätigung der unterdrückten mikrobiologischen Aktivität im Boden gelang mit dem Oxitop-Verfahren (Abbildung 69). Nur mit unbehandelten Böden wird ein Sauerstoffverbrauch zum Acetatabbau bestimmt. Der geringe Sauerstoffverbrauch in den Kontrollen ohne Acetat entspricht dem der sterilisierten Böden mit Acetatdosierung.

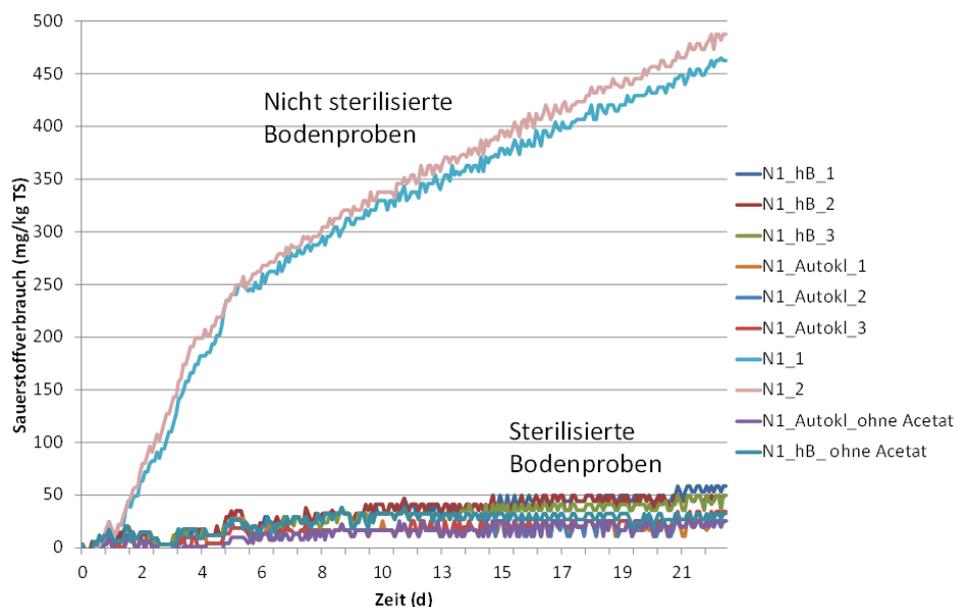


Abbildung 69: Aktivitäten im Oxitop-Test mit Boden N-1 und Acetat als leicht abbaubarem Substrat. Die mit hB bezeichneten Böden wurden mit der höheren Bestrahlungsdosis von 43 kGy und die autoklavierten Böden 30 min bei 121 °C sterilisiert.

Die verschiedenen Behandlungen zur Sterilisierung der feldfrischen Probe N-1 (nahezu trocken, Wassergehalt: 3,5 %) ergaben vergleichbare Gehalte an Fluor-Äquivalenten bei der PFAS- und EOF-Analytik

sowie der PFAS-Analytik nach TOP-Assay in der unbehandelten, der autoklavierten (30 min, 121 °C) und der bestrahlten Probe (Dosis ca. 45 kGy). Ein Effekt der Sterilisierung auf die PFAS-Sorption wird allerdings ersichtlich bei der Autoklavierung von wassergesättigten Bodenproben (Abbildung 70). Nach der Autoklavierung werden deutlich höhere Konzentrationen im Eluat gemessen. Es ist anzunehmen, dass ein zusätzlicher Teil der PFSA und PFCA durch die Erhitzung beim Autoklaviervorgang desorbieren bzw. aus Vorläufersubstanzen gebildet werden. Bei der mit γ -Strahlung behandelten Bodenproben wurde dies nicht beobachtet – im Gegensatz zu den Untersuchungen von Patch et al. (2022). Um diesen Effekt für die sterilen Säulenversuche auszuschließen, wurde beschlossen, die nachfolgenden Säulenversuche unter möglichst sterilen Bedingungen durch Sterilisierung des eingebauten feldfrischen Bodens durchzuführen und die sterile Bodensäule dann erst mit Wasser (steriles Wasser aus dem autoklavierten Vorlagetank) zu sättigen.

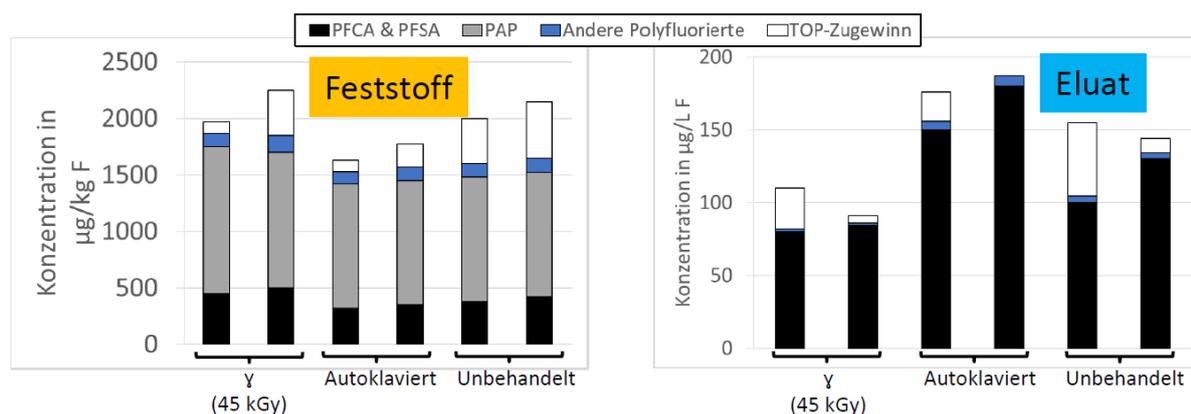


Abbildung 70: Konzentrationen im Feststoff und im Eluat von N-1 nach unterschiedlicher Behandlung (Gammastrahlung, Autoklavierung, Kontrolle).

3.7.2 Vergleich von sterilisierten und nicht sterilisierten Säulenversuchen

In Parallelansätzen wurden Versuche mit sterilisierten (Bezeichnung A1, A2, B1, B2) und nicht sterilisierten (K1 und K2) Säulen (Dimensionen wie in den anderen Elutionsversuchen von PFAS-Immo) durchgeführt. Dafür wurden sechs Säulen mit dem unbehandelten Material N-1 (trocken) gefüllt. Im Januar 2021 wurden zwei Säulen mittels Autoklavierung sterilisiert (A1 und A2). Weiterhin wurden die mit demineralisiertem Wasser gefüllten Vorlagebehälter, die Schlauchleitungen sowie die Probenflaschen autoklaviert (gesamtes Versuchssystem). Es wurden zwei Säulen inklusive Schlauchleitungen mit Gammastrahlung (Dosis ca. 45 kGy) behandelt (B1 und B2). Die Belüftung der Vorlagebehälter und der Probenflaschen wird über hydrophobe PTFE-Filter (Porenweite $<0,25 \mu\text{m}$) realisiert. Nach einer Spülung von 3 Porenvolumen wurde der Elutionsbetrieb (ca. 100 mL/Tag) gestartet. Eluatproben zur Überprüfung der Sterilität und zur Erfassung der PFAS-Elution wurden nach 3, 6 und 10 Wochen genommen. Der Elutionsbetrieb wurde dabei zwischen der zweiten und dritten Probennahme (7. Bis 10. Woche) eingestellt, um den Effekt einer Ruhephase zu simulieren. Die Abteilung Wassermikrobiologie des TZW untersuchte die Sterilität im Versuchsverlauf in Proben vom Ablauf der Säulen und aus den Vorlagebehältern. Als Monitoring-Parameter wurden die Gesamtzellzahl (GZZ) mit Flowzytometer (durch Verwendung spezifischer Fluoreszenzfarbstoffe ist eine Auswertung auf Lebendzellzahl möglich), Gesamtkeimzahl (GKZ) mit R2A-Medium (MPN-Verfahren), Koloniezahl auf Sabouraud-Agar (Schimmelpilze,

Dermatophyten und Hefen) und die ATP-Konzentration (Energieträger in biologischen Zellen) ausgewählt.

In Abbildung 71 ist die Elution in Form der Summenkonzentration ($\Sigma 27$ PFAS) über die Versuchszeit aufgetragen. Zu Beginn liegen die Eluatkonzentrationen aus den autoklavierten Säulen deutlich höher als die der bestrahlten und unbehandelten Säulen. Auch im weiteren Versuchsverlauf ist eine höhere Elution in den autoklavierten Säulenversuchen im Vergleich zu den unbehandelten Kontrollsäulen zu verzeichnen. Für den Vergleich der ersten Proben ist zu beachten: Zu Beginn wurden die Säulen mit 4 L (ca. 4 Porenvolumen) gespült. Bei den unbehandelten Säulen wurden diese 4 L in einer Probe analysiert, bei den sterilisierten Säulen jedoch in zwei Proben (Probenflasche von 2 L) aufgeteilt. Der Mittelwert aus den beiden Analysen des Spülvorgangs aus den sterilisierten Säulen kann somit mit den Analysen der Kontrollsäulen vergleichen werden. Damit ist die Eluatkonzentration der bestrahlten Säulen leicht niedriger als die der Kontrollsäulen. Das ist auch in den Summenkurven (Abbildung 72) zu erkennen. Die Elution in den behandelten Säulen ist demnach zu Beginn vergleichbar mit den Kontrollsäulen, im Versuchsverlauf jedoch höher und liegt dann auf einem ähnlichen Niveau zu den autoklavierten Säulen (70 bis 80 $\mu\text{g/L}$).

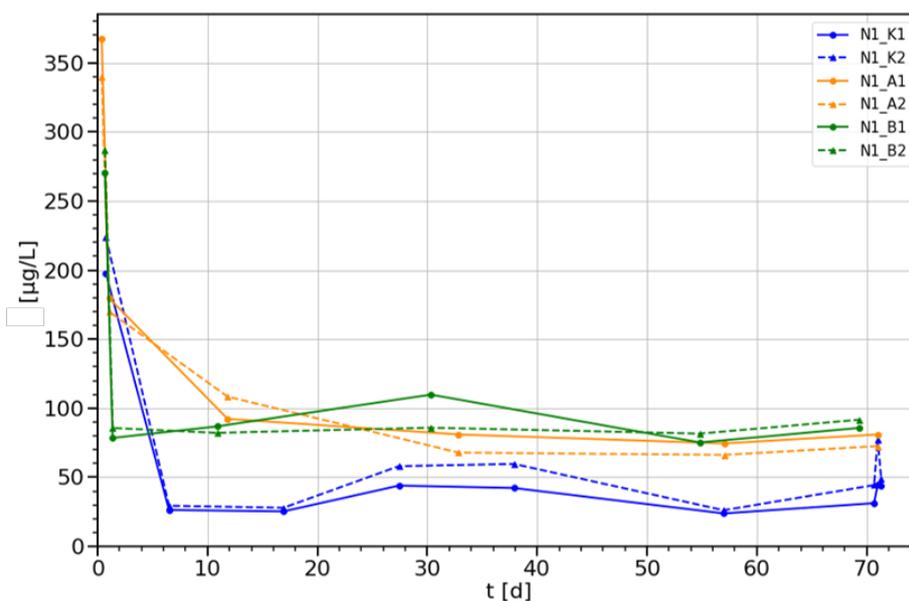


Abbildung 71: Eluatkonzentrationen ($\Sigma 27$ PFAS) aus den Säulenversuchen nach Sterilisierung (orange: autoklavierte Säulen; grün: bestrahlte Säulen) und den Kontrollsäulen (blau).

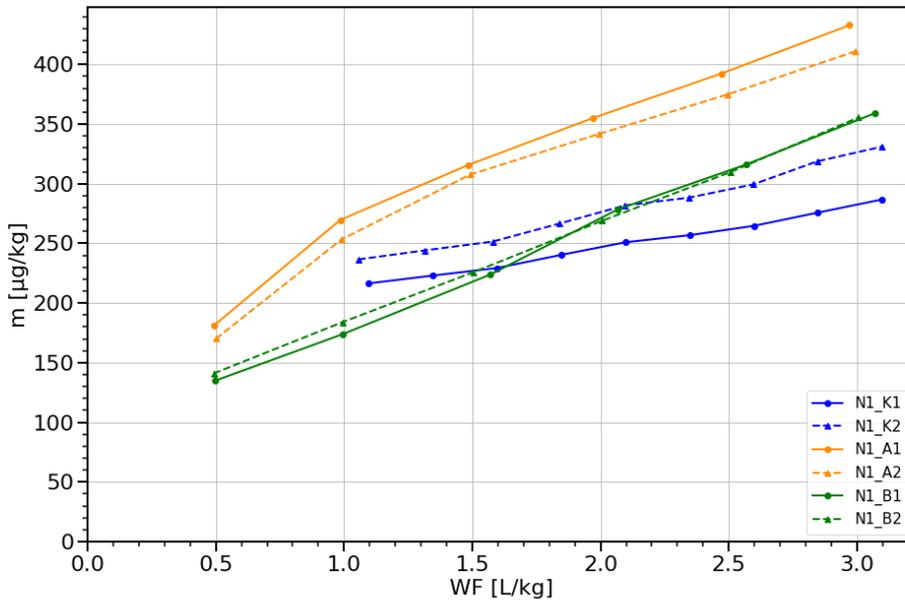


Abbildung 72: Summenkurven ($\Sigma 27$ PFAS) aus den Säulenversuchen nach Sterilisierung (orange: autoklavierte Säulen; grün: bestrahlte Säulen) und den Kontrollsäulen (blau).

