

TEXTE

137/2020

Sanierungsmanagement für lokale und flächenhafte PFAS- Kontaminationen

Anhang E: Forschungsbedarf

TEXTE 137/2020

Umweltforschungsplan des
Bundesministeriums für Umwelt,
Naturschutz und nukleare Sicherheit

Forschungskennzahl 3717 76 231 0
FB000332/ANH,E

Sanierungsmanagement für lokale und flächenhafte PFAS-Kontaminationen

Anhang E: Forschungsbedarf

von

Dr. Thomas Held, Dr. Michael Reinhard
Arcadis Germany GmbH, Darmstadt

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber:

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
buergerservice@uba.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt

Durchführung der Studie:

Arcadis Germany GmbH
Europaplatz 3
64293 Darmstadt

Abschlussdatum:

November 2019

Redaktion:

Fachgebiet II 2.6 Maßnahmen des Bodenschutzes
Jörg Frauenstein

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Juli 2020

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Rechtliche Fragen	3
3	Technische Fragen	4
3.1	Chemische Analytik und Dimensionsermittlung.....	4
3.2	Hintergrundkonzentrationen.....	5
3.3	Transporteigenschaften und natürliche Senken.....	5
3.3.1	Übersicht	5
3.3.2	Transportverhalten	5
3.3.3	Verteilung in unterschiedliche Kompartimente.....	6
3.3.4	Prognosemodelle	6
3.3.5	Precursortransformation.....	7
3.3.6	Aufnahme in Nutzpflanzen.....	7
3.4	Erkundungsverfahren	7
3.4.1	Elutionsverfahren.....	7
3.4.2	Frachtbestimmung	7
4	Sanierungsverfahren.....	8
4.1	Übersicht.....	8
4.2	<i>In-situ</i> -Verfahren.....	8
4.3	<i>Ex-situ</i> -Verfahren	9
4.3.1	Übericht.....	9
4.3.2	Behandlung konzentrierter PFAS-Abfallströme	9
4.3.3	Aktivkohlen.....	10
4.3.4	Ionentauscherharze	11
4.3.5	Membranfiltration.....	11
4.3.6	Oxidative und reduktive Verfahren.....	11
4.3.7	Bodenwäsche	11
4.4	Immobilisierungsverfahren.....	12
4.5	Vergleich von Behandlungsverfahren.....	13
5	Nutzung kontaminierter Standorte	13
6	Quellenverzeichnis.....	14

1 Einleitung

Bei der Bearbeitung der Arbeitshilfe, aber auch in den beiden parallel dazu durchgeführten Fachgesprächen und auch aus der internationalen Literatur haben sich eine Reihe von offenen Fragen aus allen Bereichen der Altlastenbearbeitung ergeben, die zunächst nicht beantwortet werden können und daher im Folgenden als Forschungsbedarf formuliert sind. Erheblicher Forschungsbedarf besteht auch nach der Bund/Länder Fachgruppe PFC (2019) bei folgenden Themen:

- ▶ Für die meisten der Substanzen fehlen Nachweismethoden; auch ihr Verhalten in der Umwelt, wie z.B. die Verlagerung im Boden oder die Aufnahme durch Pflanzen, ist weitgehend ungeklärt,
- ▶ die human- und ökotoxikologische Bewertung ist noch unsicher, insbesondere beim Zusammenwirken mehrerer Substanzen aus der PFAS-Familie (Mischtoxizität),
- ▶ es mangelt an Methoden zur Entfernung aus der Umwelt (Sanierungen sind sehr aufwendig, kostenintensiv oder technisch nicht möglich) und
- ▶ die Entwicklung PFC-freier Ersatzstoffe steht in einigen Bereichen noch am Anfang.

Generell kann der Forschungsbedarf in rechtliche und technische Fragen untergliedert werden. Der Forschungsbedarf ist im Hauptteil der Arbeitshilfe angerissen und wird im Folgenden detailliert erläutert.

Die PFAS umfassen knapp 5.000 unterschiedliche Verbindungen. Zu den wenigsten Substanzen liegen ausreichende Daten vor, um sie hinsichtlich ihres toxikologischen Potenzials einschließlich ihrer Bioverfügbarkeit einschätzen und Beurteilungswerte ableiten zu können. Hier besteht sicherlich der größte Forschungsbedarf, auf den im Folgenden jedoch nicht weiter eingegangen wird.

Eingegangen wird jedoch neben den rechtlichen Fragen im Wesentlichen auf folgende Themen (Stroo et al. 2017):

- ▶ Transporteigenschaften und natürliche Senken
- ▶ Erkundungsverfahren
- ▶ Sanierungsverfahren
- ▶ Nutzung kontaminierter Standorte

Für alle Forschungen und Entwicklungen gilt, dass die spezifischen Kosten für eine Applikation im technischen Maßstab ermittelt werden müssen. Nur so wird es möglich sein, zu im Vergleich zu den etablierten Verfahren kostengünstigeren und nachhaltigeren Lösungen zu kommen.

Es wird bereits jetzt deutlich, dass nur durch eine gezielte Forschungs koordinierung, z. B. in einem Verbundforschungsvorhaben ein hinreichender Erkenntnisgewinn für zukünftige Strategien zur Vermeidung, Vorsorge und Gefahrenabwehr erreicht werden kann. Weitere offene Fragen sind in der Veröffentlichung der Bund/Länder Fachgruppe PFC (2019) genannt.

2 Rechtliche Fragen

Bei großen PFAS-verunreinigten Flächen stellen sich regelmäßig Fragen zum Umgang mit Aushubmaterial, das im Rahmen des Infrastrukturmanagements anfällt. Die verwaltungstechnische Behandlung dieser Fragen wird auch innerhalb der einzelnen Bundesländer sehr unterschiedlich und ungleich gehandhabt. Teilweise entsteht der Eindruck, dass aus Sorge vor Fehlentscheidungen, die das Abfallrecht betreffen, eher eine Entsorgung gefordert wird, obwohl dies vielleicht im Einzelfall nicht sinnvoll ist.

