

Forschungsberichtsblatt

Forschungsvorhaben „Nachweis PFAS-Immo“ Entwicklung einer Vorgehensweise zum Nachweis der PFAS-Immobilisierung für konkrete, vorgegebene Immobilisierungsansätze

Förderkennzeichen: L7519001 / L75 19002

(Projektlaufzeit 01.05.2019 – 31.05.2022)



VEGAS

Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung

Institut für Wasser- und Umweltsystemmodellierung

Universität Stuttgart

Pfaffenwaldring 61, 70569 Stuttgart, vertreten durch:

Dr. Jürgen Braun, juergen.braun@iws.uni-stuttgart.de

Telefon: 0711/685-67018



TZW

Technologiezentrum
Wasser

Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. (DVGW),

vertreten durch das DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW)

Karlsruher Str. 84, 76139 Karlsruhe

Geschäftsführer Dr. J. Klinger

Projektleiter: Dr. Frank Thomas Lange, frankthomas.lange@tzw.de

Telefon: 0721/9678157

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

1 Kurzbeschreibung der Forschungsergebnisse

Die großflächigen PFAS-Belastungen landwirtschaftlicher Flächen im Raum Baden-Baden / Rastatt mit per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) haben einen direkten Einfluss auf verschiedenste Nutzungsmöglichkeiten 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 in den Boden eingebracht 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 einem unbehandelten PFAS-belasteten Boden (N-1) vier verschiedene, auf N-1 basierende Bodenmischungen untersucht (R-1 bis R-4). 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 Boden 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. Die Batchversuche wurden nach der Infinite-Sink-Methode (IS) betrieben. Dabei wird in die Schüttelflasche zusätzlich zu Boden und Wasser ein Sorbens eingesetzt, das die in der Wasserphase gelösten Stoffe adsorbiert. Das Sorbens (Kornkohle) wird zu definierten Zeiten entnommen und auf PFAS-Gehalte analysiert. Die Säulen werden in Anlehnung an die DIN 19528 als gesättigte Elutionsversuche betrieben. Dabei wird die PFAS-Elution über die Zeit (und das Wasser-Feststoff-Verhältnis (WF)) gemessen. Die Lysimeter werden unter ungesättigten Bedingungen betrieben. Die PFAS-Elution wird wie in den Säulenversuchen in Sammeleluatproben erfasst. Weitere Kennwerte zu den Versuchsreihen sind in Tabelle 1 angegeben.

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 Abschätzung der Effektivität der Bodenbehandlungsmethoden.

Tabelle 1: Kennwerte der Versuchstypen auf verschiedenen Skalen.

	Batch-Versuche (Infinite Sink)	Säulenversuche	Lysimeterversuche
Durchschnittliche Masse Boden [kg]	0,1	ca. 4	ca. 180
Durchschnittliches Verhältnis Masse Wasser / Masse Boden [kg/kg]	5	ca. ¼ (Sättigung = 1)	ca. 1/6 (Sättigung ≈ 0,7)
Durchschnittliche Versuchsdauer [d]	>50	ca. 100	500
Sättigung	gesättigt	gesättigt	ungesättigt

1.1 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 IS-Versuchen mit N-1 sind die kurzkettigen Verbindungen nach 3 bis 7 Tagen (kein WF) ausgewaschen, im Säulenversuch nach $WF \approx 2 \text{ L/kg}$ (oft erste Eluatprobe), im Lysimeterversuch bis $WF \approx 1 \text{ L/kg}$ (ca 160 Tage). Die Elution von langkettigen Verbindungen wie PUnDA und PDoDA ist stark retardiert (im IS-Versuch > 100 Tage, im Säulenversuch bis $WF > 40 \text{ L/kg}$, im Lysimeter wird bis $WF \approx 4 \text{ L/kg}$ nur der initiale Anstieg der PUnDA- und PDoDA-Konzentrationen erfasst).
- 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 (z.B. im Säulenversuch über Monate und für $WF > 40 \text{ L/kg}$) 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. Dennoch wird ein langandauernder Auslaugungsprozess festgestellt, jedoch im Vergleich zum Ausgangsmaterial N-1 bei deutlich niedrigeren Raten.
- 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 kurzkettigen 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 kurzkettige PFAS weniger wirksam als für langkettige. Die eluierte PFBA-Masse der mit Aktivkohle behandelten Bö-

den (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: ≤ 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 kurzkettigen 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: $WF \approx 1 \text{ L/kg}$; Säule $> 20 \text{ L/kg}$). Aufgetragen über die Zeit (nicht über WF) zeigt sich ein ähnlicher Austrag. Dies deutet auf einen zeitabhängigen, kinetischen Prozess hin. Die Transformation von Vorläufersubstanzen (mit einer bestimmten Kinetik) kann hierbei beteiligt sein.
- 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: $< 10 \text{ ng/L}$; R-2: $< 50 \text{ ng/L}$) 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 der AOF jedoch nicht mehr angewendet werden, da die Bestimmungsgrenze nicht erreicht wird.

1.2 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.

1.3 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 bei gleichem WF höher als in den Säulenversuchen, die deutlich kürzer betrieben wurden. Es wird vermutet, dass kurzkettige Substanzen durch Biotransformation von Vorläufersubstanzen gebildet werden, wodurch dieser erhöhte Massenausstrom im Lysimeter hervorgerufen wird (siehe Kapitel 1.1).
- Die verzögerte PFBA-Elution bei R-1 und R-2 wird mit beiden Versuchstypen abgebildet. Dabei wird ein ähnlicher Austrag über die Zeit festgestellt. Daher wird vermutet, dass Biotransformationen beteiligt sind. Jedoch ist es wahrscheinlich, dass die verzögert eluierte PFBA-Masse schon zu Versuchsbeginn im Bodenmaterial vorhanden war und nicht ausschließlich im Versuch gebildet wurde. Mit den vorhandenen Daten kann diese Beobachtung jedoch nicht eindeutig interpretiert werden. 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).

1.4 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 nachstehender Tabelle 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 2: Qualitative Einschätzung der untersuchten experimentellen Methoden in Bezug auf einzelne Fragestellungen und relevante Prozesse.

	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.

1.5 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.

1.6 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 (Freundlich-Isotherme) 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).

2 Welche Fortschritte ergeben sich für die Wissenschaft und/oder Technik durch die Forschungsergebnisse?

Im Forschungsvorhaben wurden verschiedene Verfahren zur experimentellen Überprüfung von Immobilisierungsmaßnahmen für PFAS untersucht und verglichen. Im Skalenvergleich konnte die Anwendbarkeit der Einzelverfahren mit Einsatzmöglichkeiten und Limitierungen bewertet werden. Der Säulenversuch nach DIN 19528 eignet sich 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. Infinite Sink) und/oder den Einfluss von biologischer Aktivität (z. B. Lysimeter) abbilden. Für Langzeiteffekte müssen die Laborversuche über ausreichend lange Zeiträume (Säulenversuche: > 100 Tage mit WF > 40 L/kg; Lysimeter: > 2 Jahre mit WF > 2 L/kg) betrieben werden. Eine zusätzliche Erkenntnis ist hierbei, dass eine Kombination von Labortests unter verschiedenen Bedingungen zu empfehlen ist. Vielfältige Fragestellungen im Zusammenhang mit der PFAS-Immobilisierung können mit einzelnen Verfahren nicht vollständig erfasst werden. Zudem können Elutionsdaten aus verschiedenen experimentellen Methoden zur Identifikation von beteiligten Prozessen (z. B. Biotransformation) genutzt werden.

Dabei wurde gezeigt, dass abweichende Elutionsdaten aus verschiedenen Testverfahren auf Einflüsse aus unterschiedlichen Prozessen (z.B. Differenzierung zwischen konservativem und reaktivem Transport) hindeuten können. Es konnten eine Reihe von Besonderheiten (z. B. Nachlieferung aus Vorläufersubstanzen, verzögerte Elution von kurzkettigen Substanzen bei Böden mit aktivkohlebasierten Immobilisierungsprodukten, Retardation durch Adsorption an Luft-Wasser-Grenzflächen) beobachtet werden, die bei Belastungen auftreten, die von Einträgen mit Ursprung aus der Papierindustrie in Böden verursacht wurden. Diese konnten spezifischen Prozessen wie Sorptions- und Transportprozessen

der Einzelverbindungen, abiotische Transformationen, Biotransformationen durch mikrobielle Aktivität oder Interaktionen an Luft-Wasser-Grenzflächen zugeordnet werden. Damit wurden die wesentlichen Prozesse, die die Wirksamkeit von Immobilisierungen beeinflussen, identifiziert. Einige dieser Beobachtungen bedürfen weiterer Untersuchungen. Auf Grundlage der Messdaten konnte somit weiterer Forschungsbedarf herausgearbeitet werden.

In Bilanzierungen der Elutionsdaten aus verschiedenen Versuchen konnte die Wirksamkeit verschiedener Immobilisierungsmethoden bewertet werden. Durch eine Bodenbehandlung mit aktivkohlehaltigen Agentien wird die PFAS-Elution zunächst deutlich reduziert. Im weiteren Verlauf kommt es zu einer verzögerten Freisetzung von kurzkettigen Substanzen. Durch das Einmischen von Zement zur Verwertung des belasteten Bodenmaterials als Flüssigboden (R-3) wird die PFAS-Elution nur in geringem Maße reduziert. Durch den hohen pH-Wert wird die Desorption von kurzkettigen PFAS erhöht und abiotische Transformationsprozesse initiiert. Das wird in der Betonmischung (R-4) in noch höherem Maße beobachtet. So konnte bewiesen werden, dass die Verwendung von kontaminiertem Boden als Zuschlagsstoff in der Herstellung von Beton nicht sinnvoll ist.

Zur Erfassung der PFAS-Gehalte wurden umfangreiche chemische Analysen durchgeführt: die Einzelstoffanalytik im Feststoff sowie im Eluat wurde mit der Bestimmung summarischer Parameter (EOF und TOP-Assay im Feststoff, AOF und TOP-Assay im Eluat) kombiniert. Die analytischen Parameter wurden hinsichtlich ihrer Eignung zur Überprüfung von Immobilisierungsmaßnahmen bewertet. Es wurde deutlich, dass bei der Evaluierung von Immobilisierungen der Fokus auf der Bestimmung der Perfluoralkylsäuren (PFAS) mit Kettenlängen von C4-C12 liegen sollte. Der TOP-Assay konnte als wertvolles Instrument zur Bestimmung eines Bildungspotentials an PFAS aus polyfluorierten Vorläufersubstanzen bestätigt werden. Dagegen wird die Bestimmung des AOF in Eluaten wegen der vergleichsweise hohen Bestimmungsgrenze von 1 µg/L als weniger geeignet bewertet.

3 Nutzen, praktische Verwertbarkeit der Ergebnisse und Erfahrungen

Die PFAS-Elution, verändert durch verschiedene Bodenbearbeitung mit Immobilisierungsprodukten, konnte durch die Laborversuche unter verschiedenen Bedingungen detailliert beschrieben werden:

- Durch eine Bodenbehandlung mit aktivkohlehaltigen Agentien wird die PFAS-Elution kurzfristig deutlich reduziert. Die Langzeitstabilität ist jedoch nicht geklärt. Eine verzögerte Freisetzung von kurzkettigen Substanzen ist zu erwarten. Langkettige Verbindungen werden durch die Aktivkohle jedoch effektiv und für deutlich längere Zeiträume gebunden.
- Durch das Einmischen von Zement zur Verwertung des belasteten Bodenmaterials als Flüssigboden wird die PFAS-Elution nur in geringem Maße reduziert. Eine Sorptionswirkung lässt sich hier nur für langkettige Substanzen ableiten (mit einer geringeren Wirksamkeit als bei aktivkohlehaltigen Böden). Jedoch werden durch den hohen pH-Wert die PFAS-Desorption erhöht und möglicherweise abiotische Transformationsprozesse initiiert. Dies resultiert in einem erhöhten Austrag von kurzkettigen PFAS. Durch die Reduzierung der Durchlässigkeit, insbesondere auch durch zusätzliche Zugabe von Bentonit, verringert sich jedoch die Durchströmung und damit der kumulative Austrag.

- Die Verwendung von kontaminiertem Boden als Zuschlagstoff für Beton immobilisiert die darin enthaltenen PFAS für die Standdauer des Bauwerks. Im Falle eines Rückbaus und nach Recycling des Betons werden die im Beton enthaltenen PFAS auf Grund des hohen pH-Wertes freigesetzt. Dabei sind sogar höhere Freisetzungsraten (bezogen auf den Massenanteil des kontaminierten Materials) als im Ausgangsmaterial zu erwarten. In vermutlich abiotischen Transformationsprozessen werden zudem – wie beim Flüssigboden – kurz-kettige PFAS aus Vorläufersubstanzen gebildet. Die Verwendung von kontaminiertem Boden als Zuschlagstoff in der Herstellung von Beton kann als Verschiebung des Problems in die Zukunft gesehen werden.

Für die Bewertung von Immobilisierungsmaßnahmen sind Versuche unter verschiedenen Bedingungen nötig. Der Säulenversuch eignet sich 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. Für Langzeiteffekte müssen die Laborversuche über ausreichend lange Zeiträume betrieben werden.

Des Weiteren kann aus den Ergebnissen abgeleitet werden, dass bei der Untersuchung von Immobilisierungsansätzen die Einzelstoffanalytik (C4-C12) sowie der TOP-Assay anzuwenden sind. Das EOF ist überwiegend bei der Charakterisierung von unbekanntem Bodenproben wertvoll. Die Bestimmung des AOF kann das Elutionsgeschehen nur grob wiedergeben. Für eine Anwendung auf Eluate von mit Aktivkohle behandelten Böden ist die Bestimmungsgrenze von 1 µg/L zu hoch. Bei eingeschränktem analytischen Aufwand sind lange Versuche mit langen Probennahmeintervallen kurzen Versuchen mit kurzen Intervallen vorzuziehen.

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 Flächen angeht. Eine echte Langzeitprognose ist allerdings mit erheblichen Unsicherheiten verbunden, die maßgeblich durch die folgenden Punkte verursacht wird:

- Das Fehlen eines Bezugspunkts („Gesamtgehalt an organischem Fluor im Ausgangsboden“, eventuell beeinflusst durch nicht-extrahierbare Rückstände, NER) stellt ein grundsätzliches Problem dar, das entsprechende Anstrengungen bei der Entwicklung analytischer Methoden erfordern wird, aber aus heutiger Sicht sicher nicht kurzfristig beseitigt 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 müssen und dabei eine Vielzahl von Prozessen in die Beurteilung Eingang finden müssen.

Wie sich Kontaminationen mit anderen Ursachen (z. B. verursacht durch Feuerlöschschäume, 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 mehrere Größenordnungen (2 - 3 Zehnerpotenzen) 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 organischem Fluor, das in den Materialien enthalten ist. Durch die analytischen Probleme, die durch die nicht-extrahierbaren Rückstände und durch die Beschränkung auf nur ca. 30 quantifizierbare Substanzen verursacht werden, 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 aus Prinzip 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. -kombinationen, in Frage kommen. Die Anwendbarkeit der untersuchten Verfahren für einige Fragestellungen wurde qualitativ bewertet (Tabelle 2).

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. Die Versuche sollten ausreichend lange (Säulenversuche: > 100 Tage + > 40 L/kg) betrieben werden. Weitere Verfahren, die Immobilisierungen unter weiteren chemisch-physikalischen Einflüssen (Ionenstärke, pH) oder gezielt die Biotransformation (Mikrokos-

men) 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.

4 Konzept zum Ergebnis- und Forschungstransfer auch in projekt-fremde Anwendungen und Branchen

- Um eine direkte Umsetzung in die Praxis und die Akzeptanz des Verfahrens sicherzustellen, wurde das Vorhaben durch einen Begleitkreis beraten, in dem neben Vertretern der Behörden (RPKA, LUBW, UM) auch betroffene Städte und die Kiesindustrie vertreten waren.
- Betroffenen (Stakeholdern) wurde die Möglichkeit gegeben, Immobilisierungsmethoden vorzuschlagen, anhand derer die Nachweisverfahren zu entwickeln waren; diese Personen waren auch regelmäßig in der Diskussion der Ergebnisse eingebunden.
- Die Auswahl der Standorte/Modellböden fand in enger Abstimmung mit den Behörden statt.
- Die Ergebnisse wurden in regelmäßigen Treffen dem von UM/PTKA einberufenen Projektbeirat vorgestellt und verteidigt.
- Weiterhin wurden die Methoden und Ergebnisse mit Vertretern der Industrie und Herstellern von Additiven zur Fixierung von PFAS im Boden diskutiert.
- Für den Fortbildungsverbund Boden und Altlasten Baden-Württemberg wurden von Seiten des Forschungsvorhabens regelmäßig Seminare organisiert, mittels derer die Forschungsergebnisse direkt in die Anwendung des Landes Baden-Württemberg transferiert wurden.
- Vorträge, Poster und andere Veröffentlichungen sind in nachfolgender Liste dargestellt:

4.1 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

4.2 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

4.3 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., Jahreshft, 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
- Eine Präsentation der Ergebnisse in wissenschaftlichen „Peer-Review“ Papers ist, ebenso wie die Dissertation des Mitarbeiters, Herrn Thomas Bierbaum, in Bearbeitung.