Bei den Untersuchungen mit TOP-Assay ergibt sich kein eindeutiges Schema. In Abbildung 73 sind die Zugewinne durch den TOP-Assay dargestellt. Die höchsten Zugewinne werden jeweils in Säulenversuchen, die vor Versuchsbeginn sterilisiert wurden, gemessen. Allerdings werden in Proben aus den behandelten Säulen auch oft keine Zugewinne erfasst (z.B. bei WF = 0,75 L/kg). In den Proben der Kontrollsäulen ist die Streuung der Werte weniger stark, der mittlere Zugewinn liegt bei 20 bis 30 nmol/L - und ist damit vergleichbar zu den Zugewinnen zu Beginn der Säulenversuche aus Kapitel 3.2 (Säulenversuche zur Ermittlung der Quellstärke).

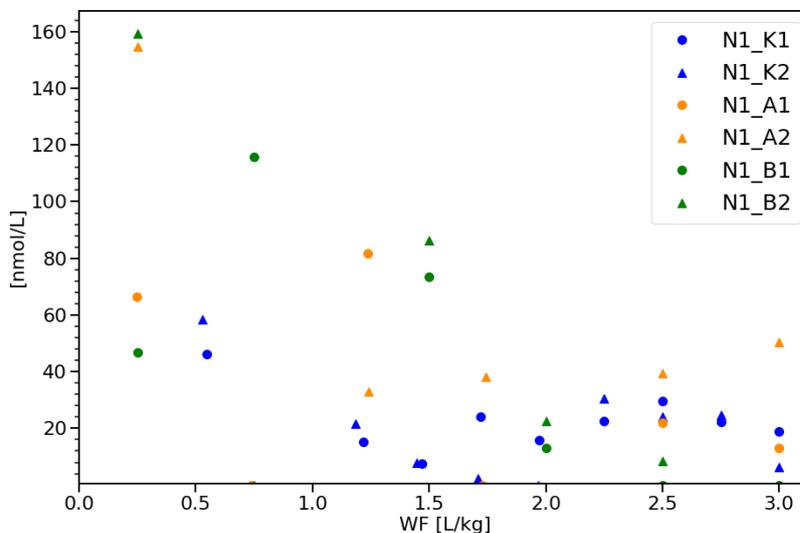


Abbildung 73: stoffmengenbezogene Zugewinn ($\Sigma 27$ PFAS) durch den TOP-Assay in den Säulenversuchen nach Sterilisierung (N1_Ax (autoklavierte Säulen) und N1_Bx (bestrahlte Säulen)) und der Kontrolle (N1_Kx)).

Nach Versuchsende wurden die Feststoffgehalte in den Böden bestimmt. Wie schon in vorherigen Säulenversuchen mit N-1 beobachtet, werden die kurzkettigen Substanzen (PFBA bis PFOA) im Säulenversuch rasch ausgetragen (auch für WF < 3 L/kg). Die Gehalte der langkettigen Verbindungen sind in allen Bodenproben vergleichbar hoch (Abbildung 74). Dabei sind die PFDA- und PFOS-Konzentrationen in den Bodenproben aus den sterilisierten Säulen um circa 10 bis 40 % niedriger als in den Kontrollproben. Durch die Verbindungen PFUnDA und PFDODA wird dieser Trend jedoch nicht bestätigt.

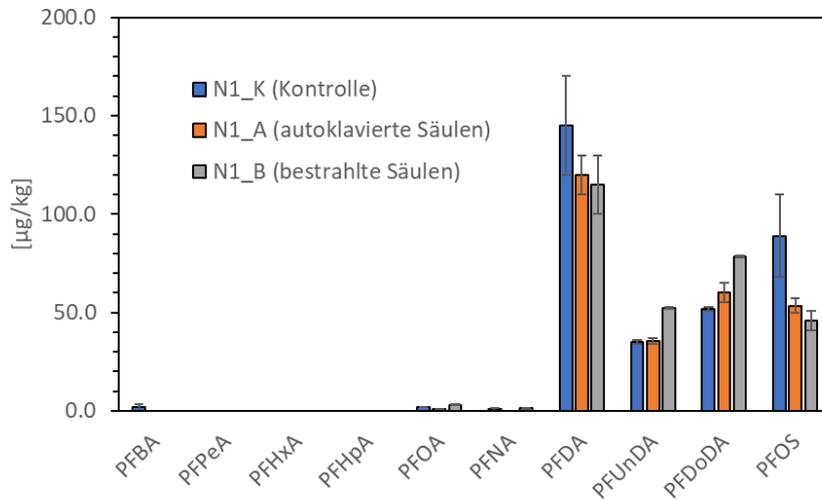


Abbildung 74: Feststoffkonzentrationen nach Versuchsende (WF = 3 L/kg, 70 Tage).

In Abbildung 75 sind die Feststoffgehalte in Konzentrationen der perfluorierten Carbon- und Sulfonsäuren und den polyfluorierten Verbindungen aufgeteilt. In der Summe der perfluorierten Einzelsubstanzen werden in den Bodenproben 200 bis 240 µg F/kg gemessen. In den Bodenproben aus den autoklavierten Säulen wird ein ca. 10 % höherer Gehalt an polyfluorierten Verbindungen gemessen. Deutlich höher ist vor allem die Konzentration von diSAmPAP. Wie oben beschrieben könnte auch hier die Autoklavierung die Extrahierbarkeit der Substanzen erhöhen und so für höhere Befunde sorgen.

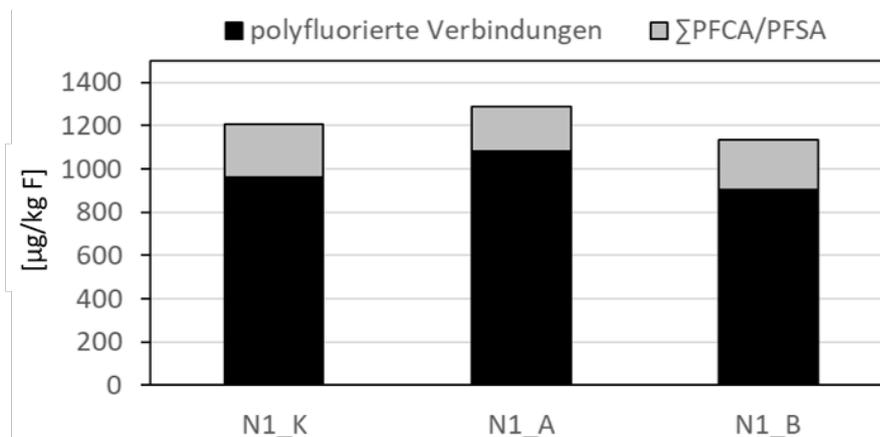


Abbildung 75: Feststoffgehalte per- und polyfluorierter Verbindungen nach Versuchsende.

In Abbildung 76 sind die Gesamtzellzahlen im Versuchsverlauf dargestellt. Zum Versuchsstart waren in den Eluatn der behandelten mit $10^3 - 10^4$ Zellen/mL 3-4 Log-Stufen weniger als in den unbehandelten

Säulen nachweisbar. Diese Differenz ist als eine weitgehende Abwesenheit von lebenden Zellen in den behandelten Säulen zu werten. Das Nachweisverfahren misst bei dieser Matrix im niedrigen Bereich einen Hintergrund durch tote oder inaktive Zellen sowie anorganische Partikel trotz des relativ spezifischen Fluoreszenzfarbstoffs. Im Versuchsverlauf blieben die Gesamtzellzahlen in den unbehandelten Säulen abläufen konstant bei rund 10^7 Keimen/mL, während in den zu Beginn sterilisierten Säulen ein Anstieg um rund 2 Log-Stufen bestimmt wurde.

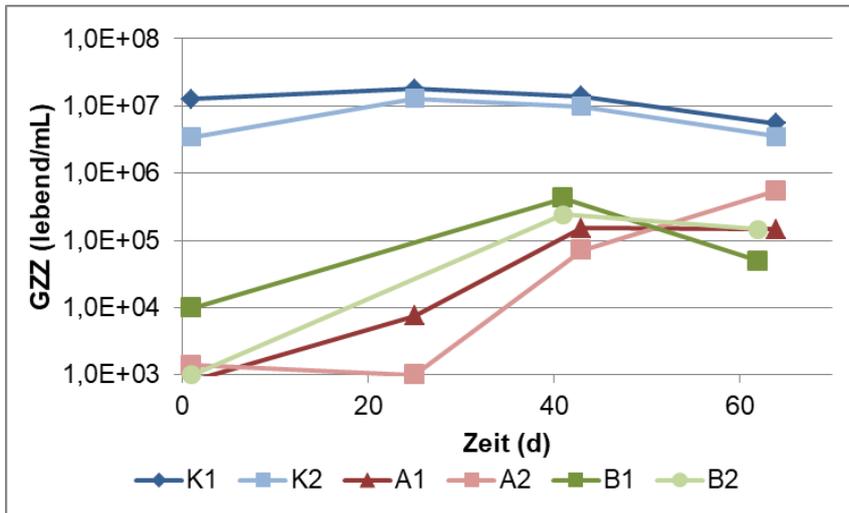


Abbildung 76: Gesamtzellzahlen (lebend) mit dem Flowzytometer vom Ablauf der bestrahlten (B1, B2), autoklavierten (A1, A2) und unbehandelten (K1, K2) Säulen.

Zu Versuchsbeginn wurden für die Gesamtkeimzahlen in R_2A -Medium in den Eluaten der unbehandelten Säulen rund 10^5 Keime/mL bestimmt, während in den sterilisierten Säulen keine Keime nachweisbar waren. Nach 43 Tagen wurden im Ablauf der bestrahlten Säulen 10^6 und für die autoklavierten Versuche 10^4 Keime/mL nachgewiesen. Ähnliche Keimzahlen wurden auch zum Versuchsende bestimmt. In den Abläufen der unbehandelten Kontrollen stiegen die Keimzahlen/mL auf rund 10^8 nach 43 Tagen an und sanken zu Versuchsende mit 10^5 wieder auf Werte wie zum Start (Abbildung 77).

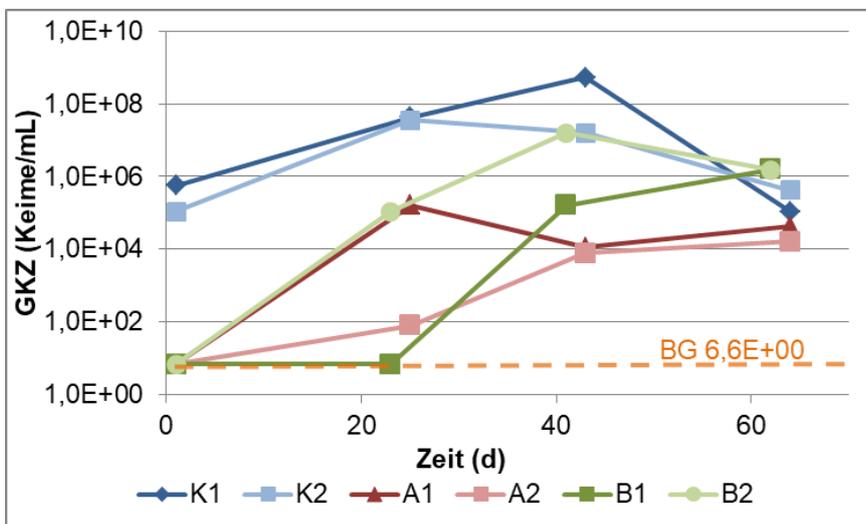


Abbildung 77: Gesamtkeimzahlen vom Ablauf der autoklavierten (A1, A2), bestrahlten (B1, B2) und unbehandelten (K1, K2) Säulen.

Die Untersuchung der auf Sabouraud-Agar kultivierbaren Pilze zeigte nach Versuchsstart signifikante KBE/mL im Eluat der unbehandelten Säulen. Aus den sterilisierten Säulensystemen konnten am Versuchstag 1 keine Pilze nachgewiesen werden. In den weiteren Untersuchungen im Versuchsverlauf wurden die Agar-Platten insbesondere mit Proben der unbehandelten Säulen von unspezifischen Bakterien überwuchert, so dass eine Auswertung der Pilzkolonien nicht methodengerecht möglich war (Abbildung 78 links).

Zu Versuchsbeginn wurde im Ablauf der unbehandelten Säulen ATP-Konzentrationen von 43 und 55 µg/L analysiert während in den sterilisierten Systemen kein ATP nachweisbar war. In den behandelten Säulen blieben die ATP-Werte unter oder nur knapp über der BG bis auf eine bestrahlte Säule zum Versuchsende in deren Ablauf 6,1 µg/L gefunden wurden. Im Eluat der Kontrollsäulen gingen die ATP-Konzentrationen im Versuchsverlauf auf Werte knapp über der BG zurück (Abbildung 78 rechts).

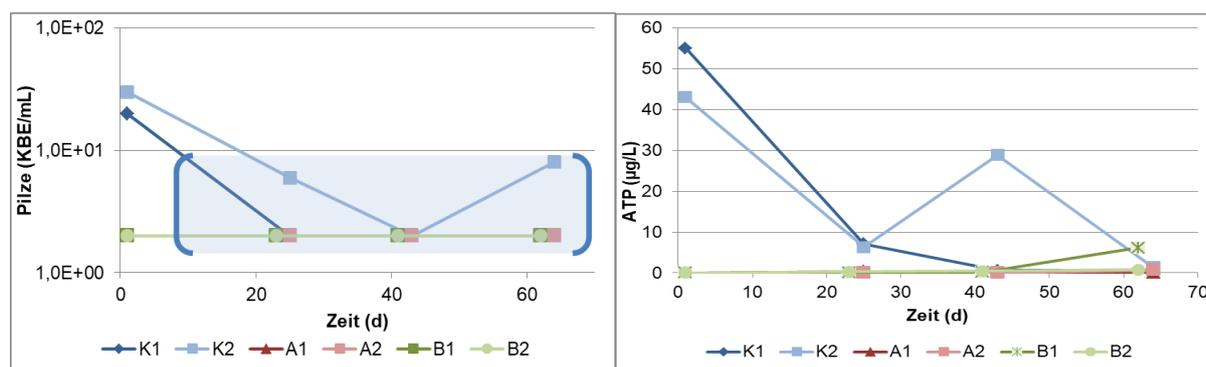


Abbildung 78: links: Koloniezahlen auf Sabouraud-Agar (Schimmelpilze, Dermatophyten und Hefen) im Eluat der autoklavierten (A1, A2), bestrahlten (B1, B2) und unbehandelten (K1, K2) Säulen. Rechts: ATP-Konzentrationen im Eluat der autoklavierten (A1, A2), bestrahlten (B1, B2) und unbehandelten (K1, K2) Säulen (BG: 0,1 µg/L).

Zu Versuchsende wurden die Vorlagebehälter der Säulenversuche beprobt und hinsichtlich der Sterilität des verbliebenen Wassers untersucht (Tabelle 9). Mit Ausnahme eines Befundes knapp über der Nachweisgrenze im Tank A1 mit rund 10^1 Keimen/mL bestätigten die Gesamtkeimzahlen und der Pilznachweis die Sterilität im Zulauf der Versuche.

Tabelle 9: Ergebnisse zur Prüfung auf Sterilität in den Vorlagebehältern bei Versuchsende.

	Kulturverfahren	
	Koloniezahl (Pilze) Sabouraud-Agar [KBE/mL]	MPN Gesamtkeimzahl R2A-Agar [Keime/mL]
Bestimmungsgrenze	1	6,6
Vorlagetank Säule A1	< BG	36
Vorlagetank Säule A1	< BG	< BG
Vorlagetank Säule A1	< BG	< BG
Vorlagetank Säule A1	< BG	< BG

Zu Beginn der Versuche waren in den Säulenabläufen keine Keime oder nur im Bereich der Nachweisgrenzen bestimmbar. Im Versuchsverlauf lag die Lebend-Gesamtzellzahl der behandelten Systeme noch 1-2 Log-Stufen unter der unbehandelten. Die Gesamtkeimzahlen erreichten weitgehend die

Werte der Kontrollsäulen. Es ist davon auszugehen, dass in den Poren des verwendeten Bodens vermehrungsfähige Mikroorganismen die Behandlung durch Hitze (Autoklavierung) und γ -Strahlung überstanden, sich im Versuchsverlauf wieder vermehrten und im Ablauf nachweisbar waren.

Versuche in Säulensystemen über mehrere Wochen oder länger ohne biologische Aktivität sind demnach mit den gewählten Sterilisationsmethoden nicht möglich. Mit erhöhtem Aufwand könnte eine wiederholte periodische Sterilisation der Säulen eine weitgehende Sterilität über längere Zeiträume bewirken. Dabei besteht allerdings das Risiko einer PFAS-Transformation durch die Strahlung.

3.8 Mathematische Modellierung

Ein einem Teil des Projekts wurde versucht, die gemessenen Eluat-Konzentrationszeitreihen mathematisch abzubilden. Ziel war zum einen Prozess- und Parameteridentifikation und auch das Abschätzen von Konzentrationen zu Zeiten, an denen keine Messungen möglich waren. Als Modellsubstanzen wurden PFBA, PFOA und PFOS ausgewählt. Als numerisches Modell wurde HYDRUS-1D verwendet (Šimůnek & Genuchten, 2008). Die gewählte Methode der Modellierung folgt pragmatischen Erwägungen (Parsimonitätsprinzip, explorative Modellierung). Weiterhin wurden lediglich nicht-reaktive Transportmodelle verwendet, etwaige Einflüsse durch Transformationen können folglich nicht modelliert werden.

Zunächst wurde der Ansatz mit den wenigsten notwendigen Parametern gewählt: ein Modell, das die PFAS-Elution basierend auf der Advektions-Dispersions-Gleichung (ADE) mit Retardation berechnet (*Modell 1*). Die Retardation wird dabei durch lineare oder nicht-lineare (Freundlich) Sorptions-Isotherme bestimmt. Die Modellierung mit dem „two-site sorption model“ (*Modell 2*) – einem Sorptionsmodell bei dem ein Teil der Sorption im Gleichgewicht (Freundlich-Isotherme) und ein Teil mit einer zeitabhängigen (kinetischen) Sorption beschrieben wird – stellt eine Erweiterung von Modell 1 dar. Die Erweiterung zum Modell 2 war notwendig, weil mit dem einfacheren Modell lange Elutionsprozesse (Tailing) nicht abgebildet werden konnte.

3.8.1 Modellierungsansätze

Die Wasserströmung wurde mit der modifizierten Richards-Gleichung modelliert:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = K \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \quad \text{Gl. (2)}$$

Für die gesättigten Säulen wurden für die Strömung transiente Randbedingungen (hydraulischer Druck), die den Bedingungen im Experiment (leichte Schwankungen im Durchfluss) entsprachen, eingestellt. Mit der Berücksichtigung dieser transienten Randbedingungen wurde eine deutlich bessere Abbildung der Messungen möglich als mit äquivalenten stationären Randbedingungen. Für die Lysimeterversuche wurde als obere hydraulische Randbedingung experimentell beobachtete Fließraten und als untere Randbedingung ein freier Auslass (free drainage) gewählt.

Der Stofftransport wurde im Strömungsfeld modelliert, durch Lösung der ADE, mit je nach gewähltem Ansatz unterschiedlichen Retardations- bzw. Austausch-Termen (zwischen Fest- und Flüssigphase). Die

Randbedingungen für den Stofftransport waren konstanter einströmender Massenfluss $q_0 c_0 = 0$ (sauberes Wasser wurde injiziert) am Einlass und ein Konzentrationsgradient von Null ($\partial c / \partial z = 0$) am Auslass. Die initiale Stoffkonzentration in der wässrigen Phase wurde zunächst der gemessenen Konzentration der ersten Eluatprobe gleichgesetzt und kalibriert.

Für **Modellierungsansatz 1** wird die transiente Advektions-Dispersion Gleichung (ADE, Gleichung 2) mit Retardation durch Sorption an die Feststoffmatrix gelöst. Dabei wird die Substanz mit der Konzentration c sowohl mit der Grundwassergeschwindigkeit v (Advektion) als auch über die Prozesse der Dispersion und Diffusion transportiert:

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{Gl. (3)}$$

wobei R der Retardationskoeffizient, v die Grundwasser-Abstandsgeschwindigkeit [L/T] mit $v = K (dh/dz) / n$ (aus Gl. 2), n die Porosität [-], D der Dispersionskoeffizient in z -Richtung [L²/T] ist.

Dabei ist R bei linearen Sorptionsisothermen

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} K_d \quad \text{Gl. (4)}$$

wobei ρ_b die trockene Packungsdichte des Bodenmaterials [M L⁻³], θ der Wassergehalt des Bodens [-] und K_d der Verteilungskoeffizient [L³M⁻¹] ist. Für Freundlich-Isotherme mit

$$s = K_d c^\beta \quad \text{Gl. (5)}$$

wobei s die Konzentration der Festphase [M M⁻¹] und β [-] der Freundlich-Exponent ist, ergibt sich

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} K_d \beta c^{\beta-1} \quad \text{Gl. (6)}$$

Im **Modellierungsansatz 2** besteht die Sorption aus zwei Komponenten, einer schnellen („instantanen“) Komponente s_e (Sorption gemäß Isotherme) und einer zeitabhängigen (kinetischen) Komponente s_k :

$$s = s_e + s_k \quad \text{Gl. (7)}$$

Folglich kann die Advektions-Dispensions-Gleichung mit

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \rho \frac{\partial s_e}{\partial t} + \rho \frac{\partial s_k}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{Gl. (8)}$$

beschrieben werden. Mit f [-] (Wertebereich zwischen 0 und 1) wird der Anteil der Sorption in der Gleichgewichtsphase (Freundlich-Isotherme) bestimmt:

$$s_e = f s \quad \text{Gl. (9)}$$

Die Sorptionsrate von s_e ergibt sich direkt aus der Ableitung von obiger Gleichung:

$$\frac{\partial s_e}{\partial t} = f \frac{\partial s}{\partial t} \quad \text{Gl. (10)}$$

Die Sorption von s_k wird mit einer kinetischen Rate erster Ordnung berechnet:

$$\frac{\partial s_k}{\partial t} = \alpha [(1 - f) K_d c^\beta - s_k] \quad \text{Gl. (11)}$$

Dabei ist α die Sorptionsrate [T-1] für die konzentrationsabhängige Ad- und Desorption. In diesem Modell wird also der Austausch zwischen Schadstoffmasse, die an der Matrix adsorbiert ist, und der Schadstoffmasse im Porenwasser durch eine gekoppelte Differentialgleichung beschrieben. Der Einfluss der kinetischen Sorption wird maßgeblich von den Parametern f und α bestimmt. Dadurch können schiefen Durchbruchkurven potenziell gut approximiert werden.

Die initiale adsorbierte Konzentration der kinetischen Phase wird ausgehend von der PFAS-Masse im Gleichgewichtsanteil und unter Beachtung der Massenbilanz aus den Experimenten berechnet. Die modellierten Verbindungen werden nach den Säulenversuchen in geringen Konzentrationen (< 5 µg/kg) oder unter der Bestimmungsgrenze gemessen. Um diese Abnahme der Feststoffgehalte in den Modellen wiederzugeben, sind entsprechende Werte für α und f nötig. Der mögliche Wertebereich des K_d wurde mithilfe von Literaturdaten weitgehend eingegrenzt. Da f (Werte zwischen 0 und 1) und α reine Modellparameter sind, können für diese beiden Parameter keine Erwartungswerte festgelegt werden.

Zur Kalibrierung der Modellparameter (K_d , β , f , α) wurden jeweils Wertebereiche festgelegt und diskretisiert und entsprechend verfeinert. Für jeden Parametersatz wurden Simulationen durchgeführt („brute force“). Die Güte der einzelnen Resultate wurde anhand von Berechnungen zur Abweichung der Simulationsdaten zu den experimentellen Daten ermittelt. Der Fokus wurde auf das lange Tailing, welches in vielen Elutionskurven beobachtet wurde, gelegt.

3.8.2 Modellierungsergebnisse

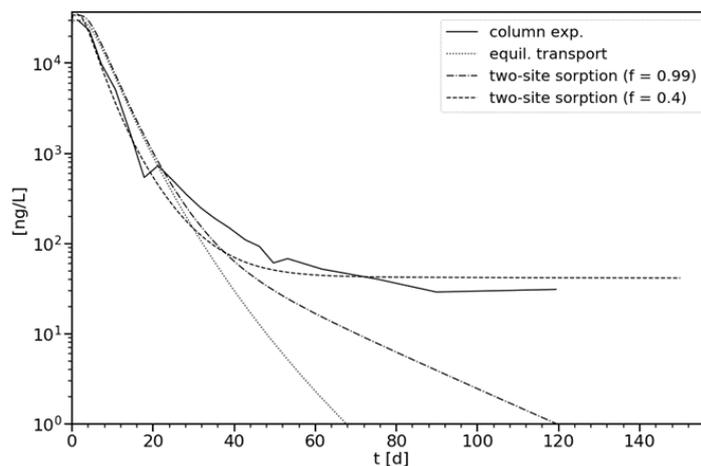


Abbildung 79: Berechnete Konzentrationszeitreihen mit unterschiedlichen Parametereinstellungen (equil. transport: Sorption in Gleichgewicht; two-site sorption: Aufteilung in Sorption in Gleichgewicht und zeitabhängige Sorption) am Beispiel von PFOS beim Säulenversuch N1_1 (durchgezogene Linie).

Wie in Abbildung 79 veranschaulicht, kann die Elution zu Versuchsbeginn hinreichend durch das Sorptionsmodell mit Transport unter Gleichgewichtsbedingung („equilibrium transport“ nach Freundlich, Modell 1) abgebildet werden. Der weitere experimentell beobachteten Konzentrationsverlauf (> 20 Tage, WF > 10 L/kg) weicht jedoch mit höheren Werten deutlich ab. Mit dem Sorptionsmodell (Modell 2), bei dem die Sorption anteilig nach Freundlich und mit einer kinetischen (zeitabhängigen)

Sorption berechnet wird, kann der beobachtete Konzentrationsverlauf abgebildet werden. Im weiteren Verlauf wurden Modellparameter im Modell 2 angepasst, um die gemessene Elution abzubilden.

In Tabelle 10 sind Parameterwerte zusammengefasst, mit denen Elutionszeitreihen von N-1 aus Versuchen mit unterschiedlicher Kontaktzeit nachgebildet werden konnten. Es ist anzumerken, dass andere Parametersätze vergleichbar gute Resultate ergeben können. In Abbildung 80 sind die experimentell bestimmten Zeitreihen von PFOS mit den Daten aus dem Modell zum Vergleich dargestellt.

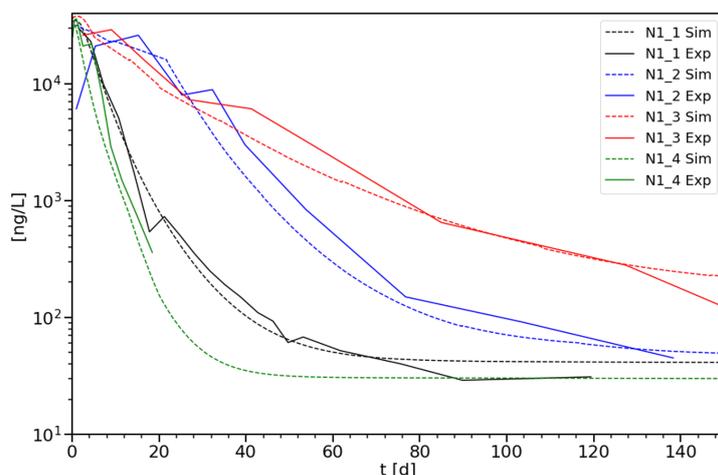


Abbildung 80: berechnete (gestrichelte Linien) und experimentell gemessene (durchgezogene Linien) Konzentrationszeitreihen für PFOS in Säulenversuchen mit N-1 mit unterschiedlichen Kontaktzeiten (N1_1: 11 h, N1_2: 18 h, N1_3: 48 h, N1_4: 5 h).

Tabelle 10: kalibrierte Parameterwerte für die Versuche mit N-1.

Verbindung	K_d [L/kg]	β [-]	f [-]	α [d ⁻¹]
PFBA	0,7	0,9	0,6	0,01
PFOA	1,0	1,0	0,93	0,01
PFOS	4,5	0,98	0,93	0,005

Die in Tabelle 10 bei PFOA und PFOS angegebene *fraction* (f) von 0,93 bedeutet vereinfachend, dass 93 % der Sorption im Gleichgewichtszustand modelliert wird. Grundsätzlich kann auch mit einer *fraction* $< 0,9$ – und angepasste Werte für die anderen Transportparameter – der Kurvenverlauf abgebildet werden. Jedoch kann abgeleitet werden, dass in den modellierten Elutionen der Anteil der kinetischen Sorption für kurz-kettige Substanzen (PFBA) höher ist als für lang-kettige Substanzen. In Abbildung 81 ist der Verlauf der Festphasenkonzentrationen (s_e und s_k) für PFOS im Säulenversuch N1_1 veranschaulicht. Dabei ist s_0 die gesamte im Versuch detektierte Masse (kumulativ in Eluat und Feststoff nach Versuchsende). Es ist zu erkennen, dass das Elutionsgeschehen in den ersten 20 Tagen in dieser Simulation von der Sorption im Gleichgewicht dominiert wird. Die langandauernde Elution (nach ca. 30 Tagen) mit niedrigeren Konzentrationen wird weitgehend durch die kinetische Sorption beschrieben.

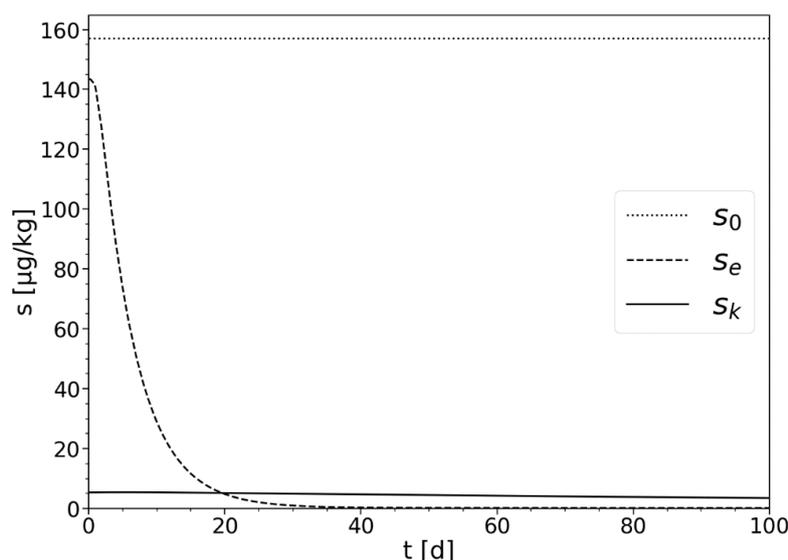


Abbildung 81: Verlauf der Festphasenkonzentrationen s_e und s_k in Simulationen von PFOS im Säulenversuch mit N-1. s_0 gibt die gesamte im Versuchsverlauf detektierte Masse an.

In den Säulenversuchen von R-1 und R-2 werden weitgehend konstante Austragungsraten beobachtet, die im Modell mit der zeitabhängigen Sorption voraussichtlich in guter Näherung, aber stark vereinfacht, dargestellt werden können. Die im Vergleich zu N-1 verschiedene Elutionscharakteristik – niedrigere Eluatkonzentrationen, keine stark abnehmenden Konzentrationen im Versuchsverlauf – äußert sich auch in den kalibrierten Parameterwerten: es werden für R-1 und R-2 höhere Werte für K_d bestimmt, f ist deutlich kleiner, d.h. der Anteil der kinetischen Sorption spielt in den Simulationen der behandelten Böden eine größere Rolle (insbesondere bei R-1 und R-2). Ähnliche K_d -Werte für PFOS in mit Immobilisierungsagentien behandelten Böden wurden auch von Söregård et al. (2019) berichtet. In Tabelle 11 sind für PFOA und PFOS Parameterwerte angegeben, mit denen die gemessenen Zeitreihen abgebildet werden können. Diese wurden nicht für PFBA bestimmt, da die bei R-1 und R-2 beobachtete Elution verzögerte Konzentrationsanstiege aufweist (Einfluss Mikrobiologie) und bei R-3 und R-4 erhöhte desorbierte Massen (abiotische Transformationen) festgestellt wurden.

Tabelle 11: Parameterwerte für PFOA und PFOS in den Säulenversuchen mit den behandelten Böden.

Material	Verbindung	K_d [L/kg]	β [-]	f [-]	α [d ⁻¹]
R-1	PFOA	20000	1	0,01	0,001
	PFOS	20000	1	0,0001	0,0001
R-2	PFOA	5000	1	0,01	0,002
	PFOS	15000	1	0,001	0,0001
R-3	PFOA	30	1,0	0,1	0,005
	PFOS	50	0,9	0,1	0,001
R-4	PFOA	5	0,9	0,2	0,02
	PFOS	20	0,9	0,3	0,01

In den Lysimeterversuchen von N-1 unterscheiden sich die Konzentrationsverläufe von langkettigen Verbindungen (z.B. PFOS) teilweise stark von den in den Säulenversuchen gemessenen Zeitreihen. Daher können die Modellparameter basierend auf der Kalibrierung mit den Säulendaten nicht ohne weitere Anpassung zur Simulation der Lysimeterversuche verwendet werden. Bei PFOS wird eine fragmentierte Elution beobachtet: zunächst erfolgt eine rasche Elution (vergleichbar mit PFBA), anschließend gehen die Konzentrationen zurück und steigen dann auf ein höheres Konzentrationsniveau an. Es wird vermutet, dass es sich bei der raschen Elution zu Versuchsbeginn – bedingt durch den gesättigten Einbau des Materials – um partikelgebundenen Transport handelt. Ab einem WF von 1 - 1,5 L/kg beziehungsweise circa 200 Tagen erfolgt die ungestörte Elution mit einer Retardation in der unterliegenden Sandschicht. Diese Hypothese konnte weitgehend mit dem Transportmodell und einer linearen Sorption mit $K_d \approx 5 \text{ L/kg}$ in der Sandschicht bestätigt werden (Abbildung 82). Dabei konnten für die Bodenschicht die gleichen Parameterwerte genutzt werden wie in den Säulenversuchen mit N-1. Die Messdaten nach 700 Tagen gingen nicht in die Kalibrierung mit ein, da diese zu dem Zeitpunkt noch nicht vorlagen. Für die Simulation von PFBA und PFOA können ebenfalls die mit den Daten aus den Säulenversuchen kalibrierten Parameterwerte in guter Näherung verwendet werden (ohne zusätzliche Retardation in der Sandschicht).

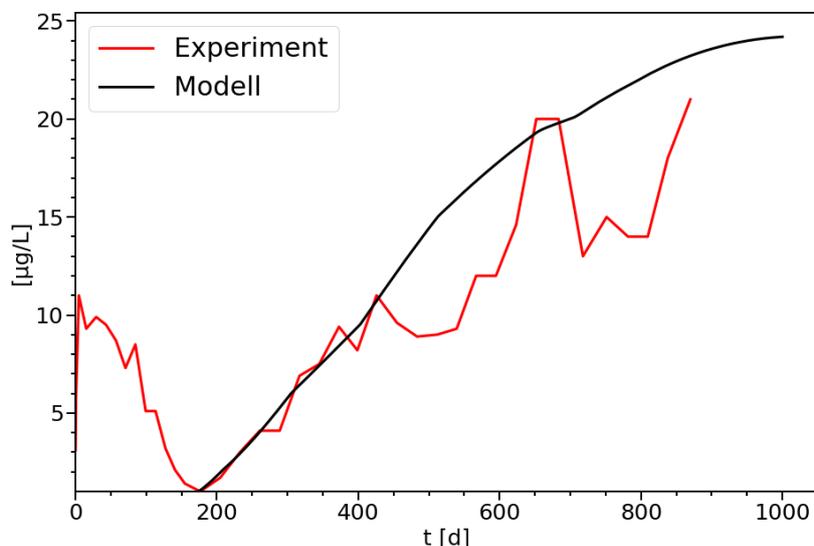


Abbildung 82: Gemessene (rot) und simulierte (schwarze Linie) Eluatkonzentrationen von PFOS im N-1-Lysimeter.

Die Modellierung der in R-1 und R-2 beobachteten Elution, insbesondere von PFBA, kann nur mit deutlich komplexeren Modellen (nicht-stationärer Quellterm, Interaktion zwischen verschiedenen PFAS) simuliert werden. Dies war im Rahmen dieses Forschungsprojektes nicht möglich. Für die Modellierung der Elution im R-3-Lysimeter gilt: eine direkte Übertragung der Parameterwerte aus den Simulationen der Säulenversuche ist nicht möglich, kann jedoch mit einfachen Anpassungen (Retardation in Sandschicht, Anpassung initiale Konzentrationen in der Flüssigphase) verbessert werden.

3.9 Fazit

3.9.1 Generelle Erkenntnisse zur Elution von PFAS:

- Die perfluorierten Carbon- und Sulfonsäuren (PFCAs, PFSA) werden in den Elutionsversuchen mit dem Ausgangsmaterial (N-1) weitgehend ausgewaschen. In den Säulenversuchen sind die kurz-kettigen Verbindungen nach $WF = 2 \text{ L/kg}$ (oft erste Eluatprobe) weitgehend eluiert. Die Elution von langkettigen Verbindungen wie PFUnDA und PFDoDA ist stark retardiert (bis $WF > 40 \text{ L/kg}$).
- Vorläufersubstanzen (PAPs und SAMPAPs) werden in Elutionsversuchen kaum ausgewaschen (Wiederfindung im Bodenmaterial $> 85 \%$). Die Feststoffanalysen lassen jedoch Umsetzungen vermuten (Zunahme der Konzentrationen von monoPAP-Verbindungen, in den Lysimetern auch der diPAP-Verbindungen, Abnahme der diSAMPAP-Konzentration).
- Es wird ein langandauernder Auslaugungsprozess festgestellt. Dieser kann teilweise auf unterschiedliche Mobilitätseigenschaften der Einzelverbindungen zurückgeführt werden, wird aber verstärkt durch die Transformation von Vorläufersubstanzen in mobilere Substanzen.
- Die PFAS-Desorption in den Laborversuchen ist in den Mischungen R-1 und R-2 deutlich reduziert ($> 95 \%$). Eine Reduktion des PFAS-Austrags wird sowohl für perfluorierte Carbon- und Sulfonsäuren wie auch für Vorläufersubstanzen (Nachweis mithilfe des TOP-Assays) beobachtet.
- In den zementhaltigen Mischungen (R-3, R-4) ist die eluierte Masse der PFAS (R-3: PFBA, PFPeA; R-4: PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA) höher als bei N-1. Es wird vermutet, dass – bedingt durch den hohen pH-Wert (> 10) – zum einen eine erhöhte Desorption von kurz-kettigen Verbindungen und zum anderen abiotische Transformationen von Vorläufersubstanzen erfolgen. Die Anwendung dieser Mischungen ist als nicht geeignet zu bewerten.
- Die PFAS-Immobilisierung ist, für alle getesteten Immobilisierungsrezepte, für kurz-kettige PFAS weniger wirksam als für langkettige. Die eluierte PFBA-Masse der mit Aktivkohle behandelten Böden (R-1, R-2) entspricht 80 - 90 % der bei N-1 eluierten Masse. Langkettige Verbindungen desorbieren in R-1 und R-2 nur in geringem Maße (z.B. PFDA in den Säulenversuchen: $\leq 1 \%$ in R-1 und R-2).
- Es gibt Hinweise auf Biotransformationen
 - Langandauernder Auslaugungsprozess, der durch unbekanntes Inventar (nicht messbare Vorläuferverbindungen) und durch Überlagerung retardierter Elution (langkettige PFAS) nicht näher beziffert werden kann.
 - Die Austragsraten von PFBA und PFPeA in dem mit Ausgangsmaterial N-1 befüllten Lysimeter sind bei $WF = 2 \text{ L/kg}$ bis $WF = 3,4 \text{ L/kg}$ konstant. Dies deutet auf einen langfristig konstanten Austrag bzw. auf eine konstante Nachlieferung der betreffenden Substanzen hin. Die eluierten Massen von kurz-kettigen Substanzen bei einem $WF = 2 \text{ L/kg}$ sind im Lysimeter höher als in den korrespondierenden Säulenversuchen. Selbst nach einem $WF = 40 \text{ L/kg}$ ist die gesamte freigesetzte Menge in den gesättigt betriebenen Säulenversuchen geringer als die bei $WF = 2 \text{ L/kg}$ im Lysimeter.

- Die mit Aktivkohle behandelten Böden (R-1 und R-2) zeigen sowohl in den Säulen- als auch in den Lysimeterversuchen einen verzögerten PFBA-Austrag, wobei der Konzentrationsanstieg bei den Säulenversuchen bei einem höheren WF stattfindet (Lysimeter: WF \approx 1 L/kg; Säule > 20 L/kg). Aufgetragen über die Zeit (nicht über WF) zeigt sich ein ähnlicher Austrag.
- Eine Langzeitstabilität kann für die Böden R-1 und R-2 (aktivkohlebasierte Immobilisierungsprodukte) nicht vollständig bestätigt werden, da in den Säulenversuchen und den Lysimetern eine verzögerte Elution von kurzkettigen Substanzen beobachtet wird. Die Gründe hierfür konnten im Rahmen dieses Projektes nicht eindeutig geklärt werden. Eine bedeutende Rolle können dabei aber Biotransformationen von Vorläufersubstanzen und kompetitive Sorption spielen. Die verzögerte Desorption großer Teile der adsorbierten PFAS wird jedoch nicht beobachtet. Daher scheint es wahrscheinlich, dass ein Großteil (> 95 %) der langkettigen Verbindungen über lange Zeiträume nicht beziehungsweise in sehr niedrigen Konzentrationen (R-1: < 10 ng/L; R-2: < 50 ng/L) eluieren. Es wird an dieser Stelle auf Veröffentlichungen verwiesen, in denen ähnliche Bodenmischungen und die Immobilisierungseffektivität untersucht wurden: Hale et al. (2017), Bräunig et al. (2021), Kabiri & McLaughlin (2021), Söregård et al. (2021), McDonough et al. (2022). In den darin untersuchten Bodenmischungen wird generell von einer guten Immobilisierungseffektivität berichtet mit einem Fokus auf PFOA und PFOS. Es wird jedoch ebenfalls von einer geringeren Immobilisierungswirksamkeit für kurzkettige Substanzen (PFBA) berichtet. In den genannten Publikationen wurden überwiegend Böden, die durch Einsatz von Feuerlöschschäumen (AFFF) kontaminiert wurden, untersucht.
- Analytik:
 - Zur Untersuchung der Elution von Vorläufersubstanzen ist der TOP-Assay geeignet. Dieser sollte bei Säulen- und Lysimeterversuchen in ausgewählten Eluatproben, insbesondere zu Versuchsbeginn, durchgeführt werden.
 - Mit AOF-Analysen kann das Elutionsgeschehen im unbehandelten Boden (N-1) grob abgebildet werden. Die Bestimmungsgrenze von 1 $\mu\text{g/L}$ ist für die Eluatanalysen der mit Aktivkohle behandelten Böden (R-1, R-2) jedoch zu hoch (hohe Unsicherheit und Einfluss von nicht vollständig abgetrenntem anorganischen Fluorid). Die AOF-Werte sind in den Eluaten aus dem Flüssigboden (R-3) weitgehend konstant. In der Betonmischung R-4 entsprechen die AOF-Werte zu Versuchsbeginn der Einzelstoffanalytik, im weiteren Versuchsverlauf kann das AOF-Verfahren jedoch nicht mehr angewendet werden, da die Bestimmungsgrenze nicht erreicht wird.

3.9.2 Vergleich IS / Säule

- In den IS-Versuchen wird – mit Ausnahme der Versuche mit dem Flüssigboden R-3 – eine höhere PFAS-Desorption festgestellt (ca. 100 Tage, in Säulen in der Zeit WF \approx 40 L/kg) als in den Säulenversuchen. Insbesondere wird im Vergleich eine höhere Desorption von langkettigen Verbindungen gefunden (in R-1, R-2 und R-3).

- Eine (für die Einzelsubstanzen) generelle Projektion der Desorptionsraten in R-1 und R-2 von IS auf WF bzw. Feldzeit ist nicht gelungen.
- Eine Abschätzung von relativen Effektivitäten der Immobilisierung verschiedener Materialien ist mittels IS möglich.
- Durch den TOP-Assay werden in den Proben der IS-Versuche keine Zugewinne durch Umwandlung von Vorläufersubstanzen registriert.

3.9.3 Vergleich Säulen/Lysimeter

- Langkettige Verbindungen werden im Lysimeter stärker retardiert als in den Säulenversuchen. Dies könnte auf die Sorption in der beim Lysimeter mächtigeren Sandschicht zurückzuführen sein. Eine zusätzliche Retardation durch Adsorption an Luft-Wasser-Grenzflächen (ungesättigte Bedingungen) ist wahrscheinlich.
- Es werden ähnliche Summenkurven (27 Verbindungen) bei N-1 (über WF) festgestellt.
- Im N-1-Lysimeter sind die eluierten Massen von kurzkettigen Substanzen höher als in den Säulenversuchen, die deutlich kürzer betrieben wurden.
- Die verzögerte PFBA-Elution bei R-1 und R-2 wird mit beiden Versuchstypen abgebildet. Dabei wird ein ähnlicher Austrag über die Zeit festgestellt. Eine Beeinträchtigung der Immobilisierungswirksamkeit durch Biotransformationen wird vermutet. Die Bedeutung für die Langzeitstabilität ist nicht geklärt.
- Beim Flüssigboden R-3 werden ähnliche Beobachtungen wie bei N-1 gemacht: versuchsübergreifend weitgehend übereinstimmende Summenkurven (27 Verbindungen) über WF sowie höhere eluierte Massen von kurzkettigen Substanzen im Lysimeter (bedingt durch die längere Laufzeit).

3.9.4 Vergleich / Übertragung unterschiedlicher Versuche

- Für eine Bewertung der nachhaltigen Wirksamkeit der PFAS-Immobilisierung sind Versuche unter verschiedenen Bedingungen nötig:
 - IS: „maximale Desorption“ → Untersuchung der reversiblen Sorption
 - Säulen: Instrument zur Abschätzung der mittelfristig zu erwartenden Sickerwasserkonzentrationen (weitgehend konservativ, Biotransformation wird nicht wie im Feld abgebildet)
 - Lysimeter: ungesättigte Bedingungen, Biotransformation ist am Elutionsgeschehen beteiligt
- Es fehlt eine Methode, mit der in angemessenen Versuchszeiten (wenige Monate) der Einfluss von Biotransformationen auf die Langzeitstabilität der PFAS-Immobilisierung bestimmt werden kann. Dies stellt einen bedeutenden Forschungsbedarf im Kontext der PFAS-Immobilisierung dar. In weiteren Untersuchungen sollte auch kompetitive Sorption in mit aktivkohlebasierten Produkten behandelten Böden eine Rolle spielen.

- In Tabelle 12 sind Fragestellungen und Prozesse aufgelistet, die bei der Bewertung der PFAS-Immobilisierung relevant sind, und die Eignung der experimentellen Methoden zur Untersuchung dieser eingestuft.

Tabelle 12: Qualitative Einschätzungen einzelner Fragestellungen und relevanter Prozesse für die untersuchten experimentellen Methoden.

	IS	Säule	Lysimeter
Unterschiede der PFAS-Desorption (Einfluss der Immobilisierung, Summe PFAS)	+	++	++
Bestimmung der Immobilisierungseffektivität für Einzelsubstanzen	+	++	++
Zeitliche Auflösung der PFAS-Desorption	0	+	++
Abiotische Transformationen	++	++	++
Mikrobielle Prozesse	0	0	++
Unsicherheit der Messdaten	0	+	+
Vergleichbarkeit (zu anderen Versuchsmethoden)	-	+	+
Übertragung auf Feld (Aussagekraft)	-	+	+
Prognosefähigkeit	0	+	0
Untersuchung der Langzeitstabilität	+	0	+
	(reversible Sorption)		(Einfluss mikrobielle Aktivität)
Daten für numerische Simulationen	0	++	++

++: positive Bewertung; +: eingeschränkt positive Bewertung; 0: kaum geeignet; -: nicht möglich/nicht geeignet.

3.9.5 Sterilitätsuntersuchungen

- Säulen konnten mittels Bestrahlung und Autoklavierung sterilisiert werden.
- Die Autoklavierung erhöht die PFAS-Elution.
- In den Säulenversuchen konnten sterile Bedingungen nicht länger als 6 Wochen gehalten werden.

3.9.6 Modellierung

- Ein Sorptionsmodell mit Gleichgewichtsbedingungen zwischen Flüssig- und Festphase ist für die Abbildung von Elutionszeitreihen mit langem Tailing nicht ausreichend. Die experimentell beobachtete Elution kann hinreichend mit einem Sorptionsmodell, das eine instantane und eine kinetische Sorption beinhaltet, modelliert werden.
- Es wurden Parametersätze bestimmt, mit denen die PFAS-Elution in Säulenversuchen mit verschiedenen Kontaktzeiten modelliert werden kann.

- Für einige beobachtete Elutionsprozesse sind reaktive Transportmodelle nötig, z.B. verzögerte PFBA-Elution bei den mit Aktivkohle behandelten Böden (R-1 und R-2)

4 Bewertung und Ausblick

Im Laufe der Untersuchungen konnte ein qualitativer Bewertungsansatz für experimentelle Verfahren in Bezug auf verschiedene Fragestellungen im Zusammenhang mit der PFAS-Immobilisierung erarbeitet werden. Darüber hinaus konnten eine Reihe von Besonderheiten beobachtet werden, die bei PFAS-Belastungen auftreten können. Einige dieser Beobachtungen bedürfen weiterer Untersuchungen bzw. schränken teilweise auch die Aussagekraft der Bewertung ein. Die drei angewandten Versuchsbedingungen sind nur bedingt direkt vergleichbar, ergeben aber in Summe ein gutes Bild, was das Sickerwasserverhalten von derartigen Böden angeht. Eine echte Langzeitprognose ist allerdings mit erheblichen Unsicherheiten verbunden, die maßgeblich durch die folgenden Punkte verursacht wird:

- Das Fehlen eines Bezugspunkts („Gesamtgehalt an organisch gebundenem Fluor im Ausgangsboden“, verursacht durch nicht-extrahierbare Rückstände, NER) stellt ein grundsätzliches Problem dar, das die Entwicklung neuer analytischer Methoden erfordert, aber aus heutiger Sicht sicher nicht kurzfristig gelöst werden kann.
- Die Überlagerung von chemisch-physikalischen Vorgängen der Sorption und Desorption mit biotischen und abiotischen Umsetzungen stellt ebenfalls eine Herausforderung dar, die in Zukunft näher untersucht werden sollte.
- Die extremen Unterschiede im Verhalten der PFAS führen dazu, dass zum einen sehr langfristige Beeinträchtigungen der Flächen betrachtet werden und dabei eine Vielzahl von Prozessen in die Beurteilung Eingang finden müssen.

Wie sich Kontaminationen aus anderen Quellen (z. B. verursacht durch den Einsatz von Feuerlöschschäumen, AFFF) verhalten, kann aus diesen Untersuchungen nicht prognostiziert werden und bedarf eigener Untersuchungen.

Es ist zu betonen, dass zur Entwicklung eines Nachweises der Effektivität von Immobilisierungsverfahren für diese Untersuchungen ein hochbelasteter Boden ausgewählt wurde. Die PFAS-Frachten in Eluaten wurden mit den gegebenen Immobilisierungsansätzen um bis zu 2 Größenordnungen reduziert. Wie sich andere, geringer belastete Böden verhalten, müssen entsprechende Untersuchungen mit genau diesen Böden zeigen. Idealerweise sollten diese Untersuchungen pilothaft mit einer Feldstudie verknüpft werden.

Eine Auswertung der Versuche wird durch das Fehlen eines festen Bezugspunktes erschwert, also dem Gesamtgehalt an organisch gebundenem Fluor, das in den Materialien enthalten ist. Durch die analytische Limitierung aufgrund von nicht-extrahierbaren Rückständen und durch die Beschränkung auf 27 Zielverbindungen, kann das tatsächliche Potential an PFAS nicht mit Sicherheit bestimmt werden. Dies schränkt die Aussagekraft von Langfristprognosen ein, verdeutlicht aber die Notwendigkeit von zusätzlichen Forschungsanstrengungen in der Zukunft.

Ein konkretes Verfahren beziehungsweise ein allgemeingültiges Vorgehen zum Nachweis der PFAS-Immobilisierung kann prinzipiell nicht vorgeschlagen werden. Die PFAS-Elution aus belasteten Bodenschichten, die Sorptionsmechanismen (in Böden sowie in Immobilisierungsprodukten) sowie die Transformation von Vorläufersubstanzen sind (noch) nicht vollständig verstanden. Insbesondere die beobachtete verzögerte PFAS-Elution in Böden mit Immobilisierungsprodukten ist nicht geklärt (ein Zusammenhang mit Biotransformationen wird lediglich vermutet). Zudem gibt es im Kontext der experimentellen Untersuchung der Wirksamkeit von Immobilisierungsverfahren verschiedene konkrete Fragestellungen, für deren Beantwortung unterschiedliche Methoden, bzw. Methodenkombinationen, in Frage kommen. Die Anwendbarkeit der untersuchten Verfahren für einige Fragestellungen wurde qualitativ bewertet (Tabelle 12).

Grundsätzlich sind alle Verfahren bei der Untersuchung der PFAS-Immobilisierung anwendbar, jedoch methodisch bedingt mit unterschiedlichen Schwerpunkten. Wie oben beschrieben, eignet sich der Säulenversuch zur Abschätzung von kurz- bis mittelfristigen Austragsraten – mit der Einschränkung, dass Biotransformationen nicht wie im Feld abgebildet werden können. Für die Überprüfung der Langzeitstabilität sind Versuche nötig, welche die reversible Sorption (z. B. IS) und/oder den Einfluss von biologischer Aktivität (z. B. Lysimeter) untersuchen. Um die Effektivität verschiedener Immobilisierungsprodukte zu vergleichen, sind IS-Versuche (über 14 Tage) ausreichend. Für Langzeiteffekte müssen zusätzliche Laborversuche über ausreichend lange Zeiträume (Säulenversuche: > 100 Tage + > 40 L/kg; Lysimeterversuche: > 2 Jahre + > 2 L/kg) betrieben werden.

Für die Prüfung der PFAS-Immobilisierung wird die Kombination verschiedener Verfahren empfohlen. Um die Immobilisierung unter verschiedenen Bedingungen zu testen, sollten verschiedene Sättigungs- und Fließverhältnisse abgebildet werden. Weitere Verfahren, die Immobilisierungen unter weiteren chemisch-physikalischen Einflüssen (Ionenstärke, pH) oder gezielt die Biotransformation (Mikroorganismen) untersuchen, können hilfreich sein. Um letztlich die Übertragung von Laborversuchen auf Feldstandorte beurteilen zu können, sollten vergleichende Untersuchungen im Labor und an einem Feldstandort erfolgen.

5 Veröffentlichungen, Wissenstransfer

5.1 Vorträge

- Braun, J.; Vorstellung Projekt PFAS-IMMO („Entwicklung einer Vorgehensweise zum Nachweis der PFAS-Immobilisierung für konkrete, vorgegebene Immobilisierungsansätze), Beiratssitzung der BWPLUS-Projekte, DVGW Technologiezentrum Wasser Karlsruhe, 19.09.2019
- Braun, J.; Vorstellung Projektstand PFAS-IMMO („Entwicklung einer Vorgehensweise zum Nachweis der PFAS-Immobilisierung für konkrete, vorgegebene Immobilisierungsansätze), Beiratssitzung der BWPLUS-Projekte, 28.09.2020
- Braun, J.; Klaas, T.; Bierbaum, T.; Lange, F. T.; Vorstellung Projektstand PFAS-IMMO („Entwicklung einer Vorgehensweise zum Nachweis der PFAS-Immobilisierung für konkrete, vorgegebene Immobilisierungsansätze), Informationsveranstaltung für PFAS-Immo-Beirat, 17.11.2020
- Bierbaum, T.: Präsentation des Forschungsprojekts PFAS-Immo („Entwicklung einer Methode zum Nachweis der PFAS-Immobilisierung“), DECHEMA: Symposium Strategien zur Boden- und Grundwassersanierung 2020, Online-Veranstaltung, 23.11.2020
- Bierbaum, T.; Braun, J.; Klaas, N.; Haslauer, C.; Lange, F. T., Nürnberg, G.; Scheurer, M.: Präsentation des Forschungsprojekts PFAS-Immo („PFAS-Immo: Entwicklung einer Methode zum Nachweis der PFAS-Immobilisierung“), af-Kolloquium „PFAS I“, altlastenforum Baden-Württemberg e.V., Online-Veranstaltung, 25.03.2021
- Bierbaum, T.; Braun, J.; Klaas, N.; Haslauer, C.; Lange, F. T., Nürnberg, G.; Scheurer, M.: Präsentation des Forschungsprojekts PFAS-Immo („Testing PFAS Immobilization“), vPICO presentation, International Conference: EGU General Assembly 2021, Online-Veranstaltung, 19.-30.04.2021
- Braun, J.; Klaas, N.; Bierbaum, T.; Lange, F. T.; Vorstellung Projektstand PFAS-Immo („Entwicklung einer Vorgehensweise zum Nachweis der PFAS-Immobilisierung für konkrete, vorgegebene Immobilisierungsansätze), Informationsveranstaltung für PFAS-Immo-Beirat, 06.05.2021
- Bierbaum, T.; Braun, J.; Klaas, N.; Haslauer, C.; Lange, F. T., Nürnberg, G.; Scheurer, M.: Präsentation des Forschungsprojekts PFAS-Immo („Testing PFAS Immobilization“), International Conference: Characterization and Remediation of Per- and Polyfluoroalkyl Substances and Other Emerging Contaminants (PFAS), Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung Leipzig, Online-Veranstaltung, 10.-12.05.2021
- Bierbaum, T.; Braun, J.; Klaas, N.; Haslauer, C.; Lange, F. T., Nürnberg, G.; Scheurer, M.: Präsentation des Forschungsprojekts PFAS-Immo („Testing PFAS Immobilization“), International Conference: AquaConSoil 2021, Online-Veranstaltung, 14.-17.06.2021
- Braun, J.; Klaas, N.; Bierbaum, T.; Lange, F. T.; Vorstellung Projektstand PFAS-Immo („Entwicklung einer Vorgehensweise zum Nachweis der PFAS-Immobilisierung für konkrete, vorgegebene Immobilisierungsansätze), BW-Plus Projektübergreifende Sitzung, 21.06.2021
- Braun, J.; Klaas, N.; Bierbaum, T.; Lange, F. T.; Vorstellung Projektstand PFAS-Immo („Entwicklung einer Vorgehensweise zum Nachweis der PFAS-Immobilisierung für konkrete, vorgegebene Immobilisierungsansätze), Informationsveranstaltung für PFAS-Immo-Beirat, 22.09.2021
- Bierbaum, T.: Präsentation des Forschungsprojekts PFAS-Immo („Entwicklung einer Methode zum Nachweis der PFAS-Immobilisierung für konkrete, vorgegebene Immobilisierungsansätze“), DECHEMA: Symposium Strategien zur Boden- und Grundwassersanierung 2020, Online-Veranstaltung, 30.11.2021

Bierbaum, T.; Braun, J.; Klaas, N.; Haslauer, C.; Lange, F. T., Nürnberg, G.; Scheurer, M.: Präsentation des Forschungsprojekts PFAS-Immo („Testing PFAS Immobilization“), International Conference: EGU 2022, Hybrid-Veranstaltung, 23.-27.05.2022

5.2 Poster

Klaas, Scheurer, Lange, Haslauer, Braun: Efficiency Assessment of Immobilization Measures for PFAS in soil; AquaConSoil - Sustainable Use and Management of Soil, Sediment and Water Resources, 20.–24. Mai 2019 Antwerpen, Belgien

Braun, Klaas, Haslauer: Test-Strategie zur PFAS-Immobilisierung, UBA-Workshop, Bühl

Bierbaum, Nguyen, Braun, Klaas, Haslauer, Lange, Scheurer: Test-Strategie zur PFAS-Immobilisierung; DECHEMA - Strategien zur Boden- und Grundwassersanierung, 25.-26.11.2019, Frankfurt

Bierbaum, Schmid, Klaas, Haslauer, Braun, Lange, Scheurer: Testing PFAS-Immobilization; American Geophysical Union Fall Meeting, 9.-13.12. 2019. San Francisco, USA

Bierbaum, T.; Braun, J.; Klaas, T.; Haslauer, C.; Lange, F. T.: Präsentation des Forschungsprojekts PFAS-Immo („Entwicklung einer Methode zum Nachweis der PFAS-Immobilisierung für konkrete, vorgegebene Immobilisierungsansätze“), Kolloquium Umweltforschung, Online-Veranstaltung, 06.07.2021

5.3 Schriftliche Beiträge

Bierbaum, T.; Braun, J.; Klaas, N.; Haslauer, C.; Lange, F. T., Nürnberg, G.; Scheurer, M.: Präsentation des Forschungsprojekts PFAS-Immo („PFAS-Immo: Entwicklung einer Methode zum Nachweis der PFAS-Immobilisierung“), altlastenforum Baden-Württemberg e.V., Jahresheft, 08.12.2021

Bierbaum, T.; Klaas, N.; Haslauer, C.; Braun, J.; Lange, F. T.; Sacher, F.: Experimentelle Methoden zur Untersuchung der PFAS-Immobilisierung, Mitt Umweltchem Ökotox, 3, S. 83-87, 2022

6 Anhang

In diesem Kapitel sind weitere vergleichende Darstellungen der wesentlichen Ergebnisse als Abbildungen angefügt. Diese dienen zur Vervollständigung der zuvor gezeigten Ergebnisse und wurden auf Empfehlung der Berichtsedatoren hinzugefügt.

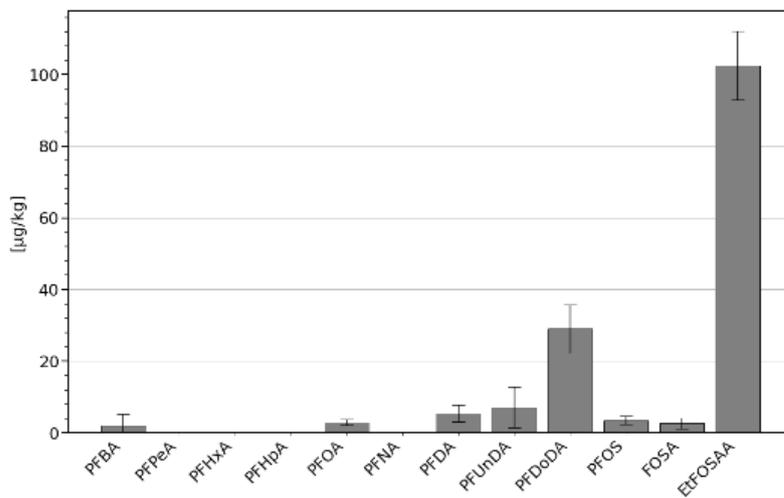


Abbildung 83: Feststoffgehalte von Einzelverbindungen nach Ende der Säulenversuche bei N-1 (Mittelwerte).

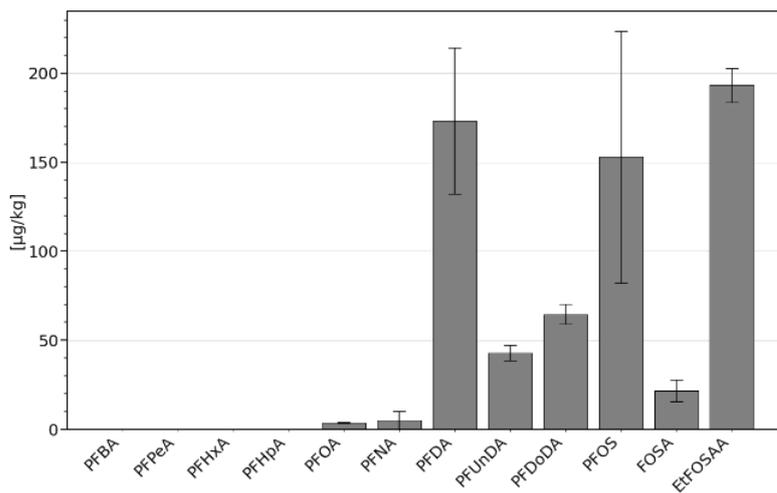


Abbildung 84: Feststoffgehalte von Einzelverbindungen nach Ende des Lysimeterversuchs mit N-1.

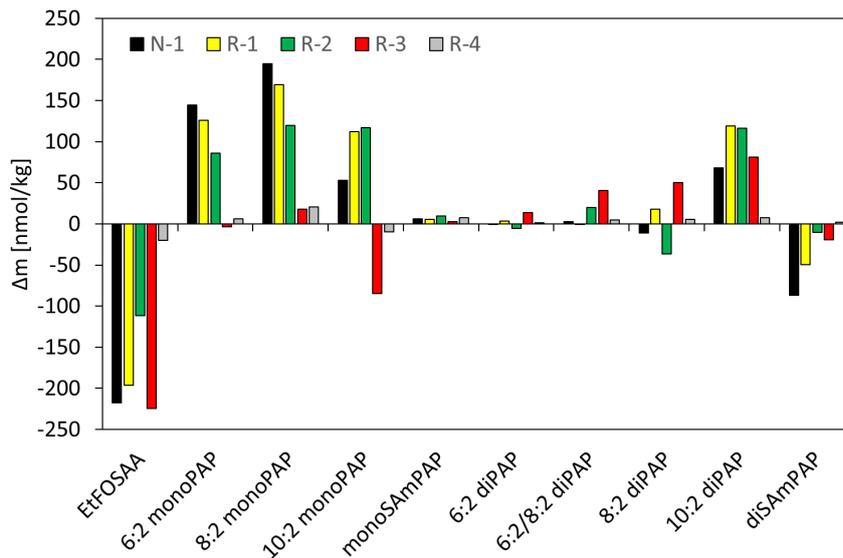


Abbildung 85: Differenz der Feststoffgehalte von gemessenen Vorläufersubstanzen vor und nach den IS-Ver-suchen. Positive Werte bedeuten einen Massenzugewinn im Versuch.

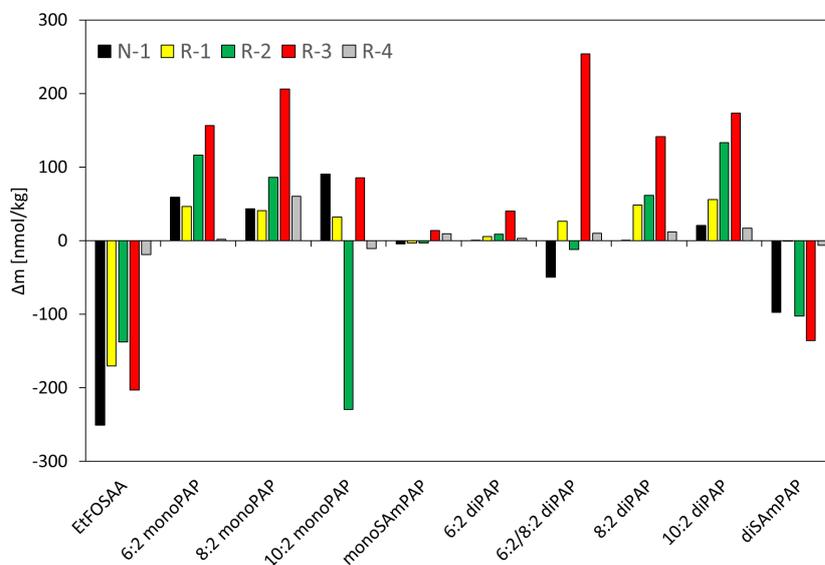


Abbildung 86: Differenz der Feststoffgehalte von gemessenen Vorläufersubstanzen vor und nach den Säulen-versuchen. Positive Werte bedeuten einen Massenzugewinn im Versuch.

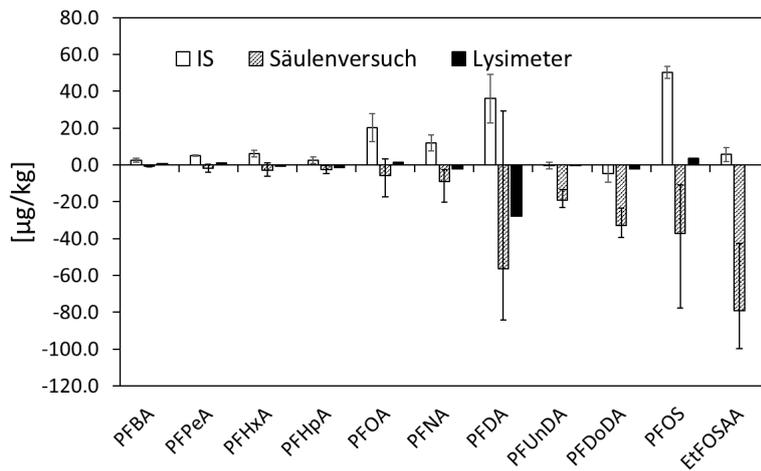


Abbildung 87: Massenbilanzen beim IS-Versuch, Säulenversuch und Lysimeter mit Material N-1.

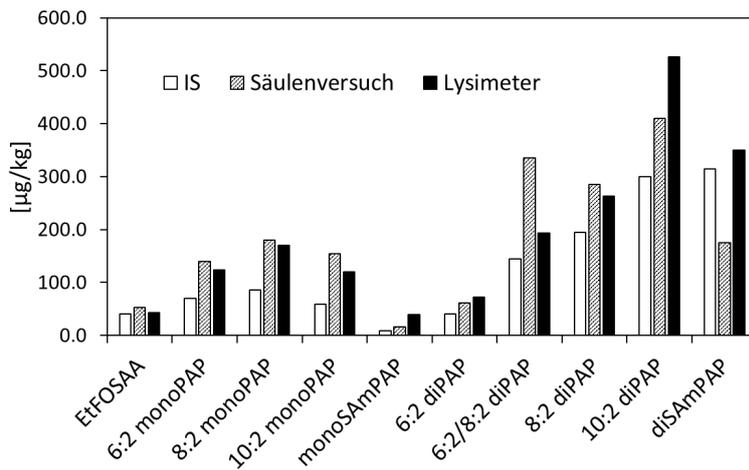


Abbildung 88: Feststoffgehalte von Vorläufersubstanzen in N-1 nach IS-Versuchen, Säulenversuchen und Lysimeter.

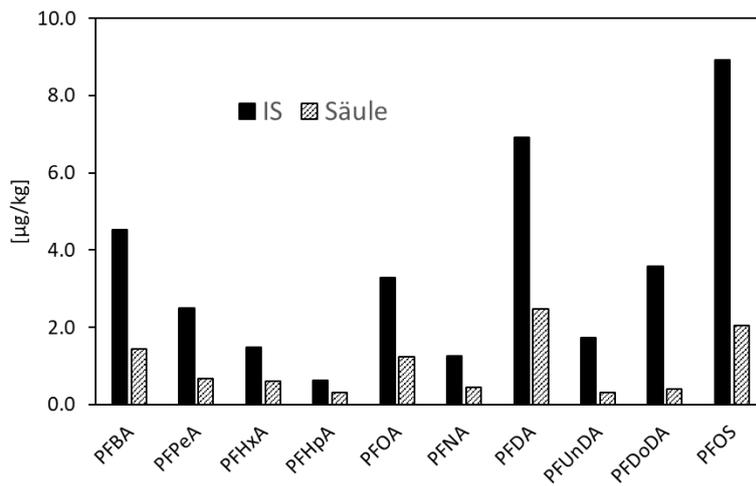


Abbildung 89: Substanzbezogene Elution (desorbierte PFAS-Massen) bei Material R-2 im IS-Versuch (100 Tage) und im Säulenversuch (WF = 40 L/kg).

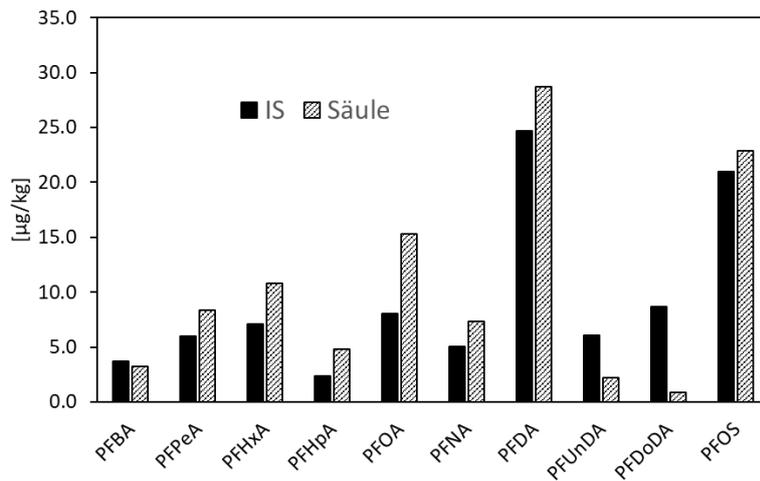


Abbildung 90: Substanzbezogene Elution (desorbierte PFAS-Massen) bei Material R-3 im IS-Versuch (100 Tage) und im Säulenversuch (WF = 40 L/kg).

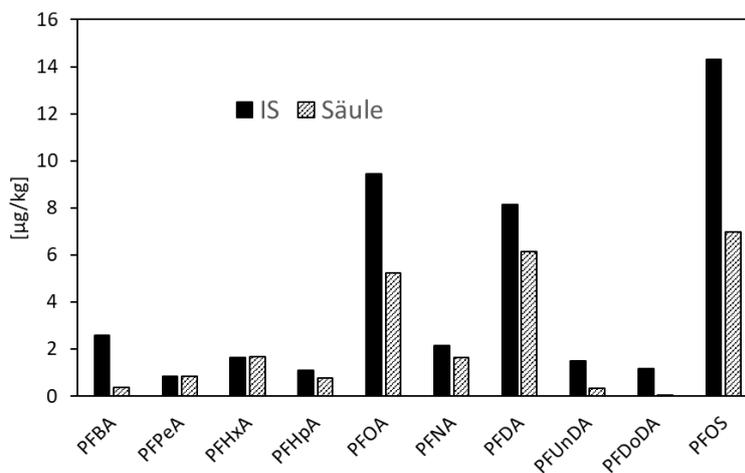


Abbildung 91: Substanzbezogene Elution (desorbierte PFAS-Massen) bei Material R-4 im IS-Versuch (100 Tage) und im Säulenversuch (WF = 40 L/kg).

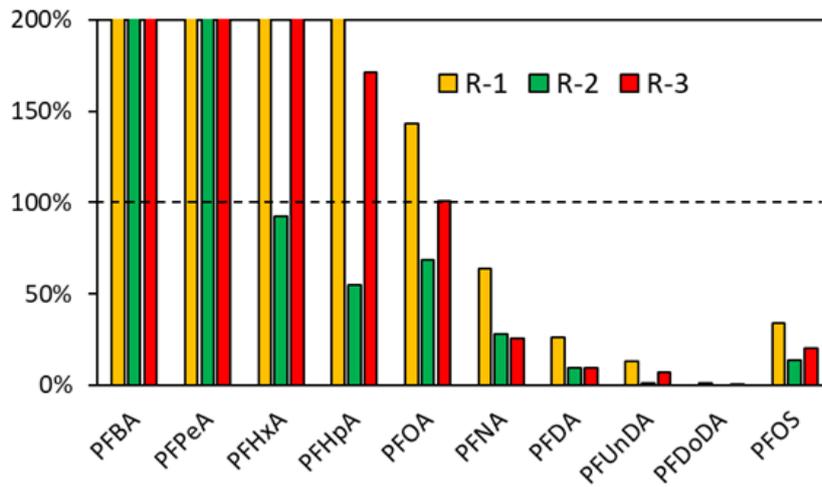


Abbildung 92: Elution im Lysimeterversuch mit R-1, R-2 und R-3 relativ zur Elution in den Säulenversuchen (bei $WF \approx 2 \text{ L/kg}$). Über 100 % bedeutet eine höhere eluierte Masse im Lysimeterversuch.

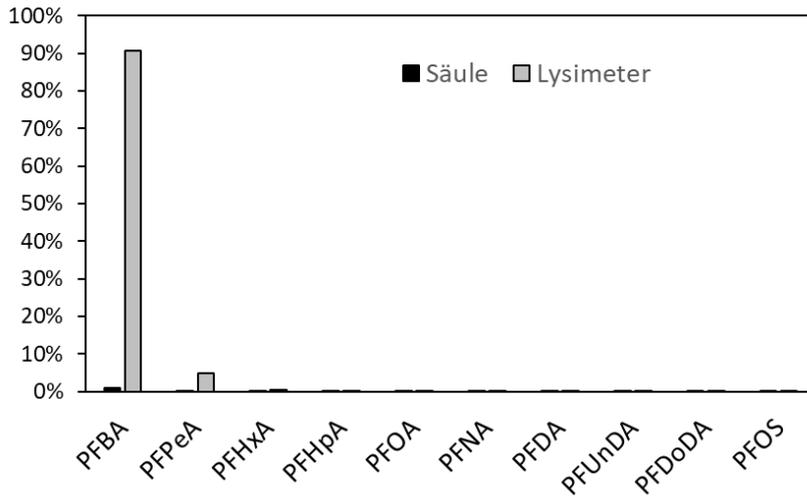


Abbildung 93: Vergleich der Elution relativ zum Feststoffgehalt in R-1 in Lysimeter und Säule (WF ≈ 2 L/kg).

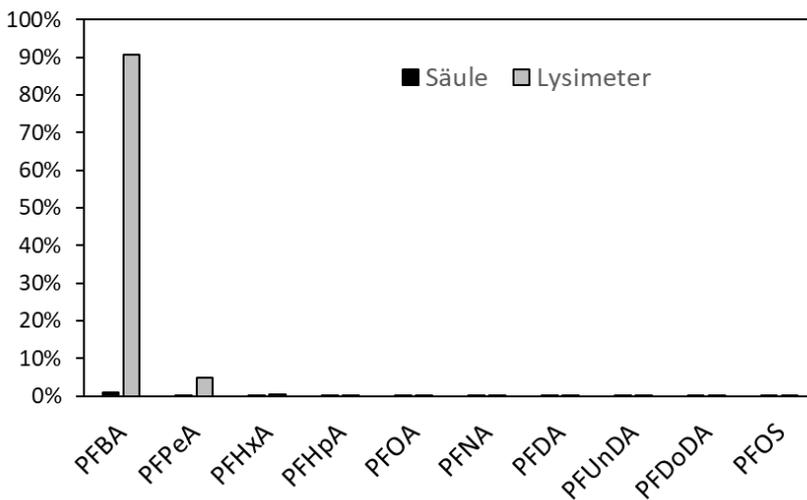


Abbildung 94: Vergleich der Elution relativ zum Feststoffgehalt in R-2 in Lysimeter und Säule (WF ≈ 2 L/kg).

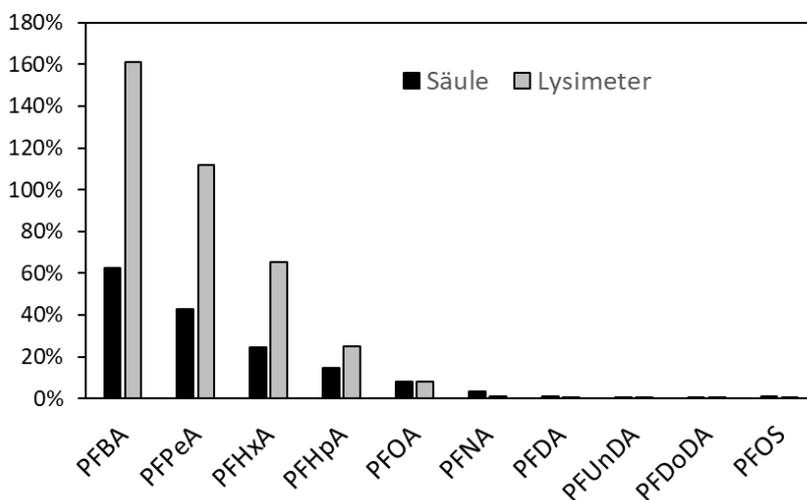


Abbildung 95: Vergleich der Elution relativ zum Feststoffgehalt in R-3 in Lysimeter und Säule (WF ≈ 2 L/kg).

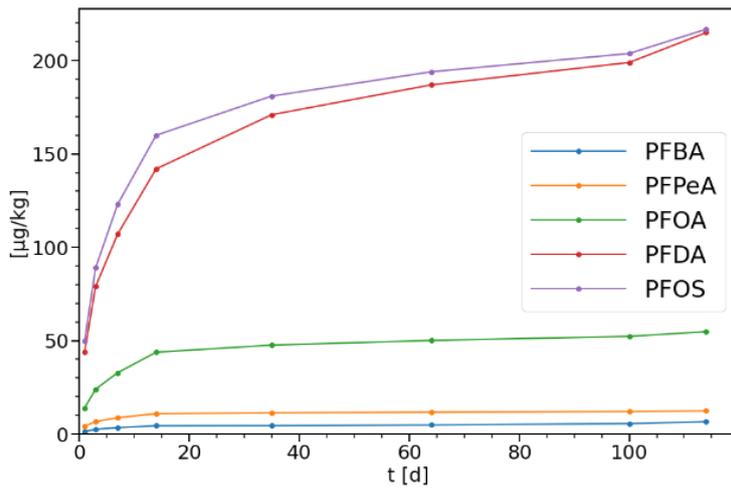


Abbildung 96: Summenkurven (kumulierte desorbierte Masse) von Einzelsubstanzen in einem IS-Versuch mit N-1.

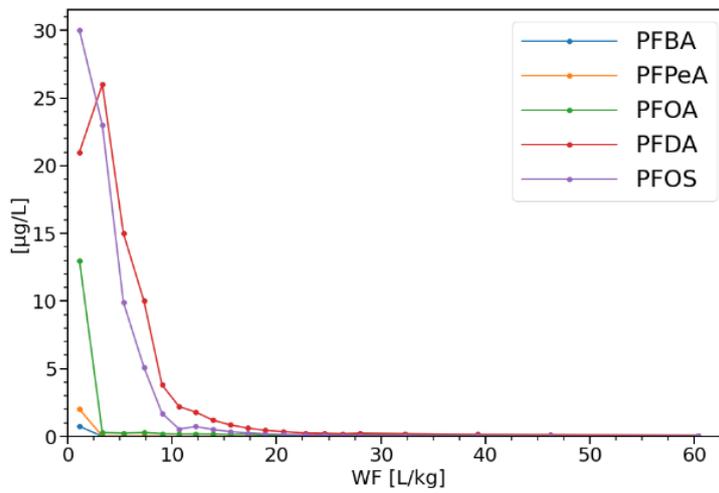


Abbildung 97: PFAS-Konzentrationen im Eluat in einem Säulenversuch mit N-1 in Abhängigkeit vom Wasser-Feststoff-Verhältnis (WF).

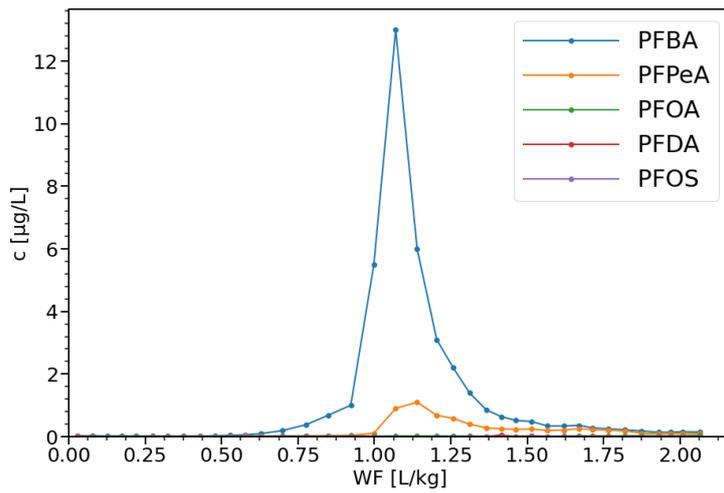


Abbildung 98: PFAS-Konzentrationen im Eluat im R-1-Lysimeter in Abhängigkeit vom Wasser-Feststoff-Verhältnis (WF).

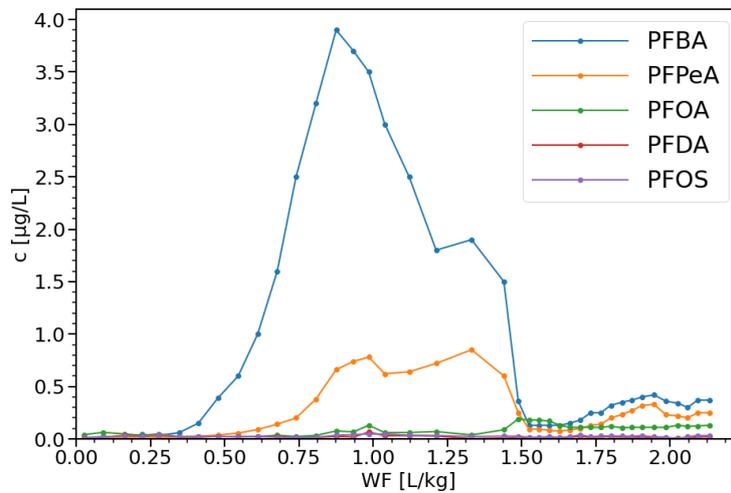


Abbildung 99: PFAS-Konzentrationen im Eluat im R-2-Lysimeter in Abhängigkeit vom Wasser-Feststoff-Verhältnis (WF).

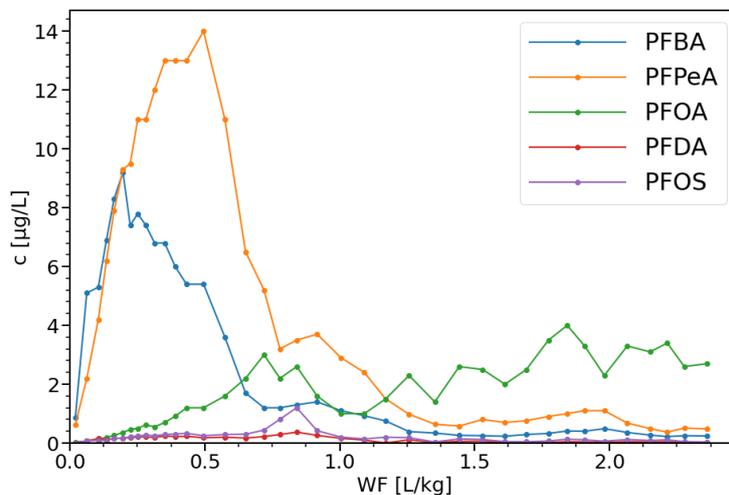


Abbildung 100: PFAS-Konzentrationen im Eluat im R-3-Lysimeter in Abhängigkeit vom Wasser-Feststoff-Verhältnis (WF).

7 Literaturverzeichnis

- Bolan, N. S., Naidu, R. S., & Tillman, R. W. (1999). Surface Charge and Solute Interaction in Soils. *Advances in Agronomy*, S. 88-140.
- Bräunig, J., Baduel, C., Barnes, C. M., & Mueller, J. F. (2021). Sorbent assisted immobilisation of perfluoroalkyl acids in soils - effect on leaching and bioavailability. *Journal of hazardous materials*, S. 125-171.
- Brusseau, M. L. (2018). Assessing the potential contributions of additional retention processes to PFAS retardation in the subsurface. *The Science of the total environment*, S. 176–185.
- Campos Pereira, H., Ullberg, M., Kleja, D. B., Gustafsson, J. P., & Ahrens, L. (2018). Sorption of perfluoroalkyl substances (PFASs) to an organic soil horizon - Effect of cation composition and pH. *Chemosphere*, S. 183–191.
- DIN 19528. (2009). DIN 19528:2009-01. *Elution von Feststoffen - Perkolationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen*. Beuth Verlag, Berlin.
- DIN 38407-42. (2011-03). DIN 38407-42: s.l. beuth-Verlag, Berlin.
- Gellrich, V., Stahl, T., & Knepper, T. P. (9 2012). Behavior of perfluorinated compounds in soils during leaching experiments. *Chemosphere*, S. 1052-1056.
- Hale, S. E., Arp, H. P., Slinde, G. A., Wade, E. J., Bjørseth, K., Breedveld, G. D., . . . Høisæter, Å. (2017). Sorbent amendment as a remediation strategy to reduce PFAS mobility and leaching in a contaminated sandy soil from a Norwegian firefighting training facility. *Chemosphere*, S. 9-18.
- Janda, J., Nödler, K., Scheurer, M., Happel, O., Nürnberg, G., Zwiener, C., & Lange, F. T. (2019). Closing the gap - inclusion of ultrashort-chain perfluoroalkyl carboxylic acids in the total oxidizable precursor (TOP) assay. *Environ Sci Process Impacts* 21 (11), S. 1926-1935.
- Kabiri, S., & McLaughlin, M. J. (2021). Durability of sorption of per- and polyfluorinated alkyl substances in soils immobilized using common adsorbents: 2. Effects of repeated leaching, temperature extremes, ionic strength and competing ions. *The Science of the total environment*, S. 144718.
- Lange, F., Körner, B., & Müller, J. (2017). Entwicklung eines fluorspezifischen Gruppenparameters EOF für Boden und weitere Feststoffmatrices. <https://pudi.lubw.de/detailseite/-/publication/40334>.
- McCleaf, P., Englund, S., Östlund, A., Lindegren, K., Wiberg, K., & Ahrens, L. (120 2017). Removal efficiency of multiple poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water using granular activated carbon (GAC) and anion exchange (AE) column tests. *Water research*, S. 77-87.
- McDonough, J. T., Anderson, R. H., Lang, J. R., Liles, D., Matteson, K., & Olechiw, T. (2022). Field-Scale Demonstration of PFAS Leachability Following In Situ Soil Stabilization. *ACS omega*, S. 419-429.

- Ministerium für Umwelt, K. u.-W. (2018). *Anwendung der Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS-Werte) für per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC) zur Beurteilung nachteiliger Veränderungen der Beschaffenheit des Grund- und Sickerwassers aus schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten.*
- Nürnberg, G., Nödler, K., Lange, F. T., Schäfer, C. H., & Scheurer, M. (2018). Nachweis von polyfluorierten Alkylphosphatestern (PAP) und Perfluoroktansulfonamidoethanol-basierten Phosphatestern (SAmPAP) in Böden. *Mitt. Umweltchem. Ökotox.* 24 (2), S. 28-32.
- Patch, D., O'Connor, N., Koch, I., Cresswell, T., Hughes, C., Davies, J. B., . . . Weber, K. (2022). Elucidating degradation mechanisms for a range of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) via controlled irradiation studies. *The Science of the total environment*, S. 154941.
- Sacher, F. (2019). Optimierung der EOF-Analytik unter Berücksichtigung der Beiträge verschiedener Stoffklassen poly- und perfluorierter Verbindungen. *Forschungsbericht BWPlus.*
- Šimůnek, J., & Genuchten, M. T. (2008). Modeling Nonequilibrium Flow and Transport Processes Using HYDRUS. *Vadose Zone*, S. 782-797.
- Söregård, M., Gago-Ferrero, P., B Kleja, D., & Ahrens, L. (2021). Laboratory-scale and pilot-scale stabilization and solidification (S/S) remediation of soil contaminated with per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs). *Journal of hazardous materials*, S. 123453.
- Söregård, M., Kleja, D. B., & Ahrens, L. (2019). Stabilization of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) with colloidal activated carbon (PlumeStop®) as a function of soil clay and organic matter content. *Journal of environmental management*, S. 109345.
- Sørmo, E., Silvani, L., Bjerkli, N., Hagemann, N., Zimmerman, A. R., Hale, S. E., . . . Cornelissen, G. (2021). Stabilization of PFAS-contaminated soil with activated biochar. *The Science of the total environment*, S. 144034.