Hierdurch entstehen unnötige Belastungen der Entsorgungseinrichtungen mit ohnehin schon eingeschränkten Ressourcen. Aus diesem Grund sind Leitlinien zur abfallrechtlichen Bewertung erforderlich, die verschiedene Szenarien beschreiben, die bei PFAS-verunreinigten Fällen auftreten können.

Weitere rechtliche und zu klärende Fragen betreffen den Umgang mit flächigen PFAS-Verunreinigungen. Hier wurden im Bodenschutzgesetz verschiedene Möglichkeiten eröffnet, wie zum Beispiel die Verlagerung von Bodenmaterial innerhalb von belasteten Gebieten nach §12(10) BBodSchG. Diese Regelungen sind jedoch für flächenhafte PFAS-Verunreinigungen zu unscharf gefasst und sollten auf diese bezogen, ausführlicher gestaltet und konkretisiert werden.

Es fehlen ferner Arbeitshilfen oder Vorgaben zur rechtlichen Bewertung des Wirkungspfades Boden → Mensch und Boden → Nutzpflanze (auch in zu Hausgärten bei Verzehr von selbst angebauten Früchten und Gemüsen). Selbst wenn es derzeit keine Grundlagen für eine valide Berechnung von Prüfwerten gibt, müssen die oben genannten Punkte im Alltag gutachterlich und verwaltungsrechtlich behandelt werden. Gegenwärtig fehlen dazu aber noch die fachlichen Grundlagen, wie beispielsweise humantoxikologische Basisdaten und Informationen zum Transfer.

Rechtliche Fragen ergeben sich nicht nur im Management PFAS-verunreinigter Standorte, sondern auch bei der Anwendung der einzelnen Sanierungsverfahren.

Bei den Sanierungsverfahren ergeben sich insbesondere bei dem aktuell diskutierten Verfahren, der Immobilisierung der PFAS, offene Fragen. Es fehlen ermessensleitende Kriterien zum Einsatz von Immobilisierungsverfahren. Bei der Immobilisierung bleiben die Schadstoffe in gebundener Form vor Ort vorhanden. Es stellt sich zum Beispiel die Frage, inwieweit Grundstücke mit immobilisierten PFAS im Boden genutzt werden können.

3 Technische Fragen

3.1 Chemische Analytik und Dimensionsermittlung

Vor dem Hintergrund der hohen Anzahl an PFAS-Verbindungen liegt die Lösung sicherlich nicht darin, die Liste der analysierbaren Verbindungen (mit Ausnahme definierter besonderer Einzelstoffe, wie beispielsweise ADONA) immer mehr zu erweitern. Daher spielen die Summenparameter eine besondere Rolle. Offene Fragen sind:

- ▶ Identifizierung von zu analysierenden Einzelstoffen (Ableitung einer „PFAS-Liste“ nach Relevanz der Einzelstoffe)
- ▶ Weiterentwicklung von hochauflösenden Methoden, um bisher unbekannte PFAS zu identifizieren (Non-Target-Verfahren)
- ▶ Entwicklung von Standardmethoden für neue PFAS, wie Adona, GenX, zyklische PFAS, usw.
- ▶ Weiterentwicklung und gegebenenfalls Normung des TOP-Assay zur Erfassung der Vorläuferverbindungen¹
- ▶ Forschung zum AOF- und TOP-Assay bzw. EOF, um Differenzen aus dem AOF/EOF-Wert (Gesamtfluorgehalt) bzw. nach der Oxidation der Vorläuferverbindungen zu den mittels LC/MS bestimmten PFAS erklären zu können
- ▶ Bewertungsmaßstäbe für AOF-, EOF- und PFAS-Gehalte aus dem Top-Assay.

¹ Dieses Thema „Überprüfung der Robustheit und Durchführung einer Ringuntersuchung zur Quantifizierung von Total Oxidizable Precursor (TOP-Assay) in Bodeneluat für den Pfad Boden-Grundwasser“ wurde im Oktober 2019 im Rahmen des ReFoPlans 2019 ausgeschrieben.

3.2 Hintergrundkonzentrationen

Aufgrund der ubiquitären Verteilung der PFAS ist flächendeckend mit ausschließlich anthropogen verursachten Hintergrundgehalten zu rechnen. Diese können je nach Nutzung des Bereiches unterschiedlich hoch sein. Es ist nicht ausgeschlossen, dass es durch die in jüngerer Vergangenheit eingesetzten Ersatzstoffe auch aktuell zu einem ubiquitären luftgebundenen Eintrag von PFAS in den Boden kommt, was zu einer anhaltenden Zunahme der Hintergrundbelastung führen würde. Zudem kann die vermutlich langsame Biotransformation der Precursor einen über die Zeit zunehmenden Anteil perfluorierter Carbon- und Sulfonsäuren verursachen. Diese Prozesse müssen im Rahmen eines Flächenmonitoring-Programms untersucht und gegebenenfalls laufend überwacht werden.

3.3 Transporteigenschaften und natürliche Senken

3.3.1 Übersicht

Ein detailliertes Verständnis des Transports und Verbleibs der PFAS in der Umwelt ist unerlässlich, um die aus der Kontamination resultierenden Risiken zu bewerten und um zuverlässige konzeptionelle Standortmodelle zu entwickeln. Solche Ableitungen sind kompliziert, da eine große Anzahl verschiedener PFAS-Verbindungen in AFFF-Formulierungen² vorliegen. Überdies verhalten sich verschiedene Isomere (lineare bzw. verzweigte Formen eines Moleküls) hinsichtlich ihrer Transporteigenschaften (Prevodorous et al., 2006), ihres Bioakkumulationspotentials (Houde et al., 2008) und ihrer Sanierbarkeit (Rahman et al., 2014) unterschiedlich. Daten, um den Transport und den Verbleib vorherzusagen, sind für die meisten PFAS nicht verfügbar und untersuchte PFAS zeigen eine große Bandbreite an physiko-chemischen Eigenschaften.

Zudem kommt es wahrscheinlich zu signifikanten Mischungseffekten und Wechselwirkungen mit Co-Kontaminanten, die das Verhalten und die Transporteigenschaften der PFAS verändern können und das Problem noch weiter verkomplizieren. Darüber hinaus kann eine Vielzahl von abiotischen und biotischen Prozessen PFAS-Vorläufer unter spezifischen Umweltbedingungen in regulierte PFAS-Verbindungen (z. B. PFOA und PFOS) umwandeln. Diese Prozesse sollten bei Risikobewertungen, Modellprognosen und Konzeptionellen Standortmodellen berücksichtigt werden.

3.3.2 Transportverhalten

Ein besseres Verständnis des Transports und des langfristigen Verbleibs der PFAS einschließlich der Precursor im ungesättigten Boden und im Grundwasser würde die Prognose von Schadstoffmigration und somit das Management von PFAS-kontaminierten Standorten verbessern. Im Idealfall könnte damit eine Priorisierung hinsichtlich weiterer Erkundungen und der Sanierung vorgenommen werden. Ferner könnten mit diesem Wissen effizientere Standortcharakterisierungen durchgeführt werden.

Zuverlässige Vorhersagen zur Zeitdauer des „Ausblutens“ der PFAS-Quellen in ungesättigten Bodenzonen und Aquiferen sind derzeit nicht möglich. Infolgedessen ist die Kinetik der Quellstärke schwierig zu messen und zu modellieren. Zum Beispiel neigen kationische und zwitterionische PFAS aufgrund einer relativ starken Sorption zum Verbleib in den Quellzonen, es ist aber nicht bekannt, ob sie dauerhaft persistieren oder ob und in welchem Ausmaß sie möglicherweise abgebaut oder transformiert werden können.

² AFFF steht für Aqueous Film Forming Foam (deutsch etwa „wasserfilmbildendes Schaummittel“), ein synthetisches PFAS-enhaltendes Schaummittel, welches dem Wasser zur Schaumerzeugung, vor allem zum Löschen von Flüssigkeitsbränden, zugesetzt wird.

Transformationen der Precursor könnten in kontaminierten Aquiferen bevorzugt nahe und innerhalb des Kapillarsaums auftreten, aber unter bestimmten Bedingungen können PFAS auch tiefer in den Aquifer eindringen. Von besonderem Interesse sind auch Prozesse, die für die langfristige Sorption und Desorption von PFAS in Kluftaquifer (Quellen und Fahnen) verantwortlich sind.

Auch die Bewertung der Precursor wirft zahlreiche Fragen auf. Ihre Transformationswege, vor allem aber ihre Transformationsgeschwindigkeiten sind in real kontaminierten Böden und Grundwasserleitern nicht ausreichend verstanden. Insbesondere in Gegenwart von Co-Kontaminanten und unter den spezifischen biogeochemischen Bedingungen, die üblicherweise an kontaminierten Standorten auftreten. Umfangreiche Studien zur Biotransformation der Precursor könnten die Risikobewertung und die Charakterisierung der PFAS-kontaminierten Standorte erheblich verbessern.

3.3.3 Verteilung in unterschiedliche Kompartimente

PFAS sind oberflächenaktive Substanzen und neigen daher dazu, sich an Grenzflächen (z. B. Luft-Wasser, Wasser-Produktphasen oder Boden-Grundwasser) anzusammeln. PFAS können in Abhängigkeit ihrer Konzentrationen und Zusammensetzung überwiegend als Monomere, Hemimicellen oder Micellen vorliegen, was die Charakteristik ihres Verbleibs und Transports beeinflusst.

Die Verteilung der PFAS in unterschiedlichen Umweltkompartimenten (Wasser, Boden, Bodenluft) ist äußerst komplex und beeinflusst den Transport und Verbleib der PFAS in der Umwelt sowie die Charakterisierung und Sanierung des Standorts in besonderem Maße. Die Verteilung von PFAS auf Feststoffe, Wasser und Luft kann sich auf die Auswahl der Sanierungstechnologie und den Erfolg der Sanierung auswirken. Bestimmte Sanierungsverfahren können auch Auswirkungen auf die PFAS-Mobilität haben. Das Verständnis der Faktoren, die die Partitionierung der PFAS in Grundwasserleitern kontrollieren, ist auch für das Management der kontaminierten Standorte von entscheidender Bedeutung. Grundlegende Daten zu den auftretenden Partitionierungsprozessen sind für viele PFAS nicht verfügbar.

3.3.4 Prognosemodelle

Schadstofftransportmodelle zur Prognose der künftigen Ausbreitung der Schadstoffe sind vor allem zur Bewertung der von PFAS verursachten Risiken in allen Umweltkompartimenten erforderlich. Solche Modelle müssen in der Lage sein, die potenziellen Migrationswege der PFAS sowie die zeitliche Änderung von Konzentrationen und Zusammensetzungen zu prognostizieren. In einem nächsten Schritt sollten diese Modelle zu reaktiven Schadstofftransportmodellen erweitert werden, die auch die Transformation der Precursor und die Auswirkungen von Umweltbedingungen (u.a. Redoxpotential, pH-Wert, C_{org} -Gehalt und das Vorhandensein von Co-Kontaminanten) auf den Transport und Verbleib der PFAS einschließen. Die Identifizierung und Quantifizierung der wichtigsten Parameter (u.a. Bodenparameter, Schadstofftransformationskinetik), die diese Modelle kontrollieren, sind ebenfalls noch erforderlich. Nach Entwicklung und Validierung solcher Modelle können konzeptionelle Standortmodelle und Entscheidungen hinsichtlich der Notwendigkeit weiterer Untersuchungen und/oder Sanierungen verbessert werden.

Noch unbekannt ist es, ob wie bei LCKW auch bei PFAS Fingerprints existieren und ob man anhand der Musterverschiebung auf Transformationsraten schließen kann. Solche Informationen können für Modellkalibrierungen von essenzieller Bedeutung sein.

3.3.5 Precursortransformation

Die offensichtlich langsame Biotransformation der Precursor zu den stabilen Endprodukten, den perfluorierten Carbon- und Sulfonsäuren führt zur Bildung sehr langlebiger Metabolite. Es stellt sich die Frage, ob diese langfristig zu den Endprodukten weiter transformiert werden, oder als Metabolite in das Grundwasser verfrachtet werden. Für diese Metabolite liegen kaum toxikologische Daten vor, so dass sie sich derzeit einer Bewertung entziehen. Von besonderem Interesse sind die Transformationskinetik und die biogeochemischen Voraussetzungen für eine Transformation in der Umwelt. Erst mit Kenntnis dieser Daten wird der Prozess der Precursor-Biotransformation bewertbar.

3.3.6 Aufnahme in Nutzpflanzen

Derzeit erfolgen intensive Anstrengungen in der Forschung, um die Prozesse zu verstehen und für die Aufnahme unempfindliche Nutzpflanzen zu identifizieren. So hat sich beispielsweise in einem Vorerntemonitoring gezeigt, dass sehr wasser- und eiweißhaltige Kulturen, wie z.B. Tomaten, Zucchini, Melonen und Bohnen vor allem die im Bewässerungswasser enthaltenen PFAS sehr gut aufnehmen und aufkonzentrieren. Hier besteht noch weiterer Forschungsbedarf.

3.4 Erkundungsverfahren

3.4.1 Elutionsverfahren

Angesichts der Komplexität von PFAS-Gemischen, der Bandbreite der Betriebshistorien der meisten kontaminierten Standorte und der Schwierigkeit, die Mobilität der PFAS vorherzusagen, ist es wichtig, Methoden zu entwickeln, um das Ausmaß von PFAS-Migration in ungesättigten oder gesättigten Zonen zu messen und zu prognostizieren. Dies ist für eine Bewertung des Potenzials für eine Migration der PFAS aus Restkontaminationen in der ungesättigten Zone in das Grundwasser besonders wichtig. Die Bewertung, ob Restquellen nach der natürlichen Elution der mobilsten Bestandteile ein andauerndes Risiko darstellen, erfordert validierte Elutionsmethoden für Böden und Sedimente. Labormethoden zur Bestimmung der Eluierbarkeit von PFAS-Gemischen in Umweltproben wären ebenso wertvoll wie Methoden zur Messung der Elution und der Fracht in-situ. Ein zuverlässiges Elutionsverfahren sollte die Auswirkungen von Co-Kontaminanten, PFAS-Precursor sowie geochemische Boden- und Grundwasserbedingungen berücksichtigen. Auch hierbei ist Grundlagenforschung zu den Auswirkungen von Boden- und Schadstoffparametern auf den Transport erforderlich.

3.4.2 Frachtbestimmung

Frachtbestimmungen in der ungesättigten Zone und im Grundwasser können zu einer Reihe von Verbesserungen führen:

- ▶ Verbessertes Verständnis konzeptioneller Standortmodelle
- ▶ Bewertung der vorgefundenen PFAS-Konzentrationen
- ▶ Kommunikation technischer Informationen zwischen technischen und nicht-technischen Zielgruppen.

Die Frachtbestimmungen werden durch die langsame Transformation der Precursor erschwert.

4 Sanierungsverfahren

4.1 Übersicht

An die Entwicklung verbesserter PFAS-Sanierungstechnologien werden eine Reihe von Anforderungen zu stellen sein, wie:

- ▶ Entwicklung von Verfahren, die PFAS ohne schädliche Nebenprodukte eliminieren (destruktive Verfahren),
- ▶ Anwendbarkeit auf (ultra)kurzkettige Verbindungen und auf Precursor,
- ▶ Erreichbarkeit der erforderlichen Zielwerte, üblicherweise im ng/L-Bereich,
- ▶ Gesamtenergiebedarf, Nachhaltigkeit und Kosteneffektivität

Es ist offensichtlich, dass wegen diesen Herausforderungen und der großen Bandbreite an Verbindungen dafür voraussichtlich kein einzelnes Verfahren in der Lage sein wird, sondern Verfahrenskombinationen (Treatment Trains) erforderlich sind. Unabhängig davon, ob die Verfahren einen Abbau, eine Trennung oder beides beinhalten, müssen sie den typischen Anforderungen genügen. Dazu gehören die Berücksichtigung der Geochemie, des Vorhandenseins wahrscheinlicher Co-Kontaminanten (in Bezug auf die Entfernung der Co-Kontaminanten sowie der Wechselwirkungen mit der PFAS-Eliminierung) und der relativ niedrigen PFAS-Ausgangskonzentrationen an vielen Standorten.

Verfahren, die auf einem Abbau basieren, erfordern eine sorgfältige Erstellung von Massenbilanzen, um die mit den Endprodukten verbundenen Risiken bewerten zu können. Da typischerweise aggressive Reaktionsbedingungen benötigt werden, um PFAS abzubauen, sollte zusätzlich die Vermeidung der potenziellen Bildung toxischer Nebenprodukte im Fokus der Forschungen stehen.

4.2 *In-situ*-Verfahren

In-situ-Sanierungsverfahren für PFAS sind sowohl für den ungesättigten Boden (Quelle) als auch für das Grundwasser (Quelle und/oder Fahne) dringend erforderlich. Eine effektive Sanierung der ungesättigten Zone, in der sich üblicherweise der größte Teil der PFAS eines Quellbereiches befindet, ist von besonderem Interesse. Verfahren für die ungesättigte Bodenzone müssen die Verteilungsgleichgewichte der PFAS berücksichtigen, welche durch erhöhte Konzentrationen an organischen Bodenbestandteilen und Fluid-Fluid-Grenzflächen beeinflusst werden. Verfahren zur Quellensanierung können die Transformation der PFAS, deren Ausspülung oder Immobilisierung/Stabilisierung beinhalten. Erste, teilweise auch misslungene Ansätze umfassen:

- ▶ Enzymbasierte Verfahren
- ▶ Koagulans-verstärkte Sorption
- ▶ Permeable Sorptions-Barrieren
- ▶ Persulfatoxidation gekoppelt mit biologischem Abbau
- ▶ Thermisch aktivierte Persulfatoxidation gekoppelt mit Pump-and-Treat

Bei *In-situ*-Verfahren, die die PFAS-Transformation forcieren, sind Massenbilanzen auch im Hinblick auf den Nachweis einer ausreichenden Langlebigkeit der zugegebenen Reagenzien und der Aufrechterhaltung der Reaktionsgeschwindigkeit erforderlich. *In-situ*-Verfahren, die auf Sequestrierung/Immobilisierung basieren, müssen in der Lage sein, eine (nahezu vollständige) Irreversibilität und Langzeitstabilität zu garantieren.

Kostengünstige *In-situ*-Verfahren für Schadstofffahnen werden ebenfalls benötigt. Jedoch sind Verfahren, die an der Quelle der PFAS angreifen, eher als Schlüsselverfahren anzusehen. Die Auswirkungen der Verminderung von PFAS-Quellen auf das langfristige Verhalten der Schadstofffahnen ist derzeit nicht bekannt.

4.3 *Ex-situ*-Verfahren

4.3.1 Überblick

Pump-and-Treat-Verfahren zur Grundwassersanierung, die Aktivkohle und/oder Ionentauscherharze verwenden, werden derzeit bereits an vielen Standorten im technischen Maßstab eingesetzt. Diese Verfahren haben in Bezug auf ihre Fähigkeit, kurzkettige und hydrophile PFAS effizient zu entfernen, ihre Grenzen. Darüber hinaus müssen die auf Aktivkohle oder den Harzen sorbierten PFAS mitsamt dem Sorptionsmittel oder separat nach deren Regenerierung mit hohen Kosten entsorgt werden. Daher wären *Ex-situ*-Verfahren erwünscht, die in der Lage sind, PFAS abzubauen. Erste Ansätze wie der elektrochemische Abbau, der Abbau mittels erzeugter hydratisierter Elektronen und die Membranfiltration sind vielversprechend. Es bestehen aber weiterhin Herausforderungen in Bezug auf gebildete Oxidationsnebenprodukte, Abfall/Konzentratströme und den Energiebedarf, welche derzeit substantielle Hindernisse für die Umsetzung und Akzeptanz dieser Verfahren darstellen. Dringend erforderlich sind daher:

- ▶ Alternative, kostengünstige und einfach regenerierbare Sorbentien mit höherer Lebensdauer und höherer Selektivität auch für kurzkettige PFAS.
- ▶ Verbesserungen von Aktivkohlen und Ionentauscherharzen hinsichtlich Beladepkapazität (einschließlich kurzkettiger PFAS) und/oder Regenerierbarkeit.
- ▶ Treatment Trains mit Precursor-Transformation zur Sanierung komplexer PFAS-Mischungen.
- ▶ Verbesserung der elektrochemischen Prozesse und der Erzeugung hydratisierter Elektronen.
- ▶ Entwicklung neuartiger Verfahren zur effektiven und effizienten Umwandlung/Defluorierung von PFAS.

Bei allen genannten Ansätzen müssen der Energiebedarf, die Abbau-/Eliminierungsraten, die Langlebigkeit der verwendeten Reagenzien und Apparate, die Fähigkeit zur Behandlung einer großen Vielfalt der PFAS-Verbindungen (einschließlich der Precursor) und die Lebenszykluskosten der Verfahren berücksichtigt werden. Schließlich muss auch die Qualität des zu behandelnden Wassers (u.a. Salinität, Trübung, pH-Wert) im Hinblick auf die Ableitung des gereinigten Wassers berücksichtigt werden.

Auch bei den Bodenbehandlungsverfahren gibt es noch viele offene Fragen.

4.3.2 Behandlung konzentrierter PFAS-Abfallströme

Konzentrierte Abfallströme (PFAS-beladene Aktivkohlen oder Ionentauscher) sind ein Ergebnis des am weitesten verbreiteten Verfahren zur Sanierung PFAS-kontaminierter Gewässer (P&T). Darüber können auch aus mehreren anderen Verfahren (u.a. Membranfiltration, Bodenwäsche) konzentrierte Abfallströme entstehen. Jedes dieser Verfahren erzeugt eine oder mehrere Arten an konzentrierten Abfallströmen (beispielsweise kontaminierte Eisenschlämme oder Kiesfilter aus der Grundwasservorbehandlung), die eine sorgfältige weitere Behandlung erfordern, was die Gesamtkosten des Verfahrens in der Regel deutlich erhöht.

Die derzeitigen Ansätze zur Eliminierung dieser konzentrierten Stoffströme sind energieintensiv. In der Regel kommt eine thermische Regeneration von Aktivkohlen bei hohen Temperaturen und/oder eine Verbrennung bei hoher Temperatur (1.000 °C) mit nachfolgender Wiederverwendung bzw. eine Entsorgung zum Einsatz. Es gibt jedoch kaum Daten zu Restkontaminanten und anderen potenziell toxischen Nebenprodukten, die im reaktivierten Material verbleiben könnten.

Es besteht daher hoher Bedarf, kosteneffektive und nachhaltige Ansätze für die Konzentrierung von Stoffströmen aus *Ex-situ*-Sanierungsverfahren zu entwickeln und so das Management von Rückständen zu vereinfachen. Wie bei allen Verfahren sind auch die große Bandbreite der PFAS und die kritischen Verbindungen (kurzkettige PFAS, Precursor) zu berücksichtigen. Darüber hinaus müssen mögliche Transformationsprodukte identifiziert und die (vollständige) Defluorierung durch die einzelnen Verfahren analytisch bestätigt werden. Andere Reaktionsnebenprodukte, die keine PFAS beinhalten (z. B. Perchloratbildung aus dem im Abfallstrom vorhandenem Chlorid), sollten vollständig identifiziert werden. Schließlich sind auch Bewertungen der Lebenszykluskosten und der Umweltauswirkungen von Restströmen von Interesse. Idealerweise können die Verfahren zur Eliminierung der hochkonzentrierten Abfallströme vor Ort als Teil des Verfahrensprozesses eingesetzt werden.

4.3.3 Aktivkohlen

Bei Aktivkohlen und anderen auf Kohlenstoff basierenden Sorptionsmitteln ist ein verbessertes Verständnis des PFAS-Verbleibs während der thermischen Reaktivierung ebenso erforderlich wie des Ausmaßes, in dem die Reaktivierung die langfristige Wirksamkeit des Sorptionsmittels beeinflusst. Fragen wie:

- ▶ Wie ist die Genehmigungslage solcher Anlagen?
- ▶ Sind die verwendeten Temperaturen ausreichend zur vollständigen Mineralisierung der PFAS?
- ▶ Gibt es Untersuchungen der Abluft (Emission) und mit welchem Ergebnis?
- ▶ Gibt es Untersuchungen der Böden in der Umgebung der Anlagen?
- ▶ Welche Messverfahren wurden bei der Emissionsüberwachung angewandt?

sollten zumindest grundsätzlich einer Klärung zugeführt werden. Darüber hinaus sollte untersucht werden, ob bei der thermischen Reaktivierung toxische Produkte gebildet und anschließend aus dem Sorptionsmittel freigesetzt werden.

Ferner sollten neuartige oder modifizierte Sorptionsmittel entwickelt werden, die unter mildereren Bedingungen und mit einem geringeren Energieeinsatz vor Ort regenerierbar sind. Schließlich kann die Entwicklung verbesserter Adsorptionsmittel auch zur Aufkonzentrierung von PFAS-Abfällen in kleinere Mediovolumina beitragen.

Ob es in der Zukunft Alternativen zur Sorption auf Aktivkohle geben wird, wird kontrovers diskutiert. Neben der Annahme, dass vermutlich keine neuen *wirtschaftlichen* Reinigungsverfahren für das geförderte Grundwasser entstehen werden, gibt es (zumindest nach der Grundlagenforschung) die Möglichkeit, über elektrische Potentiale zu steuern, ob die Aktivkohle sorbiert oder desorbiert. Damit bestünde die Möglichkeit einer *On-site*-Regenerierung. Das Regenerat (Konzentrat) müsste dann bevorzugt einem nicht-thermischen PFAS-Mineralisierungsverfahren zugeführt werden. Insgesamt sollte das Verfahren mit einem deutlich geringeren Gesamteinsatz an Energie auskommen und wäre dann deutlich nachhaltiger.

4.3.4 Ionentauscherharze

Ähnliches wie für die Aktivkohle gilt auch für die Ionentauscher. Es sind Ionentauscherharze erforderlich, die die PFAS (einschließlich der Problemstoffe) besser binden und die einfach und vollständig regeneriert werden können. Darüber hinaus sind Verfahren zur Aufbereitung der Regenerierungslösungen (bestehend aus u.a. PFAS, Sole, Alkohol) erforderlich, so dass diese wiederverwendet werden können. Diese Verfahren können die Entwicklung neuartiger Regenerationslösungen und -verfahren und/oder neuer Verfahren zur Umwandlung oder Abtrennung von PFAS aus der Regenerationsflüssigkeit beinhalten. Auch für Ionentauscherharze gilt, dass der Einfluss des Regenerationsprozesses auf die Langzeitwirksamkeit des Ionenaustauscherharzes geprüft werden muss. Unter Umständen kann auch die Entwicklung von verbesserten kostengünstigen Einweg-Ionentauscherharzen sinnvoll sein.

4.3.5 Membranfiltration

Membranfiltrationsverfahren wie z. B. Reverse Osmose oder Nanofiltration erzeugen einen Abfallstrom mit hohem Gehalt an Salzen und PFAS, der eine weitere Behandlung erfordert. Für dieses Konzentrat ist ein Verfahren erforderlich, das idealerweise vor Ort eingesetzt werden kann. Diese Verfahren sollten eine Volumenverminderung des PFAS-Konzentrats oder das Entwickeln verbesserter Verfahren zur Eliminierung der PFAS im Konzentrat umfassen.

4.3.6 Oxidative und reduktive Verfahren

Überwiegend wurden bisher oxidative Verfahren zur PFAS-Transformation (Defluorierung) untersucht. Oxidative Verfahren könnten für PFSA weniger wirksam sein als für PFCA (Park et al., 2016), während sich andererseits reduktive Ansätze möglicherweise eher zur Eliminierung der PFSA eignen (Park et al., 2009; Arvaniti et al., 2015). Darüber hinaus erzeugen oxidative Verfahren häufig unerwünschte Reaktionsnebenprodukte wie Perchlorat und kurzkettige PFAS und werden *in-situ* durch hohe Gehalte des organischen Kohlenstoffs verzögert. Daher ist die Entwicklung von reduktiven PFAS-Transformationstechnologien von besonderem Interesse. Derzeit ist hierzu relativ wenig bekannt. Mögliche Verfahren sind:

- ▶ Kathodische elektrochemische Behandlung, einschließlich kathodisch erzeugter Koagulantien (Elektrokoagulation)
- ▶ Katalysatoren/nullwertige Metalle
- ▶ Hydratisierte Elektronen
- ▶ Treatment Trains mit einer Abfolge von reduktiven und oxidativen Prozessen

Die Transformationsprozesse der reduktiven Verfahren müssen ebenso klar verstanden werden wie die Auswirkung der reduktiven Verfahren auf die Wasserchemie und auf andere mögliche Co-Kontaminanten.

4.3.7 Bodenwäsche

Zur *Ex-situ*-Dekontaminierung des Bodens wird bisher nur die Bodenwäsche im technischen Maßstab durchgeführt. Das Verfahren ist auf sandig-kiesige Böden beschränkt. Hinsichtlich der Verwertung des gewaschenen Bodens besteht noch Klärungs- und Optimierungsbedarf. Ausgeschlossen ist eine landwirtschaftliche Nutzung des gewaschenen Bodens. Offen sind Verwertungsfragen von gewaschenen und nach der Korngröße separierter Böden (Deklaration als Recyclingmaterial, Wiedereinbau nach Abfallrecht, Ersatzbaustoffeigenschaft).

4.4 Immobilisierungsverfahren

Die Immobilisierung der PFAS als *ex-situ* oder *in-situ* anwendbares Verfahren ist ein aktuell intensiv diskutiertes Thema. Da die Prozesse beim *In-situ*-Verfahren im ungesättigten und gesättigten Boden in Teilen verschieden sind, sind die beiden Verfahren separat zu betrachten. Einige Aspekte sind bei beiden Ansätzen vermutlich identisch. Allem voran besteht Klärungsbedarf beim Prozessverständnis, dieser ist bei der Immobilisierung im Aquifer deutlich höher:

PFAS-Immobilisierung im Aquifer

- ▶ Verändert sich die Grundwasserhydraulik (Umströmung des Schadensbereiches durch Verblockung) nach der Injektion der Reagenzien?
- ▶ Werden die Milieubedingungen (u.a. pH, Redoxspannung) durch die Injektion der Reagenzien verändert? Dies ist dann zu erwarten, wenn mit den Reagenzien auch organische Stoffe eingebracht werden. Wie wirken sich die Milieuveränderungen auf die Verhältnisse im Grundwasserleiter aus?
- ▶ Was ist zu tun, wenn die maximale Beladepazität erreicht ist (Durchbruch)?
- ▶ Ist ein Transport der PFAS-beladenen Kolloide möglich (Langzeitpartikeltransport)?
- ▶ In Ballungsräumen gibt es in der Regel keine Schadstoffahnen aus nur einer Schadstoffgruppe. Was passiert mit den PFAS, wenn für andere Schadstoffe sanierungsfördernde Reagenzien in den Grundwasserleiter eingeleitet werden?

PFAS-Immobilisierung im ungesättigten Bodenbereich

- ▶ Werden durch die Immobilisierung Transfer und Aufnahme in die Nahrungskette unterbunden?
- ▶ Welchen Einfluss hat die Immobilisierung auf das Pflanzenwachstum und die Nährstoffversorgung?

Kompartiment-unabhängige PFAS-Immobilisierung

- ▶ Für eine vollständige Sorption ist die Bestimmung der Menge und Konzentration des Adsorbens erforderlich. Die entsprechenden Methoden sind zu erarbeiten.
- ▶ Welche Boden-/Grundwasserparameter beeinflussen die Effizienz der Immobilisierung?
- ▶ Wie ist die Immobilisierung der kurz-kettigen PFAS? Gibt es eine Freisetzung dieser Verbindungen in erhöhten Konzentrationen, wenn sie von besser bindenden Substanzen verdrängt werden?
- ▶ Werden die PFAS durch natürliche Stoffe (DOC) verdrängt und remobilisiert? Wenn dies eintritt, welche Konzentrationen können die mobilisierten PFAS erreichen?
- ▶ Aktivkohlen sind sehr gute Aufwuchsflächen für Mikroorganismen. Welchen Einfluss hat die Verkeimung der Aktivkohle auf die immobilisierten PFAS?
- ▶ Welche Schadstoffkonzentrationen im Sickerwasser oder Grundwasser stellt sich ein, wenn der Prozess wieder in die Desorptionsphase übergeht? Bleiben die PFAS-Konzentrationen unterhalb der jeweiligen Grenzwerte?
- ▶ Zur Überprüfung der Langzeitstabilität sind die geeigneten Prüfverfahren noch zu ermitteln. Diese müssen mit der Genehmigungsbehörde abgestimmt werden, so dass die Prüfverfahren auch die erforderliche Akzeptanz erfahren. Neben Laborversuchen können hierzu auch Großversuche in Lysimetern sinnvoll sein.

Für den Fall, dass es eine verstärkte Freisetzung gäbe, ab welchem Punkt des Freisetzungprozesses muss dann eine Behörde eingreifen? Welche Optionen gäbe es?

- ▶ Wie verhalten sich Kosten, Nutzen und Nachhaltigkeit im Vergleich zu Dekontaminationsmaßnahmen?

Zudem ist das Einbringen von Stoffen in den Grundwasserleiter ein Tatbestand, der grundsätzlich einer Genehmigung bedarf. Zur Sicherheit könnten durch die zuständige Behörde dann zusätzliche hydraulische Sicherung im Abstrom gefordert werden, die erst dann rückgebaut werden kann, wenn die Prozesse im Aquifer unveränderlich bleiben und ein Abstrom erhöhter PFAS-Konzentrationen für unwahrscheinlich erachtet wird.

Eine Modellierung der Untergrund-Prozesse über lange Zeiträume würde helfen, die Sicherheit der Immobilisierung zu erhöhen.

Monitoring: Begleitend zur Immobilisierung wird von den Behörden ein genehmigungsfähiges Monitoringprogramm zu fordern sein, um damit sowohl kurzfristige (vollständige Immobilisierung im Reaktionsraum) als auch langfristige (Remobilisierung) Effekte erfassen und bewerten zu können.

4.5 Vergleich von Behandlungsverfahren

Es sind gegenwärtig zahlreiche Verfahren zur Sanierung von PFAS-kontaminierten Standorten in der Entwicklung. Im technischen Maßstab anwendbare Verfahren wurden an einzelnen realen kontaminierten Standorten mit unterschiedlichen Eigenschaften (z. B. PFAS-Quellen, Grundwasserchemie, Hydrogeologie) erprobt. Daher ist es schwierig, Kosten- und Leistungsvergleiche der Verfahren durchzuführen. Oft beruht auch die dokumentierte Leistung auf Anbieterangaben und wurde nicht von unabhängigen Stellen ermittelt. Um eine effiziente Verfahrensauswahl zu erleichtern und um die erfolgversprechendsten Sanierungslösungen für verschiedene Arten von Standorten zu identifizieren, sollten direkte Vergleiche vielversprechender Sanierungsverfahren durchgeführt werden. Vergleiche könnten folgende Themenkomplexe beinhalten:

- ▶ *Ex-situ*-Grundwasserbehandlungsverfahren
- ▶ Behandlung von PFAS-Konzentraten
- ▶ Methoden zur Verbesserung der PFAS-Extraktion aus Böden (z. B. Bodenwäsche) mit verschiedenen Reagenzien

Vergleichende Untersuchungen sollten Kosten, die Erreichbarkeit geringer Grenzwerte und die Fähigkeit, Precursor und kurzkettenige PFAS-Verbindungen zu entfernen, einschließen. Nach Möglichkeit sollten Demonstrationsstandorte die gleichen Co-Kontaminanten und die für die meisten PFAS-kontaminierten Standorte typischen Bedingungen aufweisen.

5 Nutzung kontaminierter Standorte

Das durch die PFAS verursachte Risiko für die Ökologie ist derzeit kaum bewertbar. Aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit der PFAS und ihrer hohen bis mäßigen Mobilität in Böden und Sedimenten persistieren PFAS in aquatischen und terrestrischen Umgebungen und es kommt zur Akkumulation in Fischen und Wildtieren. Die Bewirtschaftung von Standorten, die mit PFAS kontaminiert sind, erfordert ökologische Risikobewertungen für gelistete und nicht gelistete Kultur- und Wildarten (Pflanzen, Tiere).

Ökologische Risikobewertungen an PFAS-kontaminierten Standorten werden durch die Tatsache erschwert, dass die PFAS oft in komplexen Gemischen auftreten.

Biota sind einem Mix von PFAS ausgesetzt. Daher besteht anhaltend ein Forschungsbedarf hinsichtlich der Bioakkumulation und der Biomagnifizierung. Daraus ergeben sich u.a. folgende grundlegenden Forschungsaufgaben:

- ▶ Bestimmung der Toxizität von PFAS-Gemischen, basierend auf verfügbaren Standortdaten einschließlich der Auswirkungen auf die Populationsdichte in aquatischen und terrestrischen Ökosystemen.
- ▶ Grundlagen zur Bioakkumulations- und Biomagnifikationspfaden von Böden und Sedimenten zu höheren trophischen Ebenen einschließlich der Entwicklung und Validierung von entsprechenden Modellen.
- ▶ Bewertung der Expositionspfade zu bedrohten und gefährdeten Arten.

Konkret besteht die Frage, ob großflächig PFAS-belastete, landwirtschaftlich genutzte Flächen wieder einer Nutzung zuführen werden können. Dazu sind verschiedene Ansätze denkbar. Zum einen können Nutzpflanzen angebaut werden, die PFAS kaum aufnehmen (weder in den für Lebensmittel verwertbaren noch in den restlichen Pflanzenteilen, um eine diffuse PFAS-Verbreitung durch pflanzliche Abfälle zu vermeiden). Zum anderen können Pflanzen angebaut werden, die PFAS hoch anreichern. Um einen wirtschaftlichen Nutzen aus dem Anbau zu ziehen, müssen diese Pflanzen verwertbar sein. Denkbar ist auch eine Verwertung zur Energiegewinnung, vorausgesetzt, die Prozesstemperaturen sind hoch genug um die PFAS zu zerstören.

6 Quellenverzeichnis

- Arvaniti, O.S., Stasinakis, A.S. (2015): Review on the occurrence, fate and removal of perfluorinated compounds during wastewater treatment. *Science of the Total Environment* 524, 81-92.
- Houde, M., Czub, G., Small, J.M., Backus, S., Wang, X., Alae, M., Muir, D.C. (2008): Fractionation and bioaccumulation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) isomers in a Lake Ontario food web. *Environ. Sci. Technol.* 42, 9397-9403.
- Park, H., Vecitis, C.D., Cheng, J. Choi, W. Mader, B.T., Hoffmann, M.R. (2009): Reductive defluorination of aqueous perfluorinated alkyl surfactants: effects of ionic headgroup and chain length. *Journal of Physical Chemistry A*, 113, 690-696.
- Park, S., Lee, L.S., Medina, V.F., Zull, A. Waisner, S. 2016. Heat-activated persulfate oxidation of PFOA, 6: 2 fluorotelomer sulfonate, and PFOS under conditions suitable for in-situ groundwater remediation. *Chemosphere* 145, 376-383.
- Prevedouros, K., Cousins, I.T., Buck, R.C., Korzeniowski, S.h. (2006): Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates. *Environ. Sci.Technol.* 40, 32-44.
- Rahman, M.F., Peldszus, S., Anderson, W.B. (2014): Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: a review. *Water Research* 50, 18-340.
- Stroo, H., Leeson, A., Deeb, R., Higgins, C., Mills, M., Patton, C., Porter, R. Sedlak, D., Sepulveda, M., Thompson. T., Schaefer, C., Willey, J., Xavier, M. (2017): SERDP and ESTCP Workshop on Research and Demonstration Needs for Management of AFFF-Impacted Sites. Summary Report. September 2017
- Bund/Länder Fachgruppe PFC (2019): Positionspapier PFC-Forschungsbedarf (Stand 15/07/19). PFC-Forschungsbedarf in Deutschland. Votum: Einrichtung eines BMBF-Forschungsschwerpunktes zu PFC (unveröffentlichter Entwurf)