

**Untersuchungen zum Sorptions- und Transferverhalten
von Perfluoralkylsäuren und ausgewählten
Polyfluoralkylphosphatdiestern in den Wirkungspfaden
Boden – Nutzpflanze und Boden – Grundwasser
vor dem Hintergrund bestehender Schadensfälle**

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Bergischen
Universität Wuppertal genehmigte Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde

- Doktor der Naturwissenschaften -

(Dr. rer. nat.)



vorgelegt von

René Lämmer (M. Sc.)

Wuppertal, September 2022

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 2019 bis September 2022

auf Anregung von

Herrn Prof. Dr. Mark Bücking

und unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Mark Bücking und Herrn Prof. Dr. Hans-Willi Kling

Schriftliche Versicherung gemäß § 10 Abs. 5 APVOL

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Leitung von Prof. Dr. Mark Bücking am Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie IME in der Zeit von April 2019 bis September 2022.

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit am Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie IME unter der Leitung von Prof. Dr. Mark Bücking eigenständig durchgeführt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Ort, Datum

René Lämmer

Die vorliegende Arbeit entstand innerhalb des Programms „Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung“ des Landes Baden-Württemberg (BWPLUS) mit den zugehörigen Förderkennzeichen BWPFC 19002, 19004, 19005 und 19006.



Zudem erfolgte eine Förderung dieser Arbeit über Mittel der Fraunhofer-Gesellschaft.



Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen Menschen bedanken, die mich in der Zeit meiner Promotion angeleitet, unterstützt und motiviert haben.

An erster Stelle gebührt mein Dank Herrn Prof. Dr. Mark Bücking für die Bereitstellung des Promotionsthemas und die Betreuung am Fraunhofer-Institut für Angewandte Molekularbiologie und Angewandte Oekologie IME in Schmallenberg. Darüber hinaus bedanke ich mich für die fachliche Unterstützung, die regelmäßigen Anregungen und die motivierenden Worte während der gesamten Zeit.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Hans-Willi Kling herzlich für die freundliche Betreuung und Unterstützung meiner externen Promotion sowie die fachlichen Anregungen.

Ich danke Dr. Bernd Göckener vielmals für die fachliche Unterstützung meiner gesamten Arbeit, für die regelmäßigen Diskussionen und Anregungen sowie für seine Hilfsbereitschaft bei der Lösung von Problemen aller Art.

Ich bedanke mich zudem bei allen Kollegen am Fraunhofer IME, insbesondere denjenigen in der Abteilung „Spurenanalytik und Umweltmonitoring“, die mir unterstützend zur Seite gestanden haben. Mein besonderer Dank gilt hierbei Kevin Severin, dessen Fachkunde im Bereich der Messtechnik mich häufig im Labor vor dem Verzweifeln bewahrt hat.

Ich danke allen Mitgliedern des PROSPeCT-Projektes (Dr. Janine Kowalczyk, Hildegard Just, Prof. Dr. Matthias Gaßmann, Eva Weidemann, Dr. Thorsten Stahl, Dr. Jörn Breuer und Dr. Runa S. Boeddinghaus) für den regelmäßigen Austausch, die gegenseitige Unterstützung und das freundliche Miteinander, das ungemein zur Motivation über die gesamte Projektlaufzeit beigetragen hat.

Ich möchte mich bei Carmen Bernhard und ihrem Team des Landesbetriebs Landwirtschaft Hessen für die Kultivierung der Maispflanzen bedanken. Der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Peter Schreiner an der Justus-Liebig-Universität Gießen danke ich für die Synthese der diPAPs.

Abschließend bedanke ich bei meiner Familie und meinen Freunden, ohne deren Zuspruch und motivierende Worte die Anfertigung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Abkürzungsverzeichnis

11Cl-PF3OUdS	11-Chloreicosafleur-3-oxaundecan-1-sulfonsäure
9Cl-PF3ONS	9-Chlorhexadecafluor-3-oxanonan-1-sulfonsäure
AbfklärV	Klärschlammverordnung
AFFF	Löschschäume auf Wasserbasis (<i>aqueous film-forming foams</i>)
AIF	All Ion Fragmentation
AOF	Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor
diPAP	Polyfluoralkylphosphatdiester
DT ₅₀	Halbwertszeit
dTOP-Assay	Direct Total Oxidizable Precursor Assay
DüMV	Düngemittelverordnung
ECF	Elektrochemische Fluorierung
EFSA	Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (<i>European Food Safety Authority</i>)
EOF	Extrahierbares organisch gebundenes Fluor
ESI (-)	Elektrospray-Ionisation im negativen Modus
FM	Frischmasse
FOSA	Perfluoroctansulfonamid
FTCA	Fluortelomercarbonsäure
FTOH	Fluortelomeralkohol
FTS	Fluortelomersulfonat
FTUCA	ungesättigte Fluortelomercarbonsäure
HFPO-DA	Perfluor-2-propoxypropansäure (<i>Hexafluorpropylene oxide-dimer acid</i>)
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie (<i>high-resolution mass spectrometry</i>)
IS	Interner Standard
LC	Flüssigkeitschromatographie
LLH	Landesbetrieb Landwirtschaft Hessen
LOD	Nachweisgrenze (<i>limit of detection</i>)

LOQ	Bestimmungsgrenze (<i>limit of quantification</i>)
LTZ	Landwirtschaftliches Technologiezentrum
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
monoPAP	Polyfluoralkylphosphatmonoester
MS	Massenspektrometrie
MTBE	<i>tert</i> -Butylmethylether
NER	Nicht-extrahierbarer Rückstand
N-EtFOSA	<i>N</i> -Ethylperfluoroctansulfonamid
N-EtFOSAA	<i>N</i> -Ethylperfluoroctansulfonamidoessigsäure
N-MeFOSA	<i>N</i> -Methylperfluoroctansulfonamid
N-MeFOSAA	<i>N</i> -Methylperfluoroctansulfonamidoessigsäure
OECD	Organisation für wirtschaftliche Entwicklung und Zusammenarbeit (<i>Organisation for Economic Co-operation and Development</i>)
PAP	Polyfluoralkylphosphatester
PFAA	Perfluoralkylsäure
PFAS	Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen
PFBA	Perfluorbutansäure
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure
PFC	Per- und polyfluorierte Chemikalien/Verbindungen (<i>per- and polyfluorinated chemicals/compounds</i>)
PFCA	Perfluorcarbonsäure
PFDA	Perfluordecansäure
PFDoDA	Perfluordodecansäure
PFDS	Perfluordecansulfonsäure
PFHpA	Perfluorheptansäure
PFHpS	Perfluorheptansulfonsäure
PFHxA	Perfluorhexansäure
PFHxS	Perfluorhexansulfonsäure
PFNA	Perfluornonansäure
PFOA	Perfluoroctansäure

PFOS	Perfluorooctansulfonsäure
PFPeA	Perfluorpentansäure
PFPrA	Perfluorpropansäure
PFSA	Perfluorsulfonsäure
PFT	Perfluorierte Tenside
PFTeDA	Perfluortetradecansäure
PFTrDA	Perfluotridecansäure
PFUnDA	Perfluorundecansäure
POP	Persistente organische Schadstoffe (<i>persistent organic pollutants</i>)
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
RC	Regenerierte Cellulose
SAmPAP	Perfluorooctansulfonamidoethanol-basierte Phosphatester
sFTOH	sekundärer Fluortelomeralkohol
SOM	Anteil organischer Substanz im Boden (<i>soil organic matter</i>)
SPE	Festphasenextraktion (<i>solid phase extraction</i>)
TBA(HS)	Tetrabutylammonium (-hydrogensulfat)
TFA	Trifluoressigsäure
TM	Trockenmasse
TOP-Assay	Total Oxidizable Precursor Assay
TR	Transformationsrate
triPAP	Polyfluoralkylphosphattriester
TWI	Tolerierbare wöchentliche Aufnahme (<i>tolerable weekly intake</i>)
UBA	Umweltbundesamt
UPLC®	Ultra Performance Liquid Chromatography
US-EPA	Umweltschutzbehörde der Vereinigten Staaten von Amerika (<i>United States Environmental Protection Agency</i>)
WAX	Schwacher Anionenaustauscher (<i>weak anion exchange</i>)
WDF	Wiederfindungsrate

Inhaltsverzeichnis

1	Abstract	XI
2	Kurzzusammenfassung	XII
3	Einleitung und Zielsetzung	1
4	Theoretischer Hintergrund	5
4.1	Allgemeine Nomenklatur	5
4.2	Substanzklassen	6
4.3	Eigenschaften & Verwendung	8
4.4	Herstellung.....	9
4.5	Vorkommen	10
4.5.1	PFAS in Umweltmatrices.....	11
4.5.2	PFAS in pflanzlichen Matrices.....	14
4.5.3	PFAS in tierischen Matrices	14
4.5.4	PFAS in Humanmatrices.....	16
4.6	Toxikologie	17
4.7	Verbote und Einschränkungen.....	18
4.8	Analytik	20
4.8.1	Extraktionsmethoden	20
4.8.2	Chromatographie und hochauflösende Massenspektrometrie	21
4.8.3	(d)TOP-Assay.....	24
4.8.4	AOF und EOF	26
5	Material und Methoden	27
5.1	Versuchsvorbereitungen.....	27
5.1.1	Lysimeterversuch im Freiland.....	27
5.1.2	Bodensäulenversuch unter kontrollierten Bedingungen	31
5.1.3	Aufwuchsversuch unter kontrollierten Bedingungen	34
5.1.4	Aufwuchsversuch im Freiland.....	36

5.2	Analytische Methoden	37
5.2.1	Targetmethode	37
5.2.2	Direkte PFAS-Totaloxidation (dTOP-Assay) für feste Proben	37
5.2.3	Direkte PFAS-Totaloxidation (dTOP-Assay) für flüssige Proben	38
5.2.4	Methodenvalidierung	39
5.2.5	Trockengehaltbestimmung.....	40
5.2.6	LC-MS-Messung der Extrakte	41
5.3	Chemikalien und Geräte	43
5.4	Ansetzen von Lösungen	48
5.5	Auswertung.....	51
6	Ergebnisse	52
6.1	Methodenvalidierung	52
6.2	Lysimeterversuch im Freiland	53
6.2.1	Bodenuntersuchung zu Versuchsbeginn	53
6.2.2	Kontrolllysimeter Augustenberg und Forchheim	55
6.2.3	6:2 diPAP-Applikation	56
6.2.4	8:2 diPAP-Applikation	63
6.2.5	Feldeböden aus Hügelsheim und Steinbach	65
6.3	Bodensäulenversuch unter kontrollierten Bedingungen	70
6.3.1	PFAA-Applikation A.....	70
6.3.2	PFAA-Applikation B.....	77
6.3.3	6:2 diPAP-Applikation	80
6.3.4	8:2 diPAP-Applikation	83
6.3.5	Feldeböden aus Hügelsheim und Steinbach	86
6.4	Aufwuchsversuch unter kontrollierten Bedingungen.....	90
6.4.1	PFAA-Applikation A.....	90
6.4.2	PFAA-Applikation B.....	94
6.4.3	6:2 diPAP-Applikation	98
6.4.4	8:2 diPAP-Applikation	102
6.4.5	Feldeboden aus Hügelsheim.....	105

6.4.6	Feldboden aus Steinbach.....	107
6.5	Aufwuchsversuch im Freiland.....	111
6.5.1	Feldboden aus Hügelsheim.....	111
6.5.2	Feldboden aus Steinbach.....	117
7	Diskussion.....	121
7.1	Analytische Methoden.....	121
7.2	Lysimeterversuch im Freiland.....	125
7.3	Bodensäulenversuch unter kontrollierten Bedingungen.....	131
7.4	Aufwuchsversuch unter kontrollierten Bedingungen.....	136
7.5	Aufwuchsversuch im Freiland.....	140
7.6	Versuchsübergreifende Diskussion.....	145
8	Ausblick.....	150
9	Literaturverzeichnis.....	154
10	Anhang.....	172
10.1	Publikationsliste.....	172
10.1.1	Veröffentlichungen in Fachzeitschriften.....	172
10.1.2	Vorträge.....	173
10.1.3	Posterbeiträge.....	174
10.2	Ergänzende Tabellen.....	175
10.3	Ergänzende Abbildungen.....	178
11	Abbildungsverzeichnis.....	185
12	Tabellenverzeichnis.....	194

1 Abstract

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) are a group of often persistent, bioaccumulative and potentially toxic industrial chemicals. They are exclusively of anthropogenic origin and have been detected in various organisms and environmental matrices worldwide. In the course of a recent incident in which agricultural fields were extensively contaminated with PFAS-containing sludge from the paper industry, various scientific projects were initiated to increase the understanding of the hazard potential and to provide possible solutions.

In this study, the environmental behaviour of selected representatives of two PFAS classes, the perfluoroalkyl acids (PFAAs) and polyfluoroalkyl phosphate diesters (diPAPs), was investigated in the pathways soil – groundwater and soil – crop.

To simulate the substance transfer from soil to groundwater, soil columns were set up under laboratory conditions and lysimeters under field conditions. In both test variants, a discharge of PFAAs with the leachate could be observed depending on the length of the alkyl chain. The longer the alkyl chain of a PFAA, the more it was retarded in the soil and washed out with a time delay. For the investigated diPAPs, nearly no transport into deeper soil layers was detected, but a degradation into PFAAs of different chain lengths and their subsequent transport through the soil horizon were observed.

The investigation of substance uptake into crops was carried out using maize. For this purpose, plants were grown both under controlled conditions on soils applied with various PFAS and on contaminated field areas under real conditions. There was an uptake of PFAAs into the plant, whereby preferably short-chain PFAAs were taken up and long-chain PFAAs and diPAPs remained in the soil. Within the plants, the PFAS accumulated mainly in the leaves.

The results of this work demonstrate entry pathways of PFAS into groundwater and maize plants. As the consumption of both groundwater and plants presents a possible entry into the food chain, this poses a potential risk to human and animal health.

2 Kurzzusammenfassung

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) sind eine Gruppe oft persistenter, bioakkumulativer und potentiell gesundheitsbedenklicher Industriechemikalien. Sie sind ausschließlich anthropogenen Ursprungs und konnten weltweit in diversen Lebewesen und Umweltmatrices nachgewiesen werden. Im Zuge eines aktuellen Schadensfalls, bei dem landwirtschaftlich genutzte Feldflächen großflächig mit PFAS-haltigen Schlämmen aus der Papierindustrie kontaminiert worden sind, wurden verschiedene wissenschaftliche Projekte initiiert, die das Verständnis des Gefährdungspotentials erweitern und eventuelle Lösungsansätze liefern sollten.

In dieser Arbeit wurde das Umweltverhalten ausgewählter Vertreter zweier PFAS-Substanzklassen, der Perfluoralkylsäuren (PFAAs) und der Polyfluoralkylphosphatdiester (diPAPs), in den Wirkungspfaden Boden – Grundwasser und Boden – Nutzpflanze untersucht.

Zur Simulation des Substanztransports in das Grundwasser wurden Bodensäulen im Labor und Lysimeter im Freiland mit verschiedenen mit PFAS belasteten Böden errichtet. In beiden Versuchsvarianten konnte ein Austrag von PFAAs mit dem Sickerwasser in Abhängigkeit von der Länge der Alkylkette beobachtet werden. Je länger die Alkylkette einer PFAA war, desto stärker wurde sie im Boden retardiert und entsprechend zeitlich verzögert ausgewaschen. Für die untersuchten diPAPs wurde beinahe kein Transport in tiefere Bodenschichten nachgewiesen, jedoch ein Substanzabbau zu PFAAs verschiedener Kettenlängen und deren anschließender Transport durch den Bodenhorizont in das Sickerwasser.

Die Untersuchung der Substanzaufnahme in Nutzpflanzen erfolgte am Beispiel von Mais. Es wurden Pflanzen sowohl unter kontrollierten Bedingungen auf mit verschiedenen PFAS dotierten Böden als auch auf kontaminierten Feldflächen unter Realbedingungen angebaut. Es zeigte sich eine Aufnahme von PFAAs in die Pflanze, wobei mehrheitlich die kurzkettigen PFAAs aufgenommen worden und die langkettigen PFAAs sowie diPAPs im Boden zurückblieben. Innerhalb der Pflanzen akkumulierten die PFAS vornehmlich in den Blättern.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen Eintragswege von PFAS in das Grundwasser und in Maispflanzen auf. Da durch den Konsum von belastetem Wasser und Pflanzen ein Eintrag in die Nahrungskette gegeben ist, besteht ein gesundheitliches Risiko für Mensch und Tier.

3 Einleitung und Zielsetzung

Hintergrund des Forschungsprojektes war ein aktueller Schadensfall in der Region Rastatt/Baden-Baden in Baden-Württemberg, bei dem mehrere hundert Hektar landwirtschaftlicher Nutzfläche durch per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) enthaltende Papierschlämme kontaminiert wurden. Da viele PFAS-Verbindungen persistente, bioakkumulative und gesundheitsschädliche Eigenschaften aufweisen [1-3], war eine genauere Untersuchung des Schadensfalls notwendig.

Aktuelle wissenschaftliche Erkenntnisse zeigen, dass die dort detektierten Perfluorcarbonsäuren (PFCAs), eine Untergruppe der Perfluoralkylsäuren (PFAAs), Abbausubstanzen sogenannter Präkursoren (Vorläufersubstanzen) darstellen [4,5]. Diese werden in industriellen Prozessen eingesetzt und können in der Umwelt zu PFCAs abgebaut werden [6]. Um den Einfluss dieser PFCA-Bildung zu verstehen, bedarf es genauerer Untersuchungen zum Abbauverhalten der Präkursoren zu PFCAs im Boden sowie zum Transfer vom Boden in die Nutzpflanze.

Gegenstand dieser Arbeit war die Untersuchung des Sorptions- und Transportverhaltens von PFAS im Boden bei gleichzeitiger Berücksichtigung des Präkursorenabbaus und daraus folgender Effekte. Als Modell-Präkursoren wurden zwei verschiedene Polyfluoralkylphosphatdiester (diPAPs) eingesetzt, da diese im Schadensfall Rastatt einen bedeutenden Anteil der bekannten Gesamt-PFAS-Belastung darstellen [7]. Zudem sollten die Aufnahme von PFAAs einschließlich ihrer Vorläuferverbindungen aus dem Boden in die Pflanze sowie die Verteilung dieser Substanzen in verschiedenen pflanzlichen Kompartimenten untersucht werden. Die einzelnen Teilprojekte der Arbeit und die zu beantwortenden Forschungsfragen sind in Abb. 1 dargestellt.

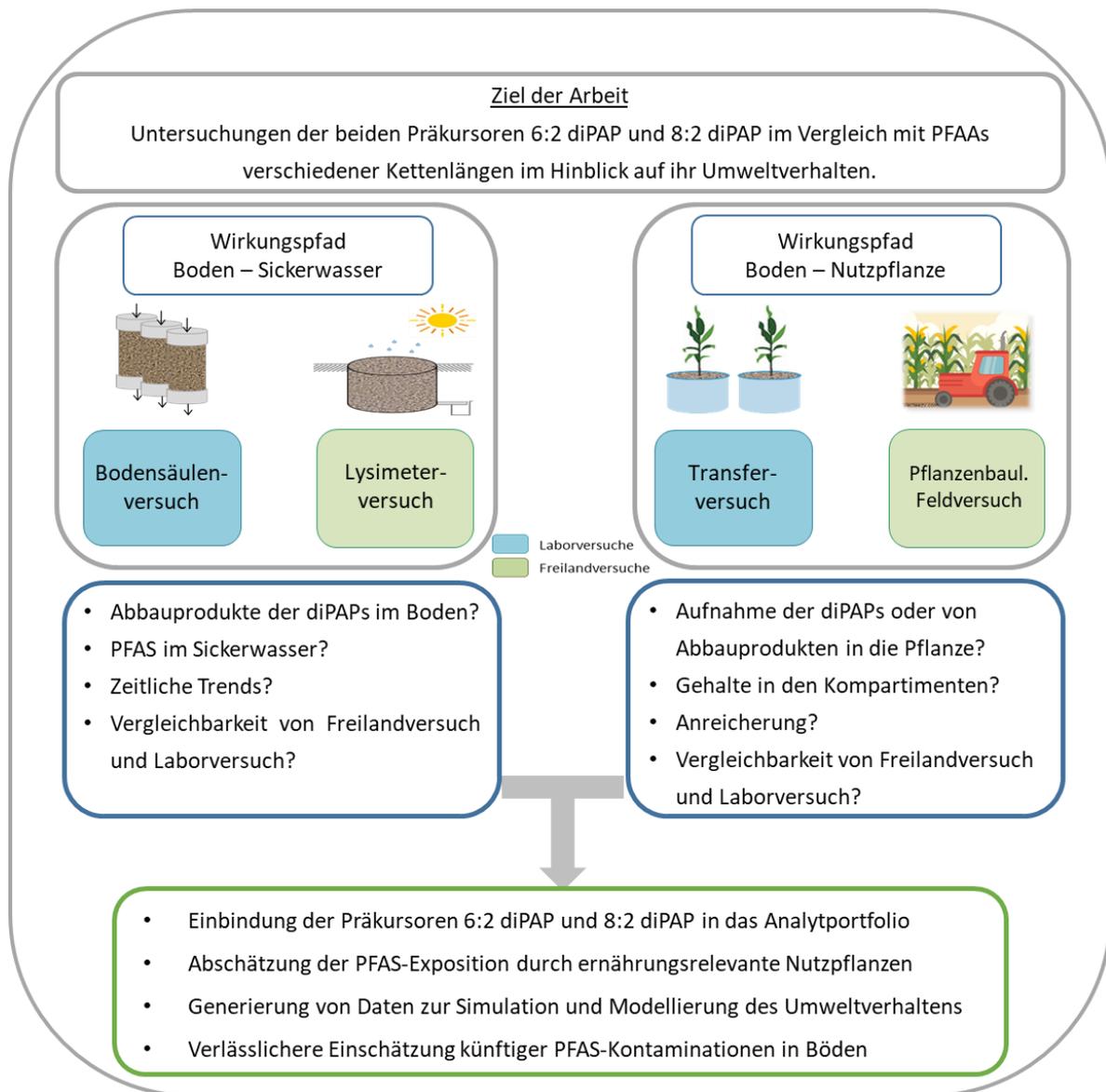


Abb. 1: Übersicht der Arbeit und Darstellung der durchzuführenden Versuche.

Für die Untersuchungen war es notwendig, analytische Methoden zur PFAS-Quantifizierung in verschiedenen Matrices (Wasser, verschiedene Pflanzenkompartimente, Boden) zu etablieren und die PFAS-Gehalte in den Matrices mittels Targetanalytik sowie mittels des Summenparameters dTOP-Assay (*direct Total Oxidizable Precursor Assay*) zu bestimmen. Zudem sollten die Methoden an das Substanzspektrum der PFAS-Kontaminationen in Baden-Württemberg angepasst werden.

Aufgrund der außerordentlich hohen Zahl an bekannten und unbekanntem PFAS-Verbindungen ist es praktisch unmöglich, die Targetanalytik aller Einzelsubstanzen zur Bestimmung der PFAS-Gesamtbelastung zu etablieren. Von zentraler Bedeutung waren daher die Ergebnisse des dTOP-Assays als neuartiger Summenparameter, die einen verbesserten Einblick in die Gesamtbelastung der baden-württembergischen Feldböden erlaubten. Der Vorteil der Methode besteht darin, dass ein breites Spektrum potentieller Präkursoren von PFCAs mittels thermischer Bildung von hochreaktiven Hydroxylradikalen chemisch oxidiert wird. Hierbei entstehen aus den oxidierbaren Präkursoren PFCAs entsprechender Kettenlängen, die anschließend per Targetanalytik quantifiziert werden können. Die dTOP-Methode gibt somit Hinweise auf Substanzen, die allein mittels Targetmethode nicht erfasst werden bzw. nicht erfassbar sind. Die Kombination aus dTOP-Assay und Targetanalytik liefert folglich einen tiefgreifenden Einblick in die PFAS-Gesamtbelastung in untersuchten Matrices.

Die Anwendung und somit Hinweise auf Anwendbarkeit und Eignung des dTOP-Assays für die in dieser Arbeit untersuchten pflanzlichen Matrices wurde bis dato in der Literatur nicht beschrieben. Entsprechende Erkenntnisse sollten im Rahmen dieser Arbeit gewonnen werden. Zur Generierung dieser Daten wurden Maispflanzen auf mit PFAS dotierten Böden gepflanzt und nach der Ernte auf ihre PFAS-Gehalte untersucht. Die Versuche wurden einerseits unter Laborbedingungen und andererseits im Freiland auf Flächen des Schadensfalls Rastatt/Baden-Baden unter natürlichen Bedingungen durchgeführt. Mithilfe der im Zuge dieser Arbeit angepassten Oxidationsmethode für pflanzliche Matrices können PFAS-Belastungen künftig einfacher und aussagekräftiger ermittelt werden. Insbesondere in verzehrbaren oder zur Viehfütterung genutzten Pflanzenkompartimenten spielen diese Ergebnisse eine wichtige Rolle, da so auch die PFAS-Exposition des Menschen über die Nahrung besser eingeschätzt werden kann.

Neben der Untersuchung des Transfers vom Boden in die Nutzpflanze sollte auch der Wirkungspfad Boden – Grundwasser in dieser Arbeit untersucht werden. Bisher wurde das Verhalten von Präkursoren in diesem Wirkungspfad nicht untersucht, sodass entsprechende Daten für Elutions- und Sorptionsprozesse gänzlich fehlen. Diese Daten wurden mithilfe einer Lysimeteranlage im Freiland und Bodensäulen im Labormaßstab generiert. Da die Bewässerung der Lysimeter nur durch natürliche Niederschlagsereignisse erfolgte und die

Anlage den Witterungen über eine lange zeitliche Periode von zwei Jahren ausgesetzt war, spiegeln die hier beobachteten Ergebnisse realitätsnahe Prozesse wider. Die Freiland-Versuchsdaten dienten schlussendlich als Referenzwerte für die im Labor durchgeführten Elutionsversuche mit Bodensäulen.

Die analytischen Daten sollen in laufenden und kommenden Studien als Grundlage für Modellierungen und Simulationen von Elutions-, Sorptions- und Transferprozessen sowie der PFAS-Exposition des Menschen verwendet werden. Damit sollen Sanierungskonzepte für aktuelle und zukünftige Schadensfälle durch die dichtere Datenlage optimiert werden, um die Gefahren durch PFAS-Kontaminationen in der Umwelt zu minimieren.

4 Theoretischer Hintergrund

4.1 Allgemeine Nomenklatur

PFAS sind eine Gruppe organischer Verbindungen, in denen Wasserstoffatome teilweise (polyfluoriert) oder vollständig (perfluoriert) durch Fluoratome substituiert sind [8]. Diese Substanzen werden in der Literatur oft weitgehend synonym als „per- und polyfluorierte Chemikalien“ (PFC, *per- and polyfluorinated chemicals/compounds*) oder in deutschsprachigen Veröffentlichungen als „perfluorierte Tenside“ (PFT) bezeichnet. Definitionsgemäß decken sich diese Bezeichnungen allerdings nicht vollständig. So werden nur Substanzen als PFT bezeichnet, die neben einer vollständigen Fluorierung der Kohlenstoffatome im Molekül auch eine Oberflächenaktivität aufweisen [9,10]. Polyfluorierte Verbindungen sowie fluorhaltige Polymerstrukturen wie Polytetrafluorethylen (PTFE) werden nicht zu den PFT gezählt [6]. Die Bezeichnung PFC ist nicht einheitlich definiert und wird aus diesem Grund in verschiedenen Publikationen unterschiedlich verwendet [11-13]. Im 1997 angenommenen Klimaschutzprotokoll von Kyoto werden unter dem Begriff PFC ausschließlich perfluorierte Kohlenwasserstoffe verstanden, welche als Treibhausgase bekannt sind. Weitere per- und polyfluorierte Verbindungen, in deren molekularer Struktur weitere chemische Elemente vorkommen, werden nicht berücksichtigt [14].

Nach einer Definition der OECD (*Organisation for Economic Co-operation and Development*; Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung) aus dem Jahr 2021 gelten alle Substanzen als PFAS, die mindestens eine vollständig fluorierte Methylgruppe (-CF₃) oder Methylengruppe (R₁-CF₂-R₂, mit R_{1/2} ≠ H, Cl, Br, I) aufweisen [15]. Hierdurch ergibt sich eine deutlich höhere Zahl an Substanzen, die als PFAS anzusehen sind, so auch fluorhaltige Biozide (z. B. Fipronil) oder Arzneimittel (z. B. Flecainid) [16].

In dieser Arbeit orientieren sich die Nomenklaturen von allen untersuchten Substanzen an einer Publikation von Buck *et al.* [6], in der verschiedene PFAS-Gruppen erstmals umfänglich definiert wurden.

4.2 Substanzklassen

Die Gruppe der PFAS umfasst eine Vielzahl verschiedener Einzelsubstanzen, die gemäß ihrem chemischen Aufbau in mehrere Substanzklassen eingeteilt werden können. Als am besten untersuchte Klasse gelten die PFAAs, die ihrerseits weiter aufgeteilt werden können, unter anderem in PFCAs und Perfluorsulfonsäuren (PFSA). Die Substanzen in diesen beiden Gruppen sind von Carbon- und Sulfonsäuren verschiedener Kettenlängen abgeleitet und können als deren perfluorierte Äquivalente angesehen werden. Die Alkylketten können linear oder verzweigt sein. Als Leitsubstanzen gelten die Perfluorooctansäure (PFOA, C₈) und die Perfluorooctansulfonsäure (PFOS, C₈), deren chemische Strukturen in Abb. 2 dargestellt sind [6].

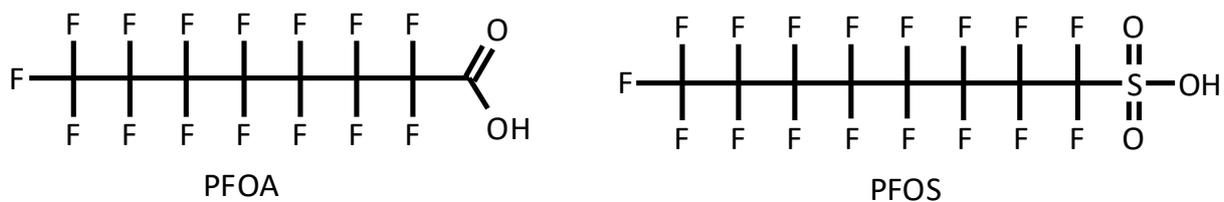


Abb. 2: Chemische Strukturen der PFAS-Leitsubstanzen PFOA (links) und PFOS (rechts).

Diese beiden Substanzen sind in zahlreichen Studien umfangreich untersucht worden, während weitere Verbindungen aus den homologen Reihen der PFCAs und PFSA erst in den letzten Jahren verstärkt in den wissenschaftlichen Fokus rückten. Die Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten der einzelnen PFAS werden im nächsten Kapitel beschrieben.

Neben den PFAAs konnten in diversen Matrices sogenannte Präkursoren nachgewiesen werden. Hierbei handelt es sich um Vorläuferverbindungen, die durch biotische und abiotische Prozesse u.a. zu PFAAs verschiedener Kettenlängen abgebaut werden können [17-19]. Die Gruppe der Präkursoren ist dabei sehr heterogen und ausschließlich über ihr Abbaupotential definiert. Unter den Präkursoren befinden sich unter anderem Sulfonamide, Fluortelomeralkohole (FTOHs) oder Phosphatester (PAPs). Bei den PAPs wird nach der Anzahl an polyfluorierten Seitenketten an der zentralen Phosphatgruppe zwischen mono-, di- und trisubstituierten Verbindungen unterschieden, die entsprechend als monoPAPs, diPAPs und triPAPs abgekürzt werden.

Die chemischen Strukturen der beiden in dieser Arbeit näher betrachteten diPAP-Verbindungen (6:2 diPAP und 8:2 diPAP) sind in Abb. 3 dargestellt.

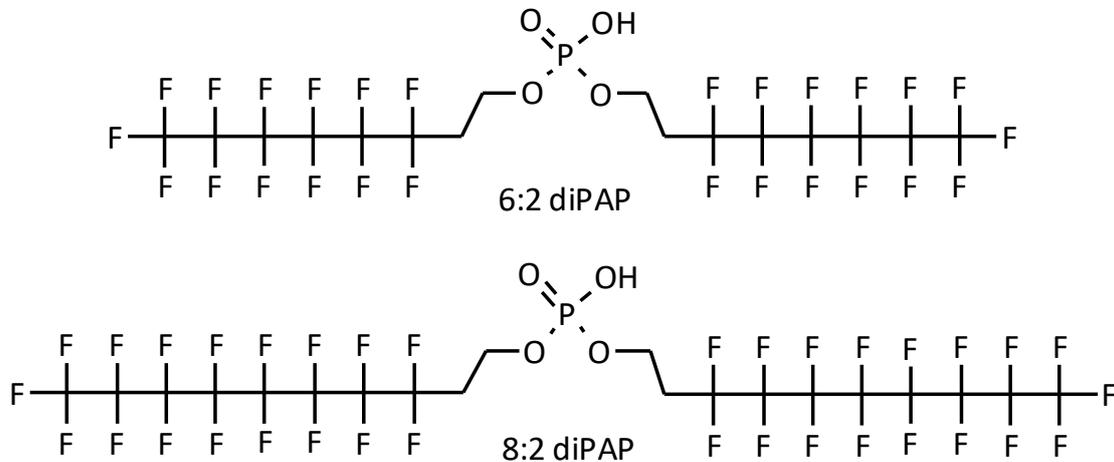


Abb. 3: Chemische Strukturen der beiden diPAP-Verbindungen 6:2 diPAP (oben) und 8:2 diPAP (unten).

Bei der Benennung der diPAPs wird das Verhältnis von fluorierten zu nicht-fluorierten Kohlenstoffatomen in den Seitenketten angegeben. Im Fall symmetrischer diPAPs, bei denen beide Seitenketten identisch sind, wird vereinfacht das für alle Ketten geltende Verhältnis verwendet, während es bei asymmetrischen diPAPs, etwa 6:2/8:2 diPAP, zur Nennung aller Seitenketten kommt.

Der Abbau von diPAPs erfolgt im ersten Schritt über die Abspaltung einer polyfluorierten Seitenkette, sodass sich entsprechende monoPAPs mit endständigen Phosphatgruppen bilden [20]. Diese Substanzen können anschließend durch eine Phosphatabspaltung zu FTOHs [20] und weiter zu per- und polyfluorierten Carbonsäuren umgesetzt werden [21]. Insbesondere für den initialen Schritt der Phosphatspaltung konnte der essentielle Einfluss von Mikroorganismen in der Matrix von Lee *et al.* [20] nachgewiesen werden. Unter sterilen Bedingungen konnte dabei kein Abbau von 6:2 diPAP zu FTOHs beobachtet werden. Von Liu und Liu [22] konnten für den 6:2 diPAP-Abbau in einem semi-dynamischen Ansatz mit aeroben Böden Perfluorpentansäure (PFPeA, C₅), Perfluorhexansäure (PFHxA, C₆) sowie 5:3 Fluor-telomercarbonsäure (FTCA) als Hauptabbauprodukte identifiziert werden, während beim Abbau von 8:2 diPAP vermehrt PFOA entstand. Die Autoren geben für den Abbau Halbwertszeiten von 12 Tagen (6:2 diPAP) und über 1.000 Tagen (8:2 diPAP) an.

Eine Substanzklasse, die in den letzten Jahren in den Fokus der Wissenschaft gerückt ist, sind Ether-PFAS. Im Unterschied zu den bisher aufgeführten PFAS-Verbindungen auf Basis per- und polyfluorierter Alkylketten wird bei Ether-PFAS das Kohlenstoff-Grundgerüst durch Etherbrücken unterbrochen [23]. Sie gelten als Alternativverbindungen der PFAS auf Basis von Alkylketten, da ihre Herstellung weniger aufwändig und dadurch kostengünstiger ist [24,25].

Als weitere große Klasse innerhalb der PFAS-Gruppe gibt es polymere Substanzen, bei denen ein meist auf Kohlenstoff- oder Kohlenstoff-Sauerstoffbasis bestehendes Rückgrat vorliegt. Dieses Grundgerüst kann mit per- oder polyfluorierten Seitenketten verbunden oder direkt fluoriert sein [26]. Als wohl weitverbreitetes Beispiel ist an dieser Stelle PTFE anzuführen, welches auch unter dem Handelsnamen *Teflon*[®] bekannt ist.

4.3 Eigenschaften & Verwendung

Die in vielen PFAS vorliegenden perfluorierten Alkylketten haben sowohl wasser- (hydrophobe) als auch fettabstoßende (lipophobe) Eigenschaften [6]. Aus ihrer Verbindung mit polaren funktionellen Gruppen, etwa endständigen Carboxyl- oder Sulfonatgruppen, ergeben sich tensidische (oberflächenaktive) Eigenschaften, die für die Herstellung diverser Produkte oder in industriellen Prozessen genutzt werden. Als Beimischung zu Imprägniermitteln werden sie auf Kleidung (Schuhe, Outdoorjacken, etc.) oder Lebensmittelverpackungen aufgetragen, um diese vor Wasser, Schmutz und Fett zu schützen [27,28]. In der Galvanikindustrie werden PFAS aufgrund ihrer Oberflächenaktivität eingesetzt, unter anderem als Schaumbildner bei Verchromungsverfahren. Durch den PFAS-Einsatz wird hierdurch das Entweichen gesundheitsschädlicher chromhaltiger Aerosole aus Verchromungsanlagen unterbunden [29]. Polymere PFAS-Verbindungen werden aufgrund ihrer hohen chemischen und physikalischen Stabilität [30] unter anderem in Dichtungsmaterialien, als Beschichtungen für Kochgeschirr oder in medizinischen Prothesen verwendet [31].

Ein weiteres Einsatzgebiet für Mischungen aus monomeren PFAS sind Löschsäume, insbesondere für Groß- und Kraftstoffbrände. Die genauen Zusammensetzungen dieser Produkte sind meist nicht veröffentlicht [32]. Ihr Einsatz beruht auf der Fähigkeit, einen

Flüssigkeitsfilm zwischen dem zu löschenden Gut und der Umgebung auszubilden, weshalb sie in englischsprachiger Literatur als *aqueous film-forming foams* (AFFF) bezeichnet werden. Durch den daraus resultierenden allseitigen Luftabschluss können auch schwer löschrare Brände (z.B. Kerosin) erstickt werden [33]. Da die PFAS-haltigen Löschräume nach Einsätzen oder Übungen oft nicht vollständig von Oberflächen entfernt werden, konnten vermehrt mit PFAS kontaminierte Flächen in Nachbarschaft zu Flughäfen und militärischen Einrichtungen identifiziert werden. Durch Auswaschungsprozesse können solche Kontaminationen zu einem Eintrag in das Grundwasser führen [34].

4.4 Herstellung

Für die Herstellung von PFAS werden weitestgehend zwei Methoden, die Elektrochemische Fluorierung (ECF) und die Telomerisierung, in industriellem Maßstab eingesetzt.

Die ECF beruht auf der Fluorierung einer Substanz (meist auf Kohlenstoffbasis) durch die Anlegung eines elektrischen Stroms bei Vorliegen von flüssigem Fluorwasserstoff als Medium. Bei der dabei ablaufenden Reaktion werden vorliegende Wasserstoffatome durch Fluoratome substituiert, wodurch perfluorierte Verbindungen entstehen [35]. Die Steuerung der Reaktionen ist schwierig und es kommt bei der ECF vermehrt zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte durch Spaltungs- oder Umlagerungsreaktionen. Als mögliche Nebenprodukte können auch verschiedene Isomere derselben Substanz entstehen, etwa in Form der linearen und verschiedener verzweigter und zyklischer Varianten. Die Produktausbeute liegt in der Regel im Bereich von etwa 70% bis 80% [35].

Die Herstellungsmethode mittels Telomerisierung wird heutzutage bevorzugt eingesetzt, da sie eine höhere Produktspezifität aufweist [6]. Aufgrund sanfterer Reaktionsbedingungen kommt es nicht zu Spaltungs- oder Zyklisierungsreaktionen, wodurch höhere Produktausbeuten erreicht werden können [35]. Der chemische Reaktionsweg bei der Telomerisierung ist in Abb. 4 dargestellt.

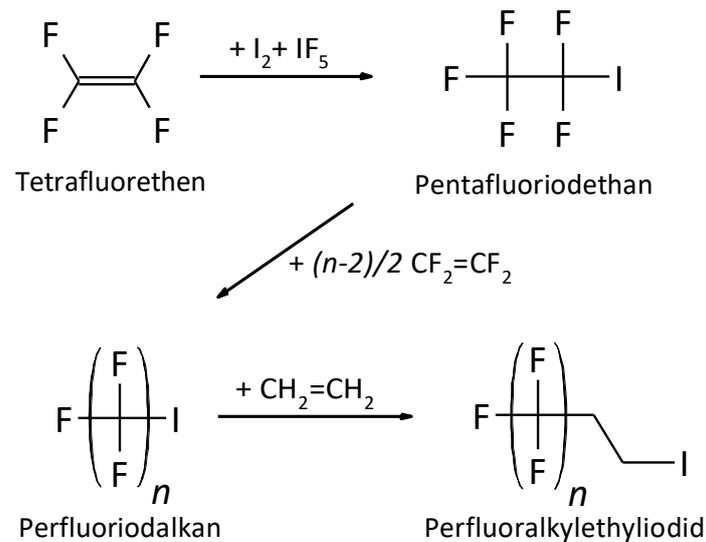


Abb. 4: Prinzip der PFAS-Herstellung durch Telomerisierungsverfahren gemäß Buck *et al.* [6].

Im ersten Schritt der Telomerisierungsreaktion wird Tetrafluorethen mit elementarem Iod sowie Iodpentafluorid umgesetzt. Ausgehend vom dabei entstehenden Pentafluoriodethan beginnt anschließend eine Polymerisierung durch weitere Reaktionen mit Tetrafluorethen. Durch die finale Reaktion mit Ethen endet die Polymerisierung und das Reaktionsprodukt Perfluoralkylethyliodid entsteht. Dieses Produkt, welches im Hinblick auf die Länge der perfluorierten Alkylkette nicht definiert ist, kann in Folgereaktionen zu Carboxylaten, Sulfonaten, Phosphateestern etc. umgesetzt werden. Somit ist durch das Telomerisierungsverfahren im Vergleich zur ECF eine höhere Bandbreite diverser PFAS-Verbindungen herstellbar [6,36].

4.5 Vorkommen

PFAS sind eine rein aus anthropogenen Quellen stammende Substanzklasse. Natürliche Quellen sind nicht bekannt [37]. Durch den Einsatz verschiedenster per- und polyfluorierter Produkte kommt es zum PFAS-Eintrag in die Umwelt, sodass PFAS in diversen Matrices ubiquitär nachgewiesen werden konnten.

4.5.1 PFAS in Umweltmatrices

In verschiedenen Ländern konnten hohe PFAS-Gehalte in Umweltmatrices nahe Standorten, an denen PFAS produziert oder eingesetzt wurden, nachgewiesen werden.

In einer Studie von Groffen *et al.* [38] konnte eine Abhängigkeit der PFOA- und PFOS-Gehalte in Böden von der Entfernung zu einer Fluorchemieanlage in Belgien festgestellt werden. Insbesondere Flächen im Umkreis von 1 km waren von einer Belastung betroffen mit maximalen Gehalten von 117 µg/kg (PFOA) und 7.800 µg/kg (PFOS). Die Belastung war auch in weiteren Matrices nachweisbar, die im Kontakt mit dem kontaminierten Boden standen, etwa in Vogeleiern oder Asseln. Eine ähnliche Entwicklung beobachteten Wang *et al.* [39] bei der Untersuchung von Matrices im Einzugsbereich einer im Betrieb befindlichen und einer geschlossenen PFAS-Produktionsstätte in China. Auf dem Gelände der aktiven Fabrik konnten dabei hohe Gehalte von PFOS (2.583 µg/kg Trockenmasse (TM)), PFOA (50,1 µg/kg TM) und Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS, C₆, 35,3 µg/kg TM) detektiert werden. In der nahen Umgebung war eine exponentielle Abnahme der Gehalte in untersuchten Böden in Abhängigkeit von der Entfernung zur Fabrik nachweisbar. In dem geschlossenen Produktionsbetrieb, der zum Zeitpunkt der Studie bereits acht Jahre stilllag, wurden Maximalgehalte von 340 µg/kg TM (PFOS), 0,53 µg/kg TM (PFOA) und 3,01 µg/kg TM (PFHxS) quantifiziert.

Neben PFAS-produzierenden Betrieben sind auch Flughäfen oder Brandübungsplätze als stark kontaminierte Flächen identifiziert worden. Dies ist durch den Einsatz PFAS-haltiger Löschschäume zu erklären, die hauptsächlich für Groß- und Treibstoffbrände eingesetzt werden. In einer Studie von Anderson *et al.* [40] zu PFAS-Belastungen an Militärbasen der U.S. Air Force wurden erhöhte Gehalte von PFOS (max. 9.700 µg/kg), PFHxS (max. 1.300 µg/kg), Perfluoroctansulfonamid (FOSA, max. 620 µg/kg) und Perfluordecansulfonsäure (PFDS, C₁₀, max. 265 µg/kg) in Oberböden nachgewiesen. Bei FOSA handelt es sich um eine Präkursorverbindung, aus der die Bildung von PFOS als Abbauprodukt möglich ist. Ähnliche Bodenbelastungen wurden in weiteren Studien auch in Finnland [41], Australien [42] und Norwegen [43] in der Nähe von Brandübungsplätzen nachgewiesen.

Auf verschiedenen Wegen kann es zum PFAS-Eintrag in den Wasserkreislauf kommen. Dies geschieht oft entweder durch Industrie- und Kommunalabwässer, die in Kläranlagen nicht vollständig von PFAS gereinigt werden können [44-46] oder durch einen PFAS-Transport aus belasteten Oberflächen mit natürlichem Niederschlag in das Grundwasser [47,48]. So konnten Gallen *et al.* [49] bei der Untersuchung mehrerer australischer Kläranlagen PFAS-Konzentrationen (Summe von PFAAs) von bis zu 440 ng/L im zufließenden Wasser und bis zu 560 ng/L im Abwasser nachweisen mit PFHxS, PFOS und PFOA als Hauptverbindungen. Die im Durchschnitt zu beobachtende Zunahme der PFAA-Konzentrationen um etwa den Faktor 10 wurde auf die Degradation von Präkursoren zurückgeführt, die nicht separat erfasst wurden. Im Klärschlamm, der neben dem Abwasser als Produkt der Wasserreinigung in Kläranlagen anfällt, wurden maximale PFAS-Gesamtgehalte von 150 µg/kg quantifiziert, wobei sich langkettige PFAAs – vor allem PFOS und Perfluordecansäure (PFDA, C₁₀) – vermehrt in dieser Matrix anreicherten.

Durch die Aufbringung von Klärschlämmen auf landwirtschaftlich genutzte Böden kam es in der Vergangenheit zur Kontamination von Feldflächen mit PFAS. In Deutschland sind insbesondere die Schadensfälle in der Region Rastatt/Baden-Baden (Baden-Württemberg) sowie in Brilon-Scharfenberg (Sauerland, Nordrhein-Westfalen) zu nennen.

In Rastatt wurden im Jahr 2013 erhöhte PFAS-Gehalte im Wasser eines Brunnens gemessen, die schlussendlich auf naheliegende kontaminierte Felder zurückgeführt werden konnten. Als Grund für die Verunreinigung konnte die Aufbringung von Düngemitteln identifiziert werden, die mit PFAS-belasteten Abfallschlämmen aus der Papierindustrie vermischt worden waren [50]. In den Böden konnten PFCAs und PFSAAs verschiedener Kettenlängen, PAPs, FOSA-basierte Verbindungen sowie Perfluoroctansulfonamidoethanol-basierte Phosphatester (SAmPAPs) detektiert werden [7]. Die PFAS-Gesamtbelastung ist stark vom genauen Ort der Probenahme abhängig, was auf eine hohe Heterogenität der Belastung auf den Feldern zurückzuführen ist [51]. Sie wird studienabhängig mit 132 – 559 µg/kg [51] bis zu 1.571 ± 1.058 µg/kg [52] angegeben. Innerhalb der Bodenhorizonte sind die obersten Bodenschichten am stärksten belastet, während die PFAS-Gehalte mit steigender Schichttiefe abnehmen [53].

Der Schadensfall im nördlichen Sauerland wurde zuerst im Jahr 2006 von Skutlarek *et al.* [54] beschrieben, die erhöhte PFAS-Gehalte von maximal 4.385 ng/L mit PFOA als Hauptsubstanz in der Möhne detektierten. Aufgrund fehlender chemischer Industrie in der Region wurde ein Eintrag in den Fluss ausgehend von belasteten Feldern angenommen. Dies konnte in anschließenden Studien bestätigt werden [50,55]. Auch hier konnte die Aufbringung PFAS-haltiger Klärschlamm-mischungen als Grund der Belastung identifiziert werden [56].

Sowohl durch Auswaschungsprozesse aus kontaminierten Böden als auch durch die Einleitung von PFAS-haltigen Abwässern kommt es zu Belastungen von Flüssen und Seen. Dabei korrelieren die PFAS-Konzentrationen in Gewässern häufig mit der Anzahl und Entfernung von naheliegenden Industrieanlagen und bewohnten Gebieten. So konnten in entlegenen Seen und Flüssen in Kanada und Finnland zwar in allen untersuchten Wasserproben verschiedene PFAS nachgewiesen werden, die jeweiligen Gesamtgehalte lagen jedoch stets unter 2 ng/L [57,58]. Im Gegensatz dazu wurden im Rhein, der sich durch einen höheren Besiedelungsgrad auszeichnet, Konzentrationen von 1,7 – 13 ng/L in Ufernähe [59] und 15 – 32 ng/L in der Flussmitte [55] allein für PFOS nachgewiesen. Erheblich höhere Konzentrationen konnten in chinesischen Flüssen detektiert werden, die sich in der Nähe von PFAS-Produktionsbetrieben befinden. So konnten im Jiulong-Fluss (Provinz Fujian) Gesamt-PFAS-Konzentrationen von bis zu 410 ng/L nachgewiesen werden, wobei PFHxA die in den höchsten Konzentrationen detektierte Verbindung war [60]. Im Dongzhulong-Fluss (Provinz Shandong) nahe einer Produktionsstätte für Fluoropolymere wurden PFAS-Gehalte von maximal 69.500 ± 1.660 ng/L detektiert, wobei PFOA in den größten Anteil an der Gesamtbelastung ausmachte [61]. Diese hohen PFAS-Konzentrationen sind kritisch zu betrachten, da sich beide Flüsse nahe bewohnter Gebiete befinden. Somit ist eine Gefährdung der Bevölkerung, etwa durch die Nutzung von Flusswasser für die Trinkwassergewinnung oder die Bewässerung von Feldern nicht auszuschließen [62].

4.5.2 PFAS in pflanzlichen Matrices

Die Aufnahme von PFAS aus kontaminierten Böden konnte für diverse Pflanzenarten beobachtet werden. Dabei konzentrieren sich die meisten Studien auf als Nahrungsmittel genutzte Pflanzen, etwa verschiedene Getreide [63-65], diverse Gemüse [62,66,67] oder Obst [67,68]. Es konnte in mehreren Studien festgestellt werden, dass kurzkettige PFAS in höherem Maße aufgenommen als ihre langkettigen Äquivalente und in die oberirdischen Pflanzenkompartimente transportiert werden [65,69,70]. Da die Substanzaufnahme in die Pflanze zu großen Teilen über einen passiven Transport mit dem Wasserstrom erfolgt [71], wurde die erhöhte Aufnahme kurzkettiger PFAS insbesondere auf die höhere Wasserlöslichkeit und die damit einhergehende höhere Verfügbarkeit für die Pflanze zurückgeführt.

Hohe PFAS-Gehalte in landwirtschaftlich genutzten Böden können negative Effekte auf den Wuchs der Feldpflanzen haben. So kam es bei einem Vorliegen von PFOA und PFOS in Gehalten von je 25 mg/kg im Boden in darauf wachsenden Kulturen (Weizen, Hafer, Weidelgras und Kartoffeln) zu toxischen Effekten. Diese äußerten sich in einem verminderten Wuchs, einer Gelbfärbung der Sprosse und Blätter sowie einem frühzeitigen Absterben der Versuchspflanzen. Bei Mais waren die Effekte bei gleicher Bodenbelastung geringer ausgeprägt [72]. Zudem konnten in diversen Pflanzen negative Auswirkungen unter anderem auf das Wurzelwachstum und die Photosyntheseaktivität [73,74] sowie die Biomasseproduktion [75,76] bei erhöhten PFAS-Konzentrationen im Aufwuchsmedium nachgewiesen werden.

4.5.3 PFAS in tierischen Matrices

Der Austrag von PFAs in das Grundwasser stellt einen Eintragspfad in die Umwelt und folglich in die Nahrungskette dar. Dies trifft insbesondere auf aquatische Organismen zu, da sich diese in dauerhaftem Kontakt mit dem sie umgebenden wässrigen Medium befinden. In einer Studie von Abercrombie *et al.* [77] konnte die Aufnahme und Anreicherung von PFOA und PFOS in Larven von Fröschen (*Rana pipiens*), Kröten (*Anaxyrus americanus*) und Salamandern (*Ambystoma tigrinum*) nachgewiesen werden. Die Biokonzentrationsraten innerhalb der Tiere

betrogen hierbei für PFOA maximal dem 2,5-fachen der Konzentration im umgebenden Wasser und für PFOS maximal dem 230-fachen. Die Aufnahme und Anreicherung beider Substanzen erfolgte hierbei ausschließlich über die Haut und die Kiemen, das eingesetzte Futter war nicht mit PFAS belastet. Da die untersuchten Amphibienlarven unter natürlichen Umständen als Futtertiere für in der Nahrungskette höherstehende Lebewesen (aquatisch und terrestrisch) dienen, gehen die Autoren von einem erhöhten PFAS-Biomagnifikationspotential aus.

Als Beispiel für ebensolche Organismen können die in einer Studie von Hoa *et al.* [78] untersuchten Fische (*Hypophthalmichthys nobilis*, *Cyprinus carpio*, *Labeo rohita* und *Tilapia* spp.) herangezogen werden. Die als Speisefische genutzten Tiere wurden in zwei stadtnahen Seen bei Hanoi (Vietnam) gefangen und auf ihre PFAS-Gehalte hin untersucht. Hierbei wurden artunabhängig sowohl im Muskelgewebe als auch im Blut und im Lebergewebe verschiedene PFCAs und PFSA's detektiert. Die höchsten Gesamtgehalte wurden im Blut der Fische quantifiziert (5,2 – 25 µg/L), gefolgt vom Lebergewebe (2,7 – 6,6 µg/kg). Das Muskelgewebe war mit 0,51 – 2,6 µg/kg am geringsten mit PFAS belastet. Es kann von einer Aufnahme sowohl über die Kiemen als auch über die Nahrung ausgegangen werden. Aufgrund ihrer Nutzung als Speisefische tragen die PFAS-Gehalte in den Tieren zu einer erhöhten Aufnahme durch Menschen bei, was aufgrund der bekannten gesundheitlichen Bedenken (vgl. Kapitel 4.6 Toxikologie) kritisch betrachtet werden sollte.

Da zahlreiche PFAS strukturbedingt zur Bioakkumulation neigen, reichern sie sich besonders in Lebewesen im oberen Teil der Nahrungskette an. Aus diesem Grund konnten sie selbst in den Geweben von Weddellrobben [79] und Eisbären [80,81] fernab jeglicher menschlicher Zivilisation nachgewiesen werden.

4.5.4 PFAS in Humanmatrices

Auch der Mensch ist aufgrund seiner Position am oberen Ende der Nahrungskette einer erhöhten Bioakkumulationsgefährdung ausgesetzt. PFAS können dabei über diverse Aufnahmewege in den menschlichen Körper gelangen, etwa durch Trinkwasser [82-84], tierische und pflanzliche Nahrung [85-87] sowie sonstige Umweltfaktoren [88-90]. So konnten im Blut von Anglern, die regelmäßig Fisch aus dem belasteten Mönnesee verzehrten, erhöhte PFOA- und PFOS-Konzentrationen im Blut nachgewiesen werden. Diese lagen bei 16 µg/L für PFOA und bei 80 µg/L für PFOS, während in einer Vergleichsgruppe nur Konzentrationen von 7,9 µg/L PFOA und 7,1 µg/L PFOS bestimmt wurden [91].

In einer Studie von Göckener *et al.* [92] wurden Blutproben aus Deutschland aus dem Zeitraum 2009 bis 2019 auf diverse PFAS untersucht. PFOA und PFOS konnten dabei in allen Proben nachgewiesen werden mit Maximalkonzentrationen von 14,0 µg/L (PFOA, Probejahr 2009) und 14,1 µg/L (PFOS, Probejahr 2009). Die entsprechenden Mediankonzentrationen lagen bei 3,9 µg/L (PFOA) und 9,5 µg/L (PFOS). Neben den beiden Leitsubstanzen wurden zudem Perfluornonansäure (PFNA, C₉) in 82% der Proben und PFHxS in 95% der Proben detektiert, allerdings in geringeren Konzentrationen (max. 4,6 µg/L). Der Nachweis weiterer PFCAs und PFSAAs sowie Präkursoren wie 8:2 Fluortelomersulfonsäure (FTS) und *N*-Methylperfluorooctansulfonamidoessigsäure (*N*-MeFOSAA) war nur in einzelnen Blutproben möglich. Insgesamt konnte über den Studienzeitraum hinweg eine Abnahme der Konzentrationen von bekannten PFAS beobachtet werden.

Auch in menschlicher Muttermilch konnten weltweit PFAS nachgewiesen werden [93-95]. In einer global aufgestellten Studie von Fiedler und Sadia [96] wurde Muttermilch auf enthaltene Gehalte von PFOA und PFOS untersucht. Hierbei lagen die Gehalte von PFOA bei 6,20 – 37,4 ng/kg und diejenigen von PFOS (Summe aus linearer und verzweigter Form) bei < 6,2 – 212 ng/kg. Es konnte eine signifikant höhere PFOA-Belastung in den Industrienationen im Vergleich zu Entwicklungsländern nachgewiesen werden, während die Bevölkerungsdichte nicht als Einflussparameter angesehen wurde.

4.6 Toxikologie

Aufgrund des beschriebenen Vorkommens von verschiedenen PFAS in diversen Umweltmatrices sind die toxikologischen Eigenschaften der Substanzklasse von hohem Interesse, um eine Gefährdung für Mensch und Natur abschätzen zu können. Die durchgeführten Untersuchungen zu Bioakkumulationsverhalten, akuter und chronischer Toxizität konzentrierten sich dabei oft auf die beiden Leitsubstanzen PFOA und PFOS.

In Studien zur Untersuchung toxikologischer Effekte von Chemikalien werden häufig aquatische Lebewesen eingesetzt, da sie stets mit dem sie umgebenden Medium im Kontakt stehen. Im Falle von Amphibien ist die Haut zudem recht durchlässig, wodurch Substanzaufnahmeeraten erhöht liegen [97]. In einer Studie von Flynn *et al.* [98] mit *Rana pipiens*, *Anaxyrum americanus* und *Ambystoma tigrinum* konnte beobachtet werden, dass bereits PFOA-, PFHxS- und PFOS-Konzentrationen im Medium ab 10 µg/L einen negativen Einfluss auf die Körpergröße und die Entwicklungsgeschwindigkeit vom Larvenstadium zum adulten Tier hatten. In einer weiteren Studie wurden Fehlbildungen der Schwimmblase und des Kopfes von Zebrafischen (*Danio rerio*) auf die Anwesenheit von PFHxS und PFOS im Wasser zurückgeführt [99].

Im Allgemeinen werden die beiden PFAS-Leitsubstanzen PFOA und PFOS als wenig bis mäßig toxisch angesehen [3,100]. Dennoch sind sie kritisch zu betrachten, da reproduktionstoxische Eigenschaften in Menschen nachgewiesen wurden [101-103], ebenso ein Einfluss der PFAS-Konzentration im Blut auf das endokrine System [104,105]. Eine Erhöhung des Krebsrisikos besteht insbesondere für Brust- und Eierstockkrebs [106,107]. Durch das bioakkumulative Verhalten verschiedener PFAS können sie über einen langen Zeitraum zu negativen Effekten im Körper führen. Das Bioakkumulationsverhalten ist stark substanzabhängig. So reichern sich PFASs stärker im Körper an als ihre PFCA-Äquivalente und langkettige stärker als kurzkettige Verbindungen [108,109]. Die Ausscheidung erfolgt vornehmlich über den Urin [110]. In einer Studie von Li *et al.* [111] wurden die Halbwertszeiten mehrerer PFAAs im menschlichen Körper bestimmt. Hierbei ergaben sich 2,8 – 3,2 Jahre für PFOA, 4,3 – 5,2 Jahre für PFHxS und 2,7 – 3,1 Jahre für PFOS.

Von der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA, *European Food Safety Authority*) wurde im Jahr 2020 ein Grenzwert von 4,4 ng/kg Körpergewicht pro Woche als tolerierbare wöchentliche Aufnahme (TWI, *tolerable weekly intake*) für die Summe aus PFHxS, PFOS, PFOA und PFNA definiert [112]. Dieser Grenzwert legt diejenige wöchentliche Menge fest, die bei lebenslanger Aufnahme nach aktuellem Wissensstand zu keinen negativen Gesundheitseffekten führen wird. Im Fall der PFAS war der negative Effekt erhöhter Konzentrationen im Blut auf die Immunabwehr entscheidend, was insbesondere bei Kleinkindern zu gesundheitlichen Gefahren führen kann. Der für PFAS festgelegte TWI soll folglich verhindern, dass Mütter eine PFAS-Belastung des Körpers erreichen, die über die Muttermilch zu Serumspiegeln beim Säugling führen würde, die wiederum mit negativen Auswirkungen auf das Immunsystem verbunden sind. Da bereits der bis 2020 geltende TWI-Wert von 42 ng/kg Körpergewicht pro Woche allein für PFOA und von 91 ng/kg Körpergewicht pro Woche für PFOS von großen Teilen der Bevölkerung überschritten wurde [113], ist dies auch für den seit 2020 geltenden erniedrigten Grenzwert anzunehmen.

4.7 Verbote und Einschränkungen

Im Jahr 2002 wurde eine Stellungnahme der OECD zum Umweltverhalten und der Toxikologie von PFOS veröffentlicht [114]. Auf dieser Grundlage verabschiedete das Europäische Parlament 2006 eine Richtlinie, nach der sowohl die Herstellung als auch die Verwendung von PFOS innerhalb der Europäischen Union eingeschränkt wurde [115]. Gemäß dieser Richtlinie galt ab 2008 ein maximaler PFOS-Gehalt von 0,005 Masseprozent in jeglichen Erzeugnissen, für Zwischenprodukte lag er bei 0,1 Masseprozent. Oberflächenbeschichtungen und Imprägnierungen von Textilien unterlagen einem Grenzwert von 1 µg/m². Ausnahmen wurden für Industriezweige und Erzeugnisse erlassen, bei denen der Einsatz von PFOS als unabdingbar angenommen wurde, etwa in der Verchromungsindustrie, bei der Herstellung von Hydraulikflüssigkeiten für die Luftfahrt und für Fotopapiere und -filme. Sollte PFOS von Herstellern eingesetzt werden, waren Strategien zur Minimierung eines Substanzeintrags in die Umwelt erforderlich. Die Aufnahme von PFOS in die Substanzliste des *Stockholmer Übereinkommens über persistente organische Schadstoffe* (POP-Konvention, *persistent organic pollutants*) erfolgte 2009 [116]. Im Folgejahr wurde der maximale PFOS-Gehalt in

Erzeugnissen von 0,005 Masseprozent auf den noch heute geltenden Grenzwert von 0,001 Masseprozent gesenkt [117,118].

Von der Europäischen Kommission wurde 2017 die Limitierung der Herstellung und des Einsatzes von PFOA verabschiedet. Beschlossen wurde ein Verbot des Herstellens, Verwendens und Inverkehrbringens der Substanz ab 2020, sofern die in Erzeugnissen oder Zwischenprodukten enthaltenen Mengen über den Grenzwerten von 25 ppb PFOA (entspricht 25 µg/kg) oder 1.000 ppb für die Summe aller PFOA-Vorläufersubstanzen (entspricht 1 mg/kg) liegen. PFOA-Vorläufersubstanzen werden im Gesetzestext definiert als „Stoffe, die aufgrund ihrer Molekularstruktur potenziell zu PFOA abgebaut oder in PFOA umgewandelt werden können“. Es existieren Ausnahmen für bestimmte Anwendungsfälle [119]. Zusätzlich wurde PFOA im Jahr 2019 bei gleichbleibenden Grenzwerten in die POP-Konvention aufgenommen [120,121]. Neben PFOS und PFOA wurde 2021 ein Verbot der Herstellung, der Verwendung und des Inverkehrbringens der langkettigen PFCAs (C₉ bis C₁₄) verabschiedet, das ab dem 25. Februar 2023 gelten soll [122]. Zudem liegen aktuell Anträge von Deutschland und Norwegen vor, die beiden Verbindungen PFHxA und PFHxS europaweit zu regulieren [123,124].

Auch für die Nutzung von Klärschlamm als Düngemittel bestehen Grenzwerte für PFAS. Gemäß der Düngemittelverordnung (DüMV) ist die Aufbringung PFAS-haltiger Klärschlämme auf Felder nur bei Gesamtgehalten (Summe aus PFOA und PFOS) von unter 100 µg/kg TM Klärschlamm erlaubt [125]. Zusätzlich schreibt die Klärschlammverordnung (AbfKlärV) eine Analyse von Klärschlämmen auf PFOA und PFOS bei Abgabe an Dritte vor [126].

In einer Entschließung des Europäischen Parlaments aus dem Jahr 2020 wurde die Europäische Kommission aufgefordert, „einen zügigen schrittweisen Ausstieg aus allen nicht wesentlichen Verwendungen von PFAS sicherzustellen und im Rahmen der Nachhaltigkeitsstrategie für Chemikalien die Entwicklung sicherer und nicht persistenter Alternativen zu allen Verwendungen von PFAS zu beschleunigen“ [127]. Hierfür sei zunächst eine Definition einer „wesentlichen Verwendung“ notwendig. Eine Umsetzung der Entschließung erfolgte bis dato noch nicht.

4.8 Analytik

Für den Nachweis von PFAS in Umweltproben sind sensitive Nachweismethoden notwendig, da die Gehalte in natürlichen Matrices oft im ppb-Bereich (entspricht $\mu\text{g}/\text{kg}$) liegen. Analytische Methoden beinhalten dabei häufig Extraktionsschritte, die die Analyten zunächst von der Matrix trennen. Das Substanzgemisch wird anschließend oft chromatographisch aufgetrennt und mittels massenspektrometrischer Methoden analysiert [6,128].

Bei allen Arbeiten im Bereich der PFAS-Analytik muss das ubiquitäre Vorkommen dieser Substanzklasse beachtet werden. So bestehen auch viele Laborutensilien und Bauteile der Messinstrumente aus PFAS-Polymeren, die zu hohen Hintergrundbelastungen in Proben und Messsystemen führen können. Daher muss weitestgehend auf die Verwendung dieser Materialien verzichtet und Alternativen aus anderen Polymeren, Metall oder Ähnlichem verwendet werden. Auch Chemikalien müssen eine hohe Qualität hinsichtlich ihrer Reinheit aufweisen, da auch sie PFAS in geringen Mengen enthalten können [6].

4.8.1 Extraktionsmethoden

Im ersten Schritt vieler analytischen Methoden für den Nachweis und die Quantifizierung von PFAS wird eine Extraktion der zu untersuchenden Matrix durchgeführt. Hierbei können verschiedene Lösungsmittel, etwa Methanol [86,129,130] oder Acetonitril [131,132] verwendet werden. Auch eine gleichzeitige Verwendung von *tert*-Butylmethylether (MTBE) und dem Ionenpaarreagenz Tetrabutylammonium (TBA) wird beschrieben [133,134]. Bei dieser Extraktionsmethode bildet das kationische TBA ein Ionenpaar mit einem anionischen PFAS-Molekül, welches dann aufgrund seiner neutralen Gesamtladung in die organische Etherphase übergehen kann. Diese Methode ist für kationische oder ungeladene PFAS-Analyten ungeeignet [135]. Das Prinzip der Ionenpaarbildung ist in Abb. 5 am Beispiel von PFOS dargestellt.

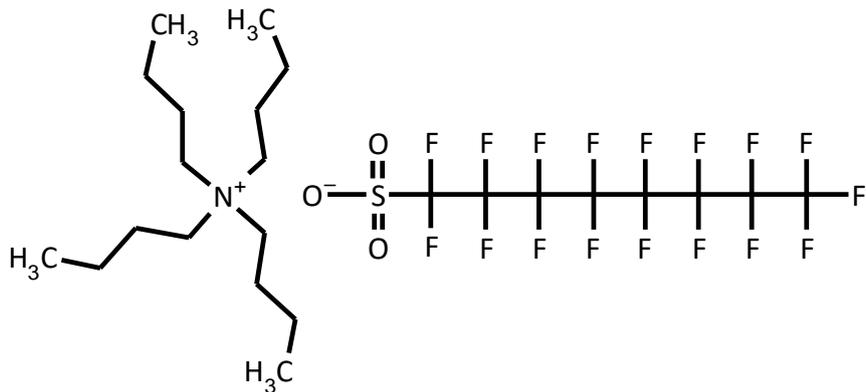


Abb. 5: Prinzip der Bildung eines Ionenpaares zwischen Tetrabutylammonium (links) und PFOS (rechts).

Nach erfolgter Matrixextraktion wird in vielen Studien eine Aufreinigung des gewonnenen Extrakts mittels Festphasenextraktion (SPE, *solid phase extraction*) durchgeführt. Häufig werden dafür Materialien verwendet, die als schwache Anionenaustauscher (WAX, *weak anion exchange*) wirken [136,137]. Anionische Analyten werden auf der Oberfläche des Materials reversibel gebunden und können somit von mitextrahierten Matrixbestandteilen getrennt werden. Bei der anschließenden Elution, für die häufig ammoniakalisches Methanol verwendet wird, werden die Analyten vom Sorbens gelöst [132,138]. Neben WAX-Materialien kommen auch polymere Sorbenzien [139] und Aktivkohle [140] zum Einsatz. Bei auftretenden Trübungen der Analytlösungen können diese durch Filtrationsschritte abgetrennt werden. Die dabei verwendeten Filtermaterialien sind häufig Glasfaser [141], Nylon [142] oder regenerierte Cellulose (RC, *regenerated cellulose*) [143].

4.8.2 Chromatographie und hochauflösende Massenspektrometrie

Neben den beiden Leitsubstanzen PFOA und PFOS sind auch viele weitere PFAS-Verbindungen mittels Flüssigchromatographie und anschließender hochauflösender Massenspektrometrie (LC-HRMS) quantifizierbar. Ausnahmen bestehen unter anderem für flüchtige PFAS, für die andere Bestimmungsmethoden (meist Gaschromatographie) bestehen [88,90]. Die Substanztrennung erfolgt oft durch den Einsatz von Chromatographiesäulen mit unpolaren Säulenmaterialien, an denen die per- und polyfluorierten Alkylketten der PFAS retardiert

werden [129,144,145]. Dieser Effekt tritt bei Substanzen mit langen Alkylketten verstärkt auf, sodass langkettige PFAS nach kurzkettingen Äquivalenten eluieren [146].

Nach dem Austritt aus der Chromatographiesäule gelangt das Eluat in das Massenspektrometer. In diesem werden die Analyten zunächst ionisiert. Da die meisten PFAS (PFCAs, PFSA, PAPS, etc.) zur Bildung von Anionen neigen, wird oft eine Elektrosprayionisation im negativen Modus (ESI (-)) durchgeführt. Dabei entstehen Molekülionen der Form $[M-H]^-$, während Fragmentierungen weitgehend unterbunden werden. Die Ionisation wird durch die Anlegung einer elektrischen Spannung von 3 – 4 kV an die Kapillare, durch die das Eluat in das Innere des Massenspektrometers gelangt, erreicht [147]. Durch den Austritt aus der Kapillare kommt es zur Ausbildung feiner Lösungsmitteltropfen, die im Luft- oder Stickstoffstrom verdampfen. Die in den Tropfen vorliegenden geladenen Analyten stoßen sich aufgrund des sich stetig verringernden Volumens immer stärker gegenseitig ab. Bei Überschreitung eines spezifischen Ladung-zu-Volumen-Verhältnisses (Rayleigh-Limit) führen die abstoßenden Kräfte der Ionen zu einem Zerfall der Lösungsmitteltropfen und zur Bildung eines feinen Analytnebels. Dieser Effekt wird als Coulomb-Explosion bezeichnet. Die fein verteilten Analyt-Ionen werden anschließend in den Massenanalysator des Massenspektrometers geleitet [146-148].

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Massenspektrometer mit einer Orbitrap-Einheit als Massenanalysator verwendet. Der Aufbau des Instruments ist in Abb. 6 dargestellt.

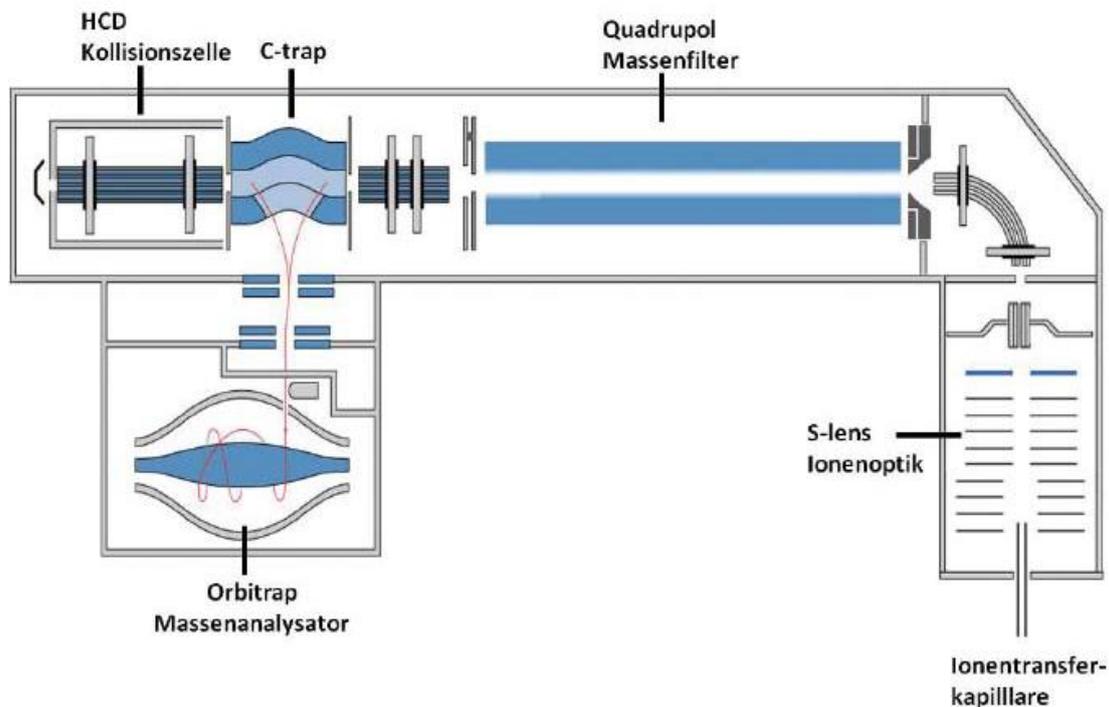


Abb. 6: Aufbau eines Orbitrap-Massenspektrometers [149].

Die beiden zentralen Bauteile innerhalb des Massenspektrometers sind der Quadrupol-Massenfilter und der Orbitrap-Massenanalysator. Der Quadrupol besteht aus zwei sich gegenüberliegenden Elektrodenpaaren entgegengesetzter Polarität. Durch das Anlegen von Gleich- und Wechselspannungen können ionisierte Analyten ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (m/z) gemäß von ihrer geraden Flugbahn abgelenkt werden. Sie werden entweder in Richtung der Ionenfalle gelenkt oder aus dem Messsystem hinausbefördert [146]. In der Ionenfalle werden die Analyt-Ionen durch ein Spannungsfeld stabilisiert. Sie gelangen anschließend gebündelt in den Massenanalysator, in dem es zur Ausbildung einer stabilen Flugbahn kommt. Die Flugbahn der Ionen nimmt eine spiralförmige oszillierende Form um die innere Elektrode herum an. Dabei ist die Frequenz der axialen harmonischen Schwingung vom m/z -Verhältnis der Analyten abhängig [150]. Die Flugbahn eines Analyt-Ions in einem Orbitrap-Massenanalysator ist in Abb. 7 dargestellt.

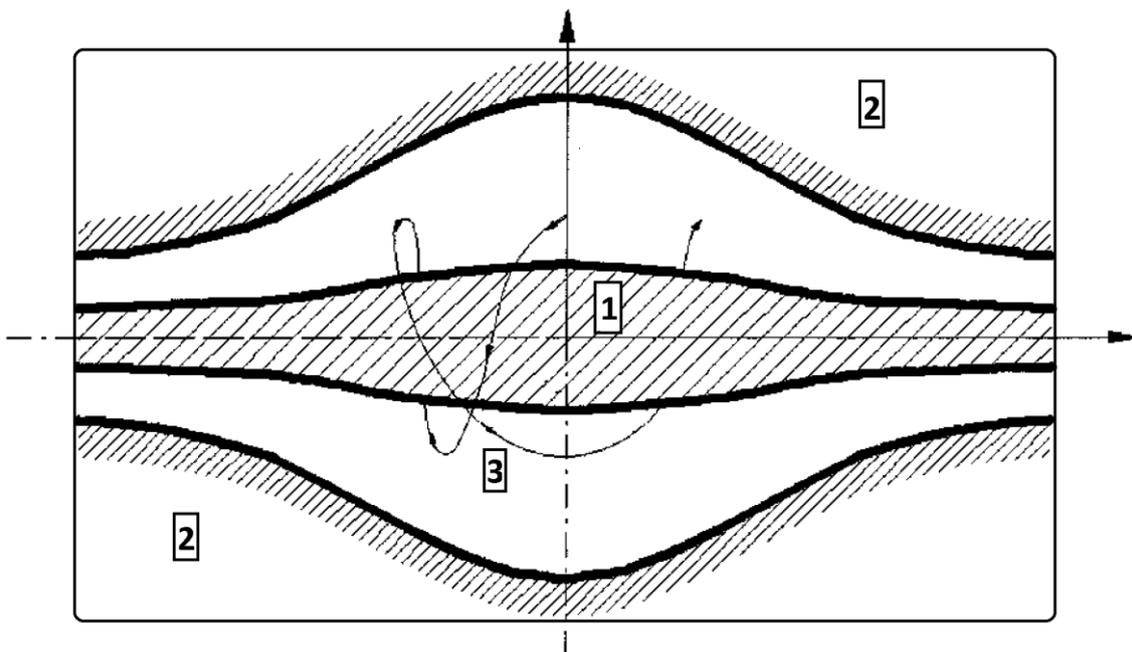


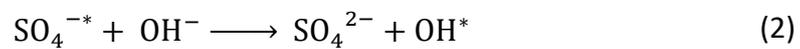
Abb. 7: Schematischer Aufbau eines Orbitrap-Massenanalysators mit der inneren Elektrode (1), der äußeren Elektrode (2) und der Flugbahn eines Ions (3) gemäß Makarov [150].

Die Übersetzung der Ionenbewegung in ein auswertbares Massenspektrum erfolgt auf Grundlage der sich periodisch ändernden Spannung zwischen den Enden der äußeren Elektrode. Diese entsteht durch die stetige Schwingung des Ionenstroms zwischen den Elektroden [147]. Durch die Ausbildung einer stabilen Flugbahn kann der Ionenstrom über einen längeren Zeitraum gemessen werden, weshalb sich Orbitrap-Massenspektrometer durch eine hohe Auflösung auszeichnen. Hierdurch können auch Substanzen mit ähnlichen molaren Massen nebeneinander analysiert und quantifiziert werden [147,148].

4.8.3 (d)TOP-Assay

Neben analytischen Targetmethoden, bei denen einzelne Substanzen nachgewiesen und quantifiziert werden, kommen auch Summenparametermethoden zur Erfassung der Gesamtheit der vorliegenden PFAS zum Einsatz. Aufgrund der hohen Anzahl und strukturellen Vielfalt der PFAS besteht derzeit kein Summenparameter, der ausnahmslos und ausschließlich alle PFAS-Verbindungen erfasst.

Eine Möglichkeit zur Quantifizierung aller in einer Probe vorkommenden oxidierbaren PFAS wurde 2012 von Houtz und Sedlak [151] beschrieben. Diese als *Total Oxidizable Precursor (TOP) Assay* bekannte Methode beruht auf der Umsetzung von PFCA-Präkursoren unter stark oxidativen Bedingungen. Hierzu wird ein Probenextrakt mit Natronlauge und Kaliumperoxodisulfat versetzt und für sieben Stunden bei 85 °C erhitzt. Unter diesen Bedingungen kommt es zur Bildung von stark oxidativ wirkenden Hydroxylradikalen nach Gleichungen (1) und (2).



Gegenüber Oxidation instabile Verbindungen, beispielsweise PAPs, FTOHs oder Sulfonamide, werden unter diesen Umgebungsbedingungen zu stabilen PFCAs verschiedener Kettenlängen abgebaut [152,153]. PFCAs und PFSAs sowie fluorierte Polymere sind oxidationsstabil und erfahren keinen Substanzabbau [151,154]. Das TOP-Assay ermöglicht eine Abschätzung der gesamten PFAS-Belastung in zu untersuchenden Proben [155,156]. Durch die Oxidation gehen jedoch große Teile der strukturellen Informationen verloren, weshalb zwar die gesamte PFAS-Belastung abgeschätzt, die einzelnen Bestandteile der Summe aber nicht mehr identifiziert werden können [157].

Das erstmalig von Göckener *et al.* [158] beschriebene *direct Total Oxidizable Precursor (dTOP) Assay* ist eine Modifikation der Methode von Houtz und Sedlak [151]. Sie unterscheidet sich von dieser darin, dass die zu untersuchende Probe ohne vorherige Extraktion direkt mittels Natronlauge und Kaliumperoxodisulfat oxidiert wird. Hierdurch wird die Extraktion als Einflussparameter auf das Ergebnis eliminiert. Da jegliche organische Matrix oxidiert werden muss, muss im Verhältnis zur Einwaage deutlich mehr Oxidationsmittel zugegeben werden. Dies resultiert bei der praktischen Umsetzung der Methode in erniedrigten Einwaagen und folglich höheren Nachweisgrenzen [157].

4.8.4 AOF und EOF

Neben dem (d)TOP-Assay werden auch weniger spezifische PFAS-Bestimmungsmethoden eingesetzt. Bei wässrigen Proben kann der Gehalt des *adsorbierbaren organisch gebundenen Fluors* (AOF) bestimmt werden [159]. Hierfür wird die Probe auf eine SPE-Kartusche, oft auf Aktivkohlebasis, aufgegeben und potentiell fluorhaltige organische Verbindungen oberflächlich gebunden. Durch einen anschließenden Waschschrift werden anorganische Fluorverbindungen entfernt. Das Kartuschenmaterial wird danach einer Pyrolyse (950 – 1.000 °C) zugeführt, bei der alle fluorhaltigen Verbindungen in Fluorwasserstoff umgesetzt werden. Dieser wird dann als Fluorid per Ionenchromatographie quantifiziert [160].

Neben dem AOF kann auch der Gehalt von *extrahierbarem organisch gebundenem Fluor* (EOF) ermittelt werden. Die Bestimmung des EOF beruht auf einer Extraktion von anionischen und neutral geladenen organischen Verbindungen aus wässrigen Proben oder Extrakten fester Proben mittels WAX-SPE-Kartuschen. Kationische Substanzen sowie anorganische Fluorverbindungen werden durch diesen Schritt eliminiert. Anschließend werden die SPE-Eluate pyrolysiert. Die Quantifizierung des dabei entstehenden Fluorwasserstoffs in Form von Fluorid erfolgt per Ionenchromatographie [161,162].

Stärker noch als beim (d)TOP-Assay gehen bei der Bestimmung des AOF oder EOF strukturelle Informationen der Analyten verloren. Die Quellen von entstehendem Fluorid können nicht mehr identifiziert werden. Im Gegensatz zum (d)TOP-Assay werden nicht nur durch perfluorierte Alkylketten gekennzeichnete PFAS erfasst, sondern ebenfalls teilfluorierte Verbindungen wie etwa Agrochemikalien oder Rückstände von Medikamenten [163].

5 Material und Methoden

5.1 Versuchsvorbereitungen

5.1.1 Lysimeterversuch im Freiland

Zur Untersuchung des Verhaltens verschiedener PFAS im Boden wurden 10 Lysimeter in der Freilandanlage des Fraunhofer-Instituts für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie IME angelegt. Bei Lysimetern handelt es sich um Versuchsanlagen, die die Probenahme von anfallendem Sickerwasser ermöglichen und somit Auskunft über verschiedene Wasser- und Stoffhaushaltsgrößen geben können. Der Aufbau eines befüllten und bepflanzten Lysimeters ist in Abb. 8 dargestellt.

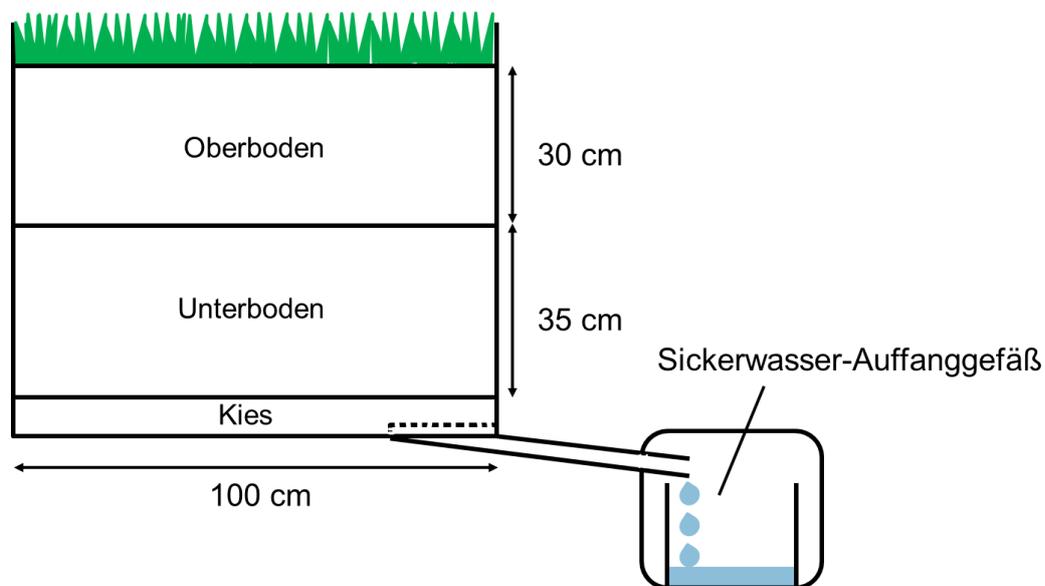


Abb. 8: Schematischer Aufbau eines Freilandlysimeters.

Die in den Boden eingelassenen Lysimeter aus Aluminium hatten Abmessungen von 100 cm x 100 cm x 80 cm (Länge x Breite x Höhe). Alle Lysimeter wurden zunächst mit einer 5 cm hohen Schicht aus handelsüblichem grobem Kies befüllt. Hierdurch sollte die Bildung von Staunässe verhindert und der Abfluss des Sickerwassers in das Auffanggefäß verbessert werden. Durch eine im Vorhinein durchgeführte PFAS-Analyse konnte bestätigt werden, dass der Kies PFAS-frei war. Anschließend wurden je 600 kg Frischmasse (FM, entspricht

487,6 kg TM) sandigen Unterbodens (RefeSol-01-A; Tiefe: 30 – 58 cm) in jedes Lysimeter eingefüllt und auf eine Schichthöhe von 35 cm mit einer Schaufel komprimiert. Bei dem verwendeten RefeSol-01-A-Boden handelte es sich um einen vom Umweltbundesamt (UBA) anerkannten Standardboden für Testverfahren nach Bundes-Bodenschutz-Gesetz/Verordnung, der hinsichtlich seiner Bodenparameter ausführlich charakterisiert ist (Tab. 16, Anhang). Der RefeSol-Boden wurde zuvor negativ auf PFAS untersucht.

Die zehn Lysimeter unterschieden sich hinsichtlich der verwendeten Oberböden (Tab. 1). In allen Fällen wurden pro Lysimeter 337,5 kg FM (314,1 kg TM) Oberboden eingefüllt, was nach leichtem Komprimieren mithilfe einer Schaufel einer Schichthöhe von je 30 cm entsprach.

Tab. 1: Versuchsvarianten des Lysimeterversuchs.

Bezeichnung	Oberboden	PFAS-Gehalt
Kontrolle Augustenberg	Feldboden Augustenberg	PFAS-frei
Kontrolle Forchheim	Feldboden Forchheim	PFAS-frei
Feldboden Hügelsheim	Feldboden Hügelsheim	> 350 µg/kg
Feldboden Steinbach	Feldboden Steinbach	> 200 µg/kg
6:2 diPAP-Applikation	RefeSol mit 6:2 diPAP-Dotierung	2,00 mg/kg TM
8:2 diPAP-Applikation	RefeSol mit 8:2 diPAP-Dotierung	2,00 mg/kg TM

Bei zwei Lysimetern wurden PFAS-freie Feldböden aus Augustenberg und Forchheim (beide Baden-Württemberg) verwendet, die im Versuch als Kontrollen dienten. Vier Lysimeter wurden mit PFAS-haltigen Feldböden aus Hügelsheim und Steinbach aus dem Gebiet des Schadensfalls Rastatt/Baden-Baden (ebenfalls Baden-Württemberg) befüllt, um das Verhalten von PFAS im Boden anhand realer Kontaminationsfälle untersuchen zu können. Die belasteten Feldböden wurden dabei im Duplikat untersucht. Jeweils ein belasteter Feldboden und ein Kontrollboden ähnelten sich in ihren Bodenparametern (Tab. 16, Anhang). Alle Feldböden wurden vom Landwirtschaftlichen Technologiezentrum (LTZ) Augustenberg (Karlsruhe, Baden-Württemberg) zur Verfügung gestellt.

Zur Untersuchung des Verhaltens von 6:2 diPAP und 8:2 diPAP im Boden wurde ein PFAS-freier Standard-Oberboden (RefeSol-01-A; Tiefe: 0 – 30 cm) auf einen Korndurchmesser von < 2 mm gesiebt und anschließend mit jeweils einer der beiden Substanzen dotiert. Hierdurch ergaben sich diPAP-Stammböden, die hinterher in den Standardboden eingearbeitet werden konnten. Eine direkte Dotierung von mehreren hundert Kilogramm Boden wurde aufgrund der Gefahr von Inhomogenität innerhalb des Bodens nicht durchgeführt. Die Herstellung der Stammböden erfolgte für 6:2 diPAP und 8:2 diPAP separat und jeweils in zweifacher Durchführung.

Für die Bodendotierung mit 6:2 diPAP wurden 838 mg der Substanz in 5 mL Methanol gelöst und die gesamte Lösung mithilfe einer Pasteurpipette tropfenweise auf 2 kg des ausplattierten Standard-Oberbodens aufgegeben. Hierdurch sollte eine optimale Verteilung der Substanz im Boden und ein möglichst schnelles Abdampfen des Methanols erreicht werden. Ein Nachwaschen mit wenig Methanol erfolgte für eine vollständige Auftragung der Substanz auf den Boden. Nach dem kompletten Abdampfen des Methanols über Nacht wurde der Boden durch manuelles Schütteln des Gefäßes und erneutes Sieben (< 2 mm) homogenisiert. Es ergab sich ein Gehalt von 419 mg/kg FM im 6:2 diPAP-Stammboden.

Aufgrund der schlechteren Löslichkeit von 8:2 diPAP im Vergleich zu 6:2 diPAP wurden für die Herstellung der 8:2 diPAP-Stammböden 838 mg Substanz in 100 mL Methanol unter 30-minütiger Behandlung im Ultraschallbad gelöst. Die Lösung wurde im Anschluss mit einer Pasteurpipette auf 4 kg ausplattierten Standard-Oberboden aufgegeben, um eine Aufschlammung des Bodens aufgrund des höheren Volumens der Applikationslösung zu verhindern. Die weitere Vorgehensweise erfolgte analog zur Herstellung der 6:2 diPAP-Stammböden. Es ergab sich ein Gehalt von 210 mg/kg FM im 8:2 diPAP-Stammboden.

Zur homogenen Dotierung der PFAS-freien Standard-Oberböden wurden dreimal jeweils 500 g des 6:2 diPAP-Stammbodens in einem Betonmischer mit 112 kg Boden vermischt, in das Lysimeter eingefüllt und leicht mit einer Schaufel komprimiert. Insgesamt wurden 337,5 kg dotierter Oberboden mit einem 6:2 diPAP-Gehalt von 1,86 mg/kg FM eingefüllt. Der Oberboden hatte eine Schichthöhe von 30 cm. Durch Einbezug der vorher bestimmten Trockenmasse des Oberbodens (s. Kapitel 5.2.5 Trockengehaltbestimmung) von 93,06% ergab

sich ein Gehalt von 2,00 mg/kg TM. Die Dotierung des Standardbodens mit dem 8:2 diPAP-Stammboden erfolgte entsprechend. Aufgrund des geringeren diPAP-Gehaltes im Stammboden wurden allerdings dreimal je 1 kg Stammboden und 111,5 kg Standardboden vermischt. Auch in diesem Fall ergab sich ein finaler 8:2 diPAP-Gehalt von 2,00 mg/kg TM. Es wurden je zwei Lysimeter mit einer 6:2 diPAP-Dotierung und einer 8:2 diPAP-Dotierung errichtet.

Auf alle zehn Lysimeter wurde nach ihrer Befüllung eine handelsübliche Grasmischung ausgesät, wodurch die Erosion durch Wind minimiert werden sollte. Um eine allzu hohe Aufnahme von PFAS in den Bewuchs zu unterbinden, wurde eine flachwurzelnde Grassaat gewählt.

Ab dem Beginn des Lysimeterversuchs (29.04.2019) wurden Sickerwasserproben in variablem Rhythmus in Abhängigkeit von der Sickerwasserneubildung genommen. Während in den niederschlagsarmen Sommermonaten regelmäßig keine Sickerwasserproben genommen werden konnten, wurden die Beprobungsintervalle während niederschlagsreicher Wetterperioden entsprechend auf bis zu zwei Tage verkürzt. Alle Sickerwasserproben wurden bei ≤ -18 °C bis zur Analyse gelagert. Während des Zeitraums des Freilandversuches wurden die Wetterdaten (Temperatur und Niederschlag) mithilfe einer Wetterstation auf dem Gelände des Fraunhofer IME aufgezeichnet.

Einmal jährlich wurde der Grasbewuchs mithilfe eines Handmähergerätes gemäht. Dies geschah jeweils im November 2019 und 2020. Das Gras wurde dabei in einer Höhe von 5 cm über dem Boden geschnitten, um Kontaminationen mit Bodenpartikeln zu minimieren. Die Grasproben wurden im Trockenschrank bei 40 °C für zwei Tage bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Homogenisierung der Proben geschah mittels einer haushaltsüblichen Küchenmaschine (Thermomix 3300-1, Vorwerk). Alle Grasproben wurden anschließend bei ≤ -18 °C bis zur PFAS-Analyse gelagert.

Nach der Versuchszeit von zwei Jahren wurde der Boden in jedem Lysimeter beprobt. Hierzu wurden mittels eines Erdbohrstocks drei Bodenstiche pro Lysimeter durchgeführt und die erhaltenen Bodenzylinder in fünf gleich große Abschnitte (je 12 cm) unterteilt. Diese einzelnen Bodenschichten wurden anschließend ihrer Bodentiefe entsprechend vereinigt. Die Proben

wurden ausplattiert und bei 40 °C für zwei Tage im Trockenschrank getrocknet. Anschließend wurden sie auf eine Korngröße von < 2 mm gesiebt. Der Siebschritt wurde zweimal wiederholt, da die Bodenproben aus mehreren Einzelproben bestanden. Die Proben wurden anschließend bei ≤ -18 °C bis zur PFAS-Analyse gelagert.

5.1.2 Bodensäulenversuch unter kontrollierten Bedingungen

Zur Beantwortung der Frage, inwieweit Freiland- und Laborversuche zum Umweltverhalten von PFAS im Boden vergleichbar sind, wurde neben den Lysimetern auch ein Versuchsaufbau mit Bodensäulen an der Universität Kassel installiert. Hierbei wurden insgesamt 24 Säulen aus Polypropylen (PP, $\varnothing = 4,6$ cm, $h = 60$ cm) zunächst auf einer Seite mit einem feinmaschigen Kunststoffnetz bespannt. Hierdurch wurde ein Austritt von sich bildendem Sickerwasser ermöglicht. Anschließend wurden die Säulen bis zu einer Höhe von 25 cm mit Unterboden aus Forchheim (PFAS-frei) und darauf bis zu einer Höhe von 50 cm mit verschiedenen Oberböden befüllt. In die Säulen wurden nach dem in Tab. 2 dargestellten Schema acht verschiedene Oberböden eingefüllt.

Tab. 2: Versuchsvarianten des Bodensäulenversuchs, jeweils drei Replikate pro Variante.

Bezeichnung	Oberboden	PFAS-Gehalt
Kontrolle Forchheim	Feldboden Forchheim	PFAS-frei
Kontrolle Augustenberg	Feldboden Augustenberg	PFAS-frei
PFAA-Applikation A	Feldboden Forchheim mit 10 PFCAs und PFSA's dotiert	1 mg/kg TM pro Substanz
PFAA-Applikation B	Feldboden Augustenberg mit 10 PFCAs und PFSA's dotiert	1 mg/kg TM pro Substanz
Feldboden Hügelsheim	Feldboden Hügelsheim	> 350 $\mu\text{g}/\text{kg}$
Feldboden Steinbach	Feldboden Steinbach	> 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$
6:2 diPAP-Applikation	RefeSol mit 6:2 diPAP-Dotierung	2 mg/kg TM
8:2 diPAP-Applikation	RefeSol mit 8:2 diPAP-Dotierung	2 mg/kg TM

Die Bodendotierung mit 6:2 diPAP ergab sich analog zum Lysimeterversuch. Aufgrund des kleineren Versuchsaufbaus wurden lediglich 27,9 mg der Substanz in 5 mL Methanol gelöst auf 2 kg Boden aufgegeben. Es ergab sich ein 6:2 diPAP-Gehalt von 13,95 mg/kg FM im Stammboden. Nach dem Abdampfen des Methanols über Nacht und dem Sieben des Bodens auf eine Korngröße von < 2 mm wurde der gesamte diPAP-Stammboden (2 kg) in einem Betonmischer mit 13 kg Standard-Oberboden (RefeSol-01-A) vermischt, wodurch 15 kg Oberboden mit einem dotierten 6:2 diPAP-Gehalt von 1,86 mg/kg FM (2,00 mg/kg TM) erhalten wurden. Die Bodendotierung mit 8:2 diPAP wurde entsprechend durchgeführt.

Zusätzlich zu den im Lysimeterversuch untersuchten Oberböden wurden im Bodensäulenversuch PFAS-freie Kontroll-Feldböden aus Augustenberg und Forchheim eingesetzt, die mit jeweils zehn verschiedenen PFAAs auf einen finalen Gehalt von 1 mg/kg Boden pro Substanz dotiert wurden. Die Bodenparameter der verwendeten Kontrollböden sind in Tab. 16 (Anhang) dargestellt. Bei den zehn untersuchten Substanzen handelte es sich um die sieben PFCAs Perfluorbutansäure (PFBA, C₄), PFPeA, PFHxA, Perfluorheptansäure (PFHpA, C₇), PFOA, PFNA und PFDA sowie die drei PFSA's Perfluorbutansulfonsäure (PFBS, C₄), PFHxS und PFOS. Der Einsatz dieser Substanzen sollte einerseits eine Vergleichbarkeit mit Studien schaffen, in denen PFAAs untersucht wurden, andererseits konnten hierdurch eventuelle Unterschiede im Substanzaustrag in das Sickerwasser untersucht werden, die von der Art der initial vorliegenden PFAS (Präkursor oder PFAAs) abhingen. Zudem lieferte es wichtige Daten für die im Anschluss an diese Arbeit folgende Modellierung des Verhaltens verschiedener PFAS im Boden. Für die Bodendotierung mit zehn verschiedenen PFAAs wurden jeweils exakt 100 mg der zehn PFAAs in wenig Ethanol angelöst und anschließend mit demineralisiertem Wasser auf 1 L aufgefüllt. Hieraus ergab sich eine Lösung mit einer Konzentration von 100 mg/L pro Substanz. Jeweils 6,23 mL der PFAA-Lösung wurde mithilfe eines Rotationsverdampfers homogen in 623 g TM Oberboden eingearbeitet, wodurch sich ein finaler PFAS-Gehalt von 1 mg/kg TM Boden ergab. Die Errichtung und Beprobung der Bodensäulen erfolgten an der Universität Kassel. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 9 dargestellt.

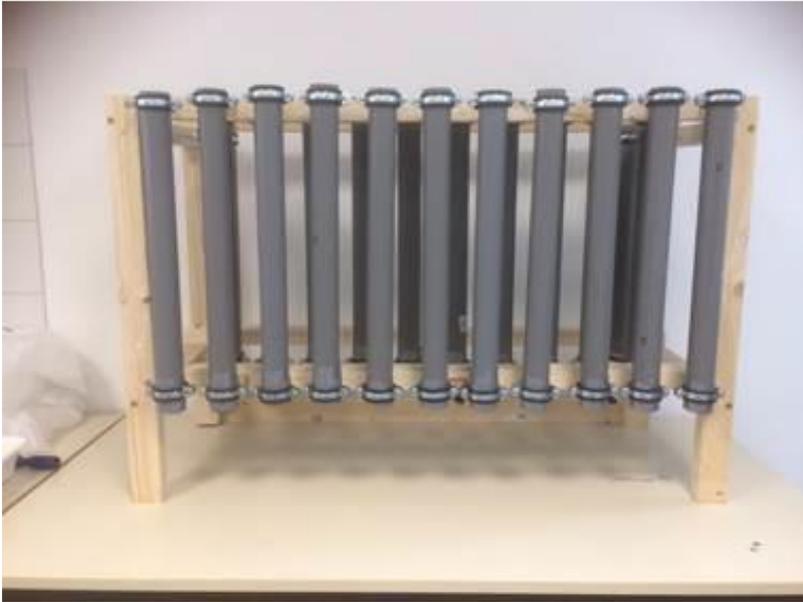


Abb. 9: Aufbau des Bodensäulenversuchs (Foto: Eva Weidemann, Universität Kassel).

Die Säulen wurden drei- bis fünfmal wöchentlich mit je 7 bis 12 mL demineralisiertem Wasser bewässert. Hierdurch sollte die natürliche Niederschlagsmenge simuliert werden. Das Eluat wurde in Polyethylen-Flaschen gesammelt und diese im zweiwöchentlichen Rhythmus gewechselt. Die Proben wurden anschließend durch RC-Filter filtriert, um Trübungen zu entfernen und bis zur Versendung an das Fraunhofer IME bei ≤ -18 °C tiefgefroren gelagert.

Nach der Versuchszeit von zwei Jahren wurden die Bodensäulen in je vier gleich lange Teile (je 12 cm) gesägt. Über die drei Replikate jeder Versuchsvariante wurden die Bodenproben ihrer Beprobungstiefe entsprechend vereinigt. Es ergaben sich folglich 32 separate Proben (8 Varianten mal 4 Tiefen). Die Proben wurden ausplattiert und bei 40 °C für zwei Tage im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Anschließend wurden sie auf eine Korngröße von < 2 mm gesiebt. Der Siebschritt wurde zweimal wiederholt, da die Bodenproben aus mehreren Einzelproben bestanden. Die Proben wurden anschließend bei ≤ -18 °C bis zur PFAS-Analyse gelagert.

5.1.3 Aufwuchsversuch unter kontrollierten Bedingungen

Am Standort Kassel des Landesbetriebs Landwirtschaft Hessen (LLH) wurden Maispflanzen (*Zea mays*) unter kontrollierten Bedingungen angepflanzt, wodurch die Vergleichbarkeit von Freilandversuchen und Laborversuchen untersucht werden sollte. Die Pflanzung erfolgte auf Böden, die denjenigen im Bodensäulenversuch entsprachen (Tab. 3). Um potentielle Schädigungen der jungen Maispflanzen durch die PFAS zu unterbinden, wurden die PFAS-Gehalte in den dotierten Böden entsprechend reduziert.

Tab. 3: Versuchsvarianten des Transferversuchs, jeweils fünf Replikate pro Variante.

Bezeichnung	Boden	PFAS-Gehalt
Kontrolle Forchheim	Kontrollboden Forchheim	PFAS-frei
Kontrolle Augustenberg	Kontrollboden Augustenberg	PFAS-frei
PFAA-Applikation A	Kontrollboden Forchheim mit 10 PFCAs und PFASs dotiert	0,5 mg/kg TM pro Substanz
PFAA-Applikation B	Kontrollboden Augustenberg mit 10 PFCAs und PFASs dotiert	0,5 mg/kg TM pro Substanz
Feldboden Hügelsheim	Feldboden Hügelsheim	> 350 µg/kg
Feldboden Steinbach	Feldboden Steinbach	> 200 µg/kg
6:2 diPAP-Applikation	RefeSol mit 6:2 diPAP-Dotierung	1 mg/kg TM
8:2 diPAP-Applikation	RefeSol mit 8:2 diPAP-Dotierung	1 mg/kg TM

Für den Transferversuch wurden 40 Mitscherlich-Gefäße mit insgesamt acht verschiedenen Böden befüllt (Trockenmasse 12,5 kg bis 14,5 kg). Bei Mitscherlich-Gefäßen handelt es sich um Versuchsgefäße, die einen Austritt von Sickerwasser erlauben und somit einem Wasserstau vorbeugen. Das Sickerwasser wird in einem unter dem Gefäß befindlichen Reservoir aufgefangen und kann auf diese Weise beprobt werden.

Es ergaben sich fünf Replikate pro Boden. Die für die Dotierung vorgesehenen Böden wurden nicht bereits dotiert in die Gefäße eingefüllt, da das Wachsen der Maispflanzen nach der Keimung aufgrund des erhöhten PFAS-Gehaltes hätte beeinträchtigt werden können.

Pro Mitscherlich-Gefäß wurden vier Maiskörner ausgesät und im 4-Blatt-Stadium bei einer Wuchshöhe von 20 cm auf zwei Pflanzen vereinzelt. Dies geschah 32 Tage nach der Aussaat. In den Varianten mit einer Dotierung des Bodens wurde diese nach dem Vereinzeln durchgeführt. Bei den Dotierungen handelte es sich wie im Bodensäulenversuch um Applikationen von 6:2 diPAP, 8:2 diPAP sowie einer Mischung von zehn PFCAs und PFSA's verschiedener Kettenlänge.

Für die Dotierung mