

PFAS Immobilisierung mittels nachhaltiger Biokohlen in der ungesättigten Bodenzone

**M. Hubert^{1,2)}, B. Bonnet³⁾, L. Ahrens³⁾,
H. P. H. Arp^{1,2)}**

¹⁾ Norwegian University of Science and Technology (NTNU)

²⁾ Norwegian Geotechnical Institute (NGI)

³⁾ Swedish University of Agricultural Sciences (SLU)

DOI: <https://doi.org/10.3217/ej1zs-1t895>

1 Einleitung

Poly- und perfluorierte Alkylsubstanzen besser bekannt unter dem Synonym „PFAS“ sind eine große Gruppe (>10.000 Substanzen) weit verbreiteter, von Menschen hergestellter Chemikalien. PFAS sind resistent gegen chemische, biologische und physikalische Abbauprozesse und weisen ein hohes Potenzial der Bioakkumulation sowie Toxizität gegenüber Organismen und Menschen auf (Buck et al., 2011). PFAS bestehen aus Kohlenstoffketten, bei denen Wasserstoffatome ganz (perfluoriert) oder teilweise (polyfluoriert) durch Fluor ersetzt sind. In der Umwelt sind vor allem perfluorierte Perfluorcarbonsäuren (PFCA) sowie Perfluorooctansulfonsäuren (PFSA) nachgewiesen (Wee & Aris, 2023). Schätzungen zufolge gibt es in Europa mehr als 17.000 Standorte, an denen Böden und Sickerwasser erhöhte Konzentrationen an PFAS aufweisen. Hierbei stellen die kumulativen Emissionen aus den betroffenen Böden eine Bedrohung für Grundwasser- und Trinkwasserressourcen dar (Cordner et al., 2024). Außerdem muss die Lagerung bzw. die weitere Verwendung von PFAS kontaminierten Böden bei Baumaßnahmen, die in den Untergrund eingreifen bedacht werden. Immobilisierungstechnologien, die darauf abzielen, PFAS im Boden zu stabilisieren und somit das Auslaugen dieser Substanzen zu verhindern, stellen eine vielversprechende in-situ Bodensanierungsstrategie dar (Ross et al., 2018). Ein detailliertes Verständnis des PFAS-Transports in der ungesättigten Bodenzone nach Stabilisierungsverfahren fehlt jedoch bisher.

In der vorgestellten Studie wurde mittels Außenlysimeter das PFAS-Stabilisierungspotential in der ungesättigten Bodenzone von kommerziell erhältlichen Bodenverbesserungsmitteln (Sorbenten) sowie produzierten Biokohlen getestet. Die neun Lysimeter wurden mit PFAS-kontaminiertem Boden

befüllt und für ein Jahr an der SLU in Uppsala, Schweden, eingesetzt. Zwei Lysimeter blieben unbehandelt, während zwei Lysimeter mit kommerziell erhältlichen Sorbenten (Pulveraktivkohle [Filtersorb® 400], RemBind®) behandelt wurden. Die verbleibenden vier Lysimeter wurden mit zwei verschiedenen Biokohlen in zwei unterschiedlichen Konzentrationen stabilisiert, wobei eine der getesteten Biokohlen aus nicht-inprägnierten Holzabfällen sowie die zweite aus anaerob stabilisierten Klärschlamm pyrolysiert wurde. Sickerwasserproben wurden wöchentlich, wenn verfügbar, gesammelt. Alle Wasserproben wurden auf 29 verschiedene PFAS analysiert. Im vorliegenden Bericht liegt der Fokus auf dem wohl bekanntesten Vertreter der Stoffgruppe, die Perfluorooctansulfonsäure oder abgekürzt auch PFOS genannt. Ein entwickeltes 1D-Box-Modell, basierend auf einem exponentiellen Abbau, wurde mittels der einjährigen Datenreihe kalibriert. Im Weiteren wurde das Modell genutzt, um die Retention an der Luft-Wasser-Grenzfläche zu quantifizieren. Modellergebnisse der PFAS-Sickerwasserkonzentrationen über den Zeitraum von 100 Jahren wurden mit gängigen Grenzwerten verglichen. Die hier herangezogenen Ergebnisse sind folgender Studie entnommen: <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.5070890>

2 Methodik

2.1 Eingesetzte Sorbenten / Boden

In der vorliegenden Studie wurden vier verschiedene Sorbenten getestet, darunter zwei kommerziell erhältliche Aktivkohleprodukte: eine pulverisierte Version von Filtrasorb®400 (Calgon Carbon, USA) (im Folgenden als PAC bezeichnet) und RemBind®100 (Rembind, Australien) (im Folgenden als RemBind® (RB) bezeichnet). Zusätzlich wurden zwei eigens produzierte Biokohlen eingesetzt. Ausgangsmaterialien waren hierbei zum einen verschiedene, nicht-imprägnierte Holzabfälle (im Folgenden als BC-WT bezeichnet) und zum anderen anaerob stabilisierter Klärschlamm (im Folgenden als BC-SL bezeichnet). Die Pyrolyse erfolgte hierbei für beide Ausgangsstoffe bei 800°C. Die PFAS-Stabilisierungswirksamkeit aller Sorbenten in kontaminierten Böden (Verringerung des Auswaschpotentials) wurde hierbei bereits im Labormaßstab gezeigt (Hale et al., 2017; Krahn et al., 2023)

Der in dieser Lysimeterstudie verwendete Boden war Sand mit einem Feinkornanteil (<0,063 mm) von etwa 10% und einem geringen organischen Anteil (ca. 1%). Er wurde von einem abgelegenen, landwirtschaftlich genutzten Feld etwa 17 km südlich von Uppsala, Schweden, entnommen. Da der ursprüngliche Boden nicht mit PFAS belastet war, wurde er gezielt mit 18 verschiedenen PFAS, sowie einem wasserfilmbildenden Schaummittel (AFFF), welches verschiedenste PFAS enthält, versetzt. Die eingesetzten PFAS unterschieden sich in ihrer Struktur und umfassten unter anderem kurz- und

langkettige Perfluorcarbonsäuren (PFCA) sowie Perfluorooctansulfonsäuren (PFSA). Die nachfolgend dargestellten Ergebnisse konzentrieren sich insbesondere auf die Perfluorooctansulfonsäure (PFOS), einen langkettigen Vertreter der PFSA-Gruppe. Zudem wird zur Beurteilung der Auswirkungen der Kettenlänge auf das Sorptionsverhalten auch die Gruppe der kurzkettigen PFSA betrachtet.

2.2 Aufbau und Ablauf des Lysimeter-Versuchs

In der vorliegenden Studie wurden Lysimeter verwendet, die jeweils aus einem 1,20 m langen PVC-Rohr mit einem Durchmesser von 30 cm bestanden. Die Säulen wurden mit dem ausgewählten, mit PFAS versetzten Boden sowie, den zu testenden eingemischten Sorbenten befüllt, sodass eine 1 m lange Bodensäule entstand. Um den Verlust von Feinmaterial zu verhindern, wurde am Boden jeder Säule ein 10 cm dicker, zweischichtiger Kiesfilter (Körnung: 1–3 mm und 0,5–2 mm) eingebaut.

Tab. 1: Zusammenfassung der genutzten Lysimetern

Lysimeter Akronym	Sorbent	Sorbent- konzentration	Beschreibung
L-S1	-	-	Nicht stabilisiert
L-S2	-	-	Nicht stabilisiert
L-BC-WT 1%	Biokohle aus Holzabfall-	1%	Mischung aus verschiedenen nicht imprägnierten Holzabfällen
L-BC-WT 4%	Biokohle aus Holzabfall	4%	
L-BC-SL 1%	Biokohle aus Klärschlamm	1%	
L-BC-SL 4%	Biokohle aus Klärschlamm	4%	
L-PAC 1%	Pulver Aktivkohle (Filtrisorb400®)	1%	
L-RB 1%	RemBind®	1%	Mischung aus Metaloxiden, Tonmineraline und Aktivkohle

Die Sorbenten wurden, in den mit sorbenten stabilisierten Lysimetern, schrittweise mit einem Betonmischer (Wheelman II Poly-Trommel-Betonmischer) gleichmäßig in den Boden eingearbeitet. Jedes Lysimeter wurde anschließend schichtweise mit jeweils 6 kg Boden befüllt. Nach jeder Schicht erfolgte eine Verdichtung mit einem 2,5 kg schweren Kolben aus einer Fallhöhe von 70 cm.

Vor dem Einfüllen der nächsten Bodenschicht wurde die Oberfläche angeraut, um eine bessere Verzahnung und Verbindung der Schichten zu gewährleisten. Dieser Vorgang wurde wiederholt, bis die gesamte Bodensäule vollständig gefüllt war. Die angestrebte Schüttdichte betrug 1.600 kg/m^3 und entsprach der in-situ-Schüttdichte vor der Entnahme des Bodens. Die genutzten Lysimeter mit den jeweils durchgeführten Bodenbehandlungen sind hierbei in Tab.1 zusammengefasst.

Ausgewählte Sickerwasserporben wurden mittels Flüssigchromatographie (LC) gekoppelt mit Massenspektrometrie (MS) auf PFAS hin untersucht. Bei der Probenauswahl wurden sowohl Phasen mit hoher als auch niedriger Infiltration (Niederschlag) berücksichtigt.

2.3 Meteorologische Daten

In unmittelbarer Nähe der Lysimeterstation befindet sich die Klimastation Ultuna (Lantmet Nr. 20000). Für den Zeitraum von November 2021 bis Oktober 2022 wurden die gemittelten täglichen Lufttemperaturen sowie die täglichen Niederschlagsmengen der Station für die PFAS-Transportmodellierung herangezogen. Da keine Messdaten zur potenziellen Verdunstung vorlagen, wurde diese anhand der Penman-Monteith-Kombinationsgleichung (J. Šimůnek, 2009), basierend auf weiteren Messgrößen der Klimastation berechnet. Schneemessungen erfolgten manuell im Umkreis der Station.

2.4 1D-Boxmodell

Das in der vorliegenden Studie angewandte 1D-Modell ist ein geochemisches Boxmodell erster Ordnung, das die ungesättigte Bodenzone entlang des vertikalen Profils der Bodensäule abbildet. Ein ähnlicher Modellansatz zur Beschreibung des PFAS-Auswaschungspotenzials aus der gesättigten Bodenzone wurde bereits in früheren Studien genutzt (Hale et al., 2017; Sørmo et al., 2024). In dieser Studie wurde der bestehende Modellansatz weiterentwickelt, um die Transportbedingungen in der ungesättigten Bodenzone zu berücksichtigen, insbesondere die PFAS-Sorptionsprozesse an der Luft-Wasser-Grenzfläche (Guo et al., 2020).

Grundsätzlich kann die Auswaschung von PFAS aus dem Boden durch eine exponentielle Funktion erster Ordnung beschrieben werden:

$$\frac{M_{PFAS}}{dt} = k_{sorb,unsat} \times M_{PFAS} \quad (1)$$

Der Parameter $k_{sorb,unsat}$ beschreibt den PFAS-Transport in der ungesättigten Zone basierend auf dem advektiven Transport ($k_{unsat} [1/T]$) sowie der PFAS-Retention ($R_{PFAS} [-]$):

$$k_{sorb,unsat}(t) = \frac{k_{unsat}(t)}{R_{PFAS}(t)} \quad (2)$$

Der advective Transport in der ungesättigten Bodenzone ist unter anderem eine Funktion der Wassersättigung und nicht-linear. Zur Vereinfachung wird $k_{unsat}(t)$ durch die mittlere Geschwindigkeit des Perkulationswassers (v_{uns}) [LT-1] und die Länge der Bodensäule (z [L], ohne Kiesfilter) definiert:

$$k_{unsat}(t) = \frac{v_{uns}(t)}{z} \quad (3)$$

Die mittlere Geschwindigkeit (v_{uns}) des infiltrierten Wassers in der ungesättigten Bodenzone ergibt sich aus der täglich infiltrierten Niederschlagsmenge (R_{inf} [L/T]) und der effektiven Porosität (n_{eff}), die mittels eines Salz-Markierungsversuchs bestimmt wurde:

$$v_{unsat}(t) = \frac{R_{inf}(t)}{n_{eff}} \quad (4)$$

Die Auswirkungen von Schneefall, Schneeakkumulation und Schneeschmelze wurden im Modell anhand des Ansatzes von Larsbo & Jarvis (2003) berücksichtigt.

PFAS werden im Boden durch Sorption an Bodenkörnern oder an der Luft-Wasser-Grenzfläche zurückgehalten werden. Im Modell wird dies durch den Retentionsfaktor (R_{PFAS} [-]) wie folgt beschrieben (Guo et al., 2020):

$$R_{PFAS}(t) = 1 + \frac{K_{d,PFAS} \times \rho_{bulk}}{\theta(t)} + \frac{K_{ai,PFAS} \times A_{AWI}(t)}{\theta(t)} \quad (5)$$

Die Verteilung der PFAS zwischen Porenwasser und den sorbierten Phasen wird durch die Verteilungskoeffizienten $K_{d,PFAS}$ [L/kg] (für Sorption am Bodenkorn multipliziert mit der Schüttdichte) und $K_{ai,PFAS}$ (für Sorption an der Luft-Wasser-Grenzfläche) definiert. Beide Terme werden durch den Wassergehalt ($\theta(t)$) des Bodens normalisiert, sodass nur der wassergefüllte Porenraum für Sorptionsprozesse berücksichtigt wird.

Die Größe der Luft-Wasser-Grenzfläche (A_{AWI}) wurde anhand des linearen Ansatzes nach (Brusseau, 2023) (AQITT - aqueous interfacial tracer tests) berechnet. Sie wird durch die folgende Gleichung definiert:

$$A_{AWI}(t) = (-2.85 \times S_w(t) + 3.6) \times ((1 - S_w(t)) \times 3.9 \times d_{50}^{-1.2}) \quad (6)$$

Die Eingangsparameter sind der mittlere Korndurchmesser (d_{50}) sowie die durchschnittliche Wassersättigung ($S_w(t)$). Die Wassersättigung der Bodensäule wurde aus der berechneten Infiltrationsmenge (R_{inf}) und der gemessenen Sickerwassermenge ermittelt.

Das Modell wurde anhand der gemessenen PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser sowie des daraus abgeleiteten PFAS-Massenverlusts kalibriert. Hierzu wurden die Verteilungskoeffizienten $K_{d,PFAS}$ und $K_{ai,PFAS}$ angepasst. Zur Validierung wurden die ermittelten Werte mit Literaturdaten sowie mit

Ergebnissen von Batch-Versuchen zum Wasser-Boden-Verteilungskoeffizienten verglichen.

3 Ergebnisse

3.1 Bodenparameter und Sickerwassermengen

Für alle Bodensäulen betrug die durchschnittliche Trockenrohdichte nach Befüllung und Verdichtung $1.390 \pm 51 \text{ kg/m}^3$ ($n = 9$), was auf konsistente und vergleichbare geotechnische Bedingungen schließen lässt. Im Durchschnitt wurde jedes Lysimeter mit $118 \pm 0,3 \text{ kg}$ Boden (ohne Schotterfilter) befüllt.

Die durchschnittliche Trockenrohdichte für die unbehandelten Bodensäulen lag bei $1.416,2 \pm 7,6 \text{ kg/m}^3$ mit einer durchschnittlichen Porosität von $46,7 \pm 0,3\%$. Die Zugabe von Biokohle führte zu einer Zunahme der Porosität und einer Abnahme der Trockenrohdichte. Die höchste Porosität ($50,7\%$) und die niedrigste Trockenrohdichte (1.311 kg/m^3) wurden für das Lysimeter ermittelt, das mit 4% Biokohle, hergestellt aus Holzabfall (BC-WT), behandelt wurde. Der genutzte Boden wies vor dem Experiment einen durchschnittlichen Wassergehalt von $13,6\%$ auf.

Das über alle Lysimeter gemittelte Sickerwasservolumen betrug $24,9 \pm 3,2 \text{ L}$, was einem durchschnittlich ausgetauschten Porenvolumen von $0,88 \pm 0,16$ entspricht. Die Beimischung der verschiedenen Sorbenten führte zu einer Verzögerung des Sickerwasserabflusses, was auf die erhöhte Feldkapazität und Porosität nach der Behandlung mit feinporigen Sorbenten zurückzuführen ist (Novak et al., 2009).

Für jedes Lysimeter wurde auf Basis des gemessenen Niederschlags, der berechneten Verdunstung und des Sickerwasservolumens eine Wasserbilanz erstellt. Der Fehler in der Bilanz war mit Werten zwischen $-13,3\%$ und $18,8\%$ relativ gering und ist größtenteils auf die Beimischung der trockenen Biokohle sowie Unsicherheiten in der Verdunstungsberechnung zurückzuführen.

Nach Abschluss des Experiments wurde der Wassergehalt in 20-cm-Sektionen bestimmt. Dabei zeigte sich, dass der Wassergehalt mit zunehmender Tiefe anstieg. Im oberen Horizont (0 bis 20 cm) lag der Wassergehalt bei $8,4 \pm 0,6\%$ und am tiefsten Horizont (80 bis 100 cm) bei $17,5 \pm 0,6\%$. Diese Zunahme des Wassergehalts ist auf den experimentellen Aufbau der Bodensäulen zurückzuführen. Damit die Bodensäule entwässern kann, muss zunächst das Matrixpotenzial des Bodens überwunden werden. Daher bildet sich am unteren Ende der Säule eine gesättigte Bodenzone aus, bevor eine Drainage des Porenwassers einsetzt (Lewis & Sjöstrom, 2010).

3.2 PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser

Abb. 1 zeigt die gemessenen Konzentrationen von PFOS sowie kurzkettiger PFCA (fluorinierte Kettenlänge $\leq C6$) im Sickerwasser in Abhängigkeit des ausgetauschten Porenvolumens. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass alle untersuchten Sorbenten sowohl die PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser signifikant reduzierten als auch den Durchbruch der Stoffe verzögerten.

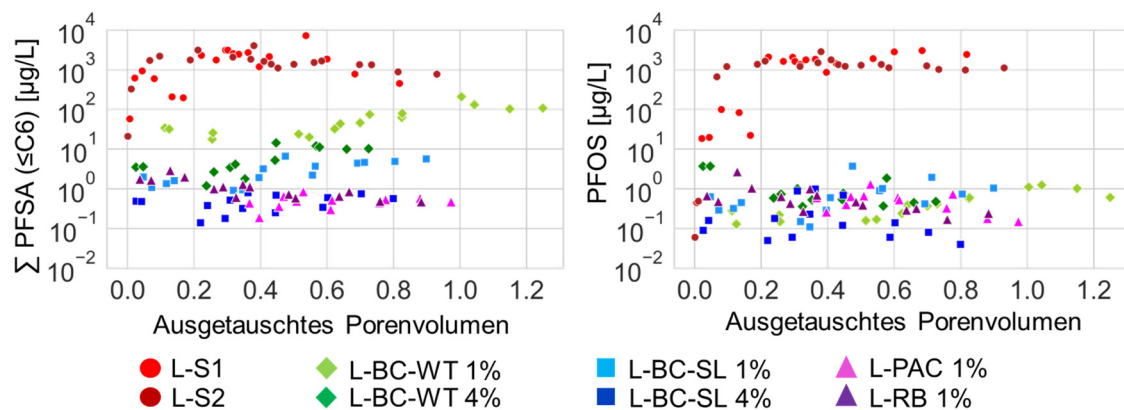


Abb. 1: Sickerwasserkonzentrationen von ausgewählten PFAS über den experimentellen Versuchszeitraum

Die PFOS-Konzentrationen wurden in allen Lysimetern mit Sorbenten um mehr als 99% gesenkt. Bei den kurzkettigen PFAS erwiesen sich insbesondere die beiden kommerziellen Sorbenten als äußerst effektiv in der Konzentrationsreduktion (>99%). Vergleichbare Ergebnisse wurden nur mit 4% der aus Klärschlamm gewonnenen Biokohle (L-BC-SL 4%) erzielt. Die geringste Reduktion der kurzkettigen PFCA wurde bei der Biokohle aus Holzabfällen (L-BC-WT 1% bzw. L-BC-WT 4%) beobachtet. Zudem fiel die Verringerung der Konzentrationen kurzkettiger PFAS insgesamt geringer aus als die von PFOS. Dies deutet darauf hin, dass der Hauptmechanismus der Sorption von PFAS an den in dieser Studie verwendeten kohlenstoffbasierten Sorbenten überwiegend hydrophober Natur ist. Diese Beobachtung steht im Einklang mit früheren Studien zum Sorptionsverhalten von PFAS an verschiedenen Sorbenten (McCleaf et al., 2017).

3.3 Modellkalibrierung

Das entwickelte Modell wurde anhand der gemessenen PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser bzw. der ausgewaschenen Menge des jeweiligen PFAS kalibriert. Abb. 2 zeigt den modellierten Verlauf (blau) sowie den gemessenen Verlauf der verbleibenden PFOS-Masse in der Lysimetersäule für einen der nicht stabilisierten Lysimeter (L-S2).

Zu Beginn des Experiments sagte das Modell eine höhere Auswaschungsrate voraus als in der Messreihe beobachtet wurde. Dies wurde auf Nicht-Gleichgewichtsbedingungen im Sickerverhalten sowie auf verzögerte Desorption- und Sorptionsprozesse in den realen Lysimeter zurückgeführt. Um beide Effekte zu berücksichtigen, wurde ein Nicht-Gleichgewichts- Q_d -Wert (anstatt K_d) eingeführt, der signifikant höher war als die angepassten K_d -Werte zu späteren Zeitpunkten (p-Wert <0,05).

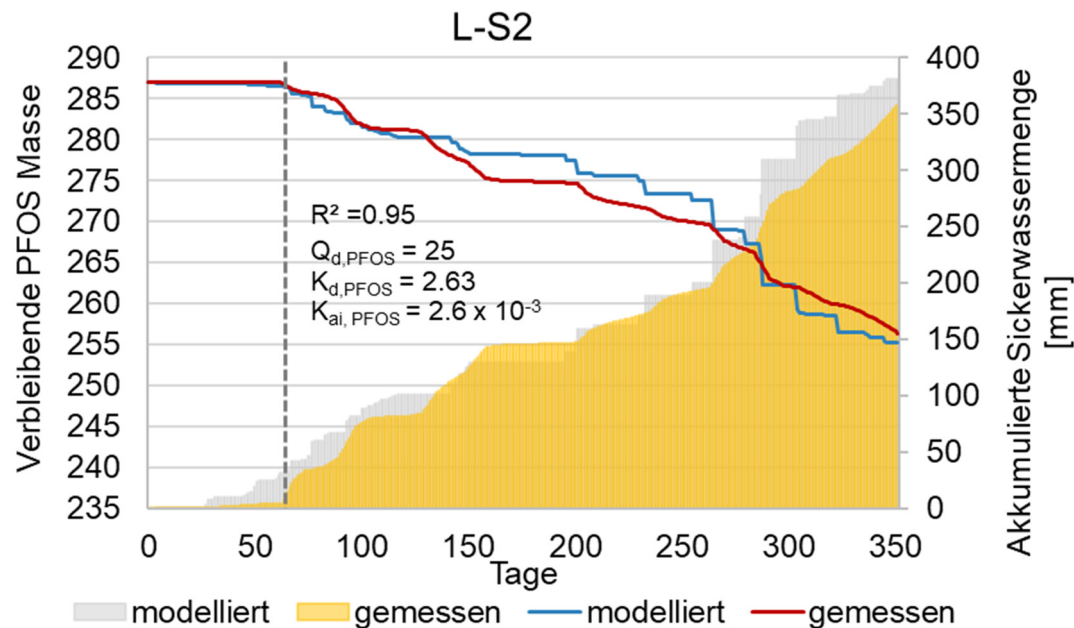


Abb. 2: Gemessene (rot) und modellierte (blau) verbleibend Masse an PFOS in der Bodensäule sowie modellierte (grau) und gemessene (gelb) akkumulierte Sickerwassermenge

Alle Lysimeter (mit Ausnahme von L-RB1% - hier war die Abweichung höher bedingt durch analytische Unsicherheiten) wiesen für alle PFAS eine durchschnittliche Abweichung zwischen modellierten sowie gemessenen Werten von unter 10% auf. Unter Berücksichtigung dieses niedrigen Fehlers sowie der hohen R^2 -Werte (0.51 bis 0.99, Mittelwert: 0.94 ± 0.08) kann das in der vorliegenden Studie entwickelte Modell genutzt werden, um das beobachtete Auswaschverhalten zu simulieren.

Der Retentionsfaktor (R_{PFAS}) wird stark vom Bodenwassergehalt sowie der Ausdehnung der Luft-Wasser-Grenzfläche beeinflusst. Über die gesamte Versuchsdauer schwankte die Wassersättigung des Bodens – und damit die Größe der Luft-Wasser-Grenzfläche – in Abhängigkeit von der Infiltrationsmenge. Dies führte zu erheblichen Variationen in der modellierten PFAS-Retention, insbesondere in den Sommermonaten bei starken Niederschlagsereignissen. Während dieser Phasen mit hoher Wasserinfiltration war die modellierte Retention am geringsten. Im Gegensatz dazu nahm die Wassermenge in den Bodensäulen am Ende des Frühjahrs mit minimalem Niederschlag ab, was zu

den höchsten modellierten PFAS-Retentions führte. Beispielsweise sank die Retention von PFOS in den unbehandelten Lysimetern zwischen Ende Mai (geringe Infiltration) und Ende August (Starkregen mit erhöhter Infiltration) um ca. 50%. In den nicht behandelten Lysimetern lag der berechnete Anteil der sorbierten PFOS-Masse an der Luft-Wasser-Grenzfläche in Abhängigkeit der Niederschlagsereignisse zwischen 11% und 20%. Dieser Effekt war für die behandelten (stabilisierten) Lysimeter weniger stark ausgeprägt. Dies liegt voraussichtlich an den höheren Gesamt- K_d -Werten, was darauf hindeutet, dass die Sorption an Biokohle/Sorbenten nach der Behandlung eine größere Rolle spielt als die Sorption an der Luft-Wasser-Grenzfläche. Dies legt zudem nahe, dass verstärkte Sorptionseffekte durch die erhöhte Porosität und Feldkapazität nach der Bodenstabilisierung, die potenziell die Luft-Wasser-Grenzfläche vergrößert, vernachlässigbar sind. Aufgrund der geringeren Bedeutung der Sorption an der Luft-Wasser-Grenzfläche in den behandelten Lysimetern sind saisonale Schwankungen im Wassergehalt – und die daraus resultierenden Freisetzungseignisse mit hohen PFAS-Flüssen durch den Zusammenbruch der Luft-Wasser-Grenzfläche (Brusseau, 2018; Brusseau & Guo, 2022) – nach einer Bodenbehandlung mit Sorbenten wahrscheinlich weniger stark ausgeprägt.

3.4 Simulation der langzeitlichen Sickerwasserkonzentration

Um die langfristige Effizienz der eingesetzten Sorbenten zu demonstrieren, wurde das entwickelte 1D-Box-Modell verwendet, um die verbleibende PFAS-Masse [%] im Boden und die damit verbundenen Sickerwasserkonzentrationen [$\mu\text{g/L}$] über einen Zeitraum von 100 Jahren zu simulieren (Abb. 3). Die nicht behandelten Lysimeter dienen hierbei als Status quo, falls keine Stabilisierung des Bodens erfolgt.

In den nicht behandelten Lysimetern zeigen die Simulationsergebnisse, dass weniger als 3,7 % der ursprünglichen PFOS-Masse nach 20 Jahren im Boden verbleibt. Dies weist auf eine hohe Mobilität der Stoffe hin und unterstreicht das erhebliche Ausbreitungsrisiko in der Umwelt (Houtz et al., 2013; Ruyle et al., 2023). Zudem lagen die entsprechenden PFOS-Sickerwasserkonzentrationen nach 20 Jahren weiterhin bei über 20 $\mu\text{g/L}$. Im Vergleich zu PFOS wurden die kurzkettingen PFSA noch schneller aus der unbehandelten Bodensäule ausgespült.

Die Modellierung der behandelten Lysimeter zeigte, dass alle in dieser Studie genutzten Sorbenten insbesondere PFOS über den simulierten Zeitraum von 100 Jahren hinweg effektiv im Boden stabilisierten (Abb. 3). Nach 100 Jahren reichte die insgesamt ausgewaschene PFOS-Masse von 3,1% (L-BC-WT 4 %) bis <1% für L-BC-SL 4 %. Die durchschnittlichen Sickerwasserkonzentrationen von PFOS

in den effektiveren Klärschlamm-Biokohle-Produkten lagen zwischen $0,88 \pm 0,03 \mu\text{g/L}$ (1 %) und $0,24 \pm 0,0002 \mu\text{g/L}$ (4 %).

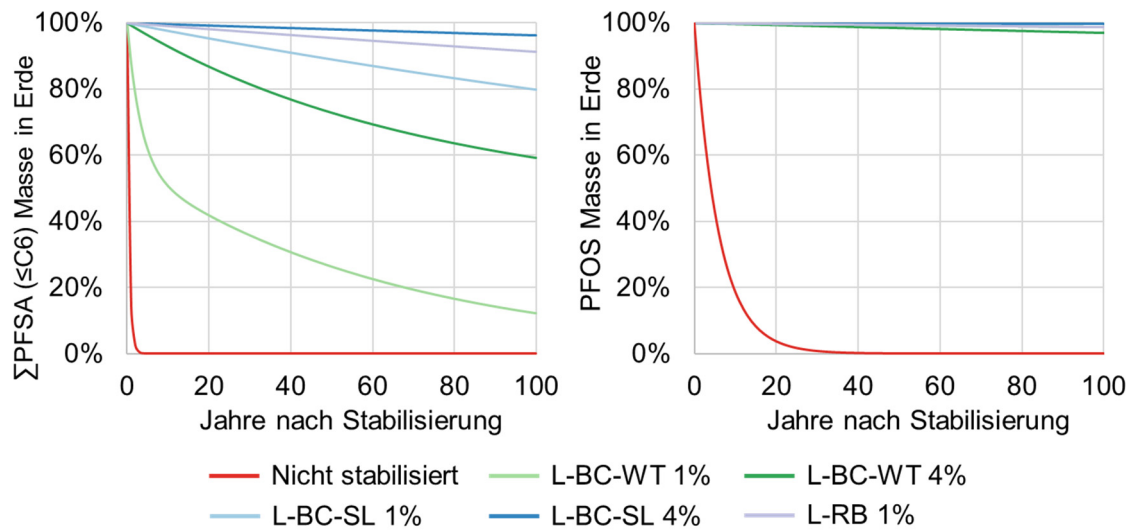


Abb. 3: Verbleibende Masse an ausgewählten PFAS in der Bodensäule für die verschiedenen Lysimeter simuliert über 100 Jahre

Obwohl die Stabilisierung mittels der eingesetzten Sorbenten zu stark verringerten PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser führte, werden zukünftige Umweltauflagen nicht eingehalten. Augenmerk sollte hierbei vor allem auf die vorgeschlagenen Änderungen an der Wasserrahmen- und Grundwasserrichtlinie der Europäischen Union gelegt werden. In dieser werden Grundwassergütekriterien für die Summe von 24 PFAS von $4,4 \text{ ng/L}$ ($=0,0044 \mu\text{g/L}$) (European Commission - COM/2022/540 Final, 2022) vorgeschlagen.

Auf Grundlage der gemessenen und simulierten Ergebnisse dieser Studie ergibt sich, dass die geltenden Grenzwerte auch noch mehrere Jahrzehnte nach der Behandlung deutlich überschritten werden. Für eine erfolgreiche PFAS-Stabilisierung in stark kontaminierten Böden, wie sie hier simuliert wurden, könnte eine Reduzierung der anfänglichen PFAS-Masse vor der Behandlung in Betracht gezogen werden – insbesondere mit Fokus auf kurzkettige PFAS –, abhängig von den regulatorischen Anforderungen, die erfüllt werden müssen. Beispielsweise konnte für das Verfahren der Bodenwäsche gezeigt werden, dass mehr als 90% der gesamten PFAS, einschließlich der kurzkettigen PFAS, entfernt werden können (Grimison et al., 2023). Diese Methode könnte daher vor der Bodenstabilisierung mittels Sorbenten durchgeführt werden, um Grundwasser- und Trinkwasserressourcen langfristig besser zu schützen.

3.5 Schlussfolgerung

Die vorliegende Studie ist die Erste, welche die Wirksamkeit von aus Abfällen gewonnener Biokohle zur Stabilisierung stark mit PFAS kontaminierter Böden in einem einjährigen Lysimeter-Feldversuch demonstriert. Alle in dieser Studie

untersuchten Sorbenten reduzierten das Auswaschpotenzial von PFOS signifikant. Besonders die aus anaerob stabilisiertem Klärschlamm hergestellte Biokohle erzielte in höheren Konzentrationen vergleichbare Ergebnisse wie kommerzielle Sorbenten.

Die PFAS-Konzentrationen im gesammelten Sickerwasser variierten saisonal in Abhängigkeit der herrschenden klimatischen Bedingungen. Das entwickelte 1D-Box-Modell konnte die in dieser Studie beobachteten PFAS-Auswaschungsmuster sehr Gut abbilden. Die Simulationsergebnisse zeigen, dass ein erhöhter Wassergehalt in der Bodensäule und die daraus resultierende geringere Retention an der Luft-Wasser-Grenzfläche, insbesondere für langkettige PFAS, wie es PFOS darstellt, zu erhöhten Auswaschungsraten beitragen kann. Die Ergebnisse der durchgeführten Studie zeigen, dass dieser Effekt in den behandelten Lysimetern vernachlässigbar wird. Über den simulierten Zeitraum von 100 Jahren reduzierten vor allem die beiden kommerziellen Aktivkohle Produkte und die aus Klärschlamm gewonnene Biokohle die PFAS-Auswaschung erheblich. Diese Ergebnisse unterstreichen das Potenzial der Biokohle-Stabilisierung als zentrale Komponente von Sanierungsstrategien für kontaminierte Standorte. Das entwickelte Box-Modell sollte hierbei zur Planung zukünftiger Stabilisierungsverfahren bei PFAS-Schadensfällen in der ungesättigten Bodenzone herangezogen werden.

4 Projektfinanzierung und Unterstützung

Dieses Projekt wurde durch das Forschungs- und Innovationsprogramm Horizon 2020 der Europäischen Union im Rahmen des Marie-Sklodowska-Curie-Stipendiums unter der Fördervereinbarung Nr. 860665 (PERFORCE3 Innovative Training Network) sowie der Fördervereinbarung Nr. 101036756 (ZeroPM) finanziert. H.P.H.A. dankt für die Kofinanzierung durch den Forschungsrat Norwegens im Rahmen des gemeinsamen Industrie-Nachhaltigkeitsprojekts (BIA-X) „Valorization of Organic Waste“ (VOW) (NFR 299070) sowie des Miljøforsk-Projekts SLUDGEFFECT (NFR 302371). Die PFAS-Analysen wurden im Forschungslabor für organische Umweltchemie und Ökotoxikologie (OMK) an der SLU in Uppsala, Schweden, durchgeführt.

5 Literatur

Brusseau, M. L., 2018. Assessing the potential contributions of additional retention processes to PFAS retardation in the subsurface. *Science of The Total Environment*, 613–614, 176–185.
<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2017.09.065>

- Brusseau, M. L., 2023. Determining air-water interfacial areas for the retention and transport of PFAS and other interfacially active solutes in unsaturated porous media. *Science of The Total Environment*, 884, 163730. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163730>
- Brusseau, M. L., Guo, B., 2022. PFAS concentrations in soil versus soil porewater: Mass distributions and the impact of adsorption at air-water interfaces. *Chemosphere*, 302, 134938. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134938>
- Buck, R. C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J. M., Cousins, I. T., De Voogt, P., Jensen, A. A., Kannan, K., Mabury, S. A., Pj Van Leeuwenkk, S., 2011. Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Environment: Terminology, Classification, and Origins. *Integr Environ Assess Manag*, 7, 513–541. <https://doi.org/10.1002/ieam.258>
- Cordner, A., Brown, P., Cousins, I. T., Scheringer, M., Martinon, L., Dagorn, G., Aubert, R., Hosea, L., Salvidge, R., Felke, C., Tausche, N., Drepper, D., Liva, G., Tudela, A., Delgado, A., Salvatore, D., Pilz, S., & Horel, S., 2024. PFAS Contamination in Europe: Generating Knowledge and Mapping Known and Likely Contamination with “Expert-Reviewed” Journalism. *Environmental Science & Technology*, 58(15), 6616–6627. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c09746>
- European Commission - COM/2022/540 Final, 2022.
- Grimison, C., Knight, E. R., Nguyen, T. M. H., Nagle, N., Kabiri, S., Bräunig, J., Navarro, D. A., Kookana, R. S., Higgins, C. P., McLaughlin, M. J., Mueller, J. F., 2023. The efficacy of soil washing for the remediation of per- and poly-fluoroalkyl substances (PFASs) in the field. *Journal of Hazardous Materials*, 445, 130441. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130441>
- Guo, B., Zeng, J., & Brusseau, M. L., 2020. A Mathematical Model for the Release, Transport, and Retention of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in the Vadose Zone. *Water Resources Research*, 56(2). <https://doi.org/10.1029/2019WR026667>
- Hale, S. E., Arp, H. P. H., Slinde, G. A., Wade, E. J., Bjørseth, K., Breedveld, G. D., Straith, B. F., Moe, K. G., Jartun, M., & 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*, 171, 9–18. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2016.12.057>

- Houtz, E. F., Higgins, C. P., Field, J. A., & Sedlak, D. L., 2013. *Persistence of Perfluoroalkyl Acid Precursors in AFFF-Impacted Groundwater and Soil*. <https://doi.org/10.1021/es4018877>
- Krahn, K. M., Cornelissen, G., Castro, G., Arp, H. P. H., Asimakopoulos, A. G., Wolf, R., Holmstad, R., Zimmerman, A. R., & Sørmo, E., 2023. Sewage sludge biochars as effective PFAS-sorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 445, 130449. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130449>
- Larsbo, M., Jarvis, N., 2003. MACRO 5.0. A model of water flow and solute transport in macroporous soil. Technical description.
- Lewis, J., & Sjöström, J., 2010. Optimizing the experimental design of soil columns in saturated and unsaturated transport experiments. *Journal of Contaminant Hydrology*, 115(1–4), 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2010.04.001>
- McCleaf, P., Englund, S., Östlund, A., Lindegren, K., Wiberg, K., & Ahrens, L., 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*, 120, 77–87. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.057>
- Novak, J. M., Lima, I., Xing, B., Gaskin, J. W., Steiner, C., Das, K. C., Ahmedna, M., Rehrah, D., Watts, D. W., Busscher, W., Schomberg, H., 2009. Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. *Annals Of Environmental Science*, 3, 195–206.
- Ross, I., McDonough, J., Miles, J., Storch, P., Thelakkat Kochunarayanan, P., Kalve, E., Hurst, J., S. Dasgupta, S., Burdick, J., 2018. A review of emerging technologies for remediation of PFASs. *Remediation Journal*, 28(2), 101–126. <https://doi.org/10.1002/rem.21553>
- Ruyle, B. J., Thackray, C. P., Butt, C. M., LeBlanc, D. R., Tokranov, A. K., Vecitis, C. D., & Sunderland, E. M., 2023. Centurial Persistence of Forever Chemicals at Military Fire Training Sites. *Environmental Science & Technology*, 57(21), 8096–8106. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c00675>
- Šimůnek, J., Saito, H. Sakai, M. van Genuchten, M. Th., 2009. The Hydrus-1D Software Package for Simulating the One-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media, Version 4.08.

- Sørmo, E., Lade, C. B. M., Zhang, J., Asimakopoulos, A. G., Åsli, G. W., Hubert, M., Goranov, A. I., Arp, H. P. H., Cornelissen, G., 2024. Stabilization of PFAS-contaminated soil with sewage sludge- and wood-based biochar sorbents. *Science of The Total Environment*, 922, 170971. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.170971>
- Wee, S. Y., Aris, A. Z., 2023. Environmental impacts, exposure pathways, and health effects of PFOA and PFOS. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 267, 115663. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2023.115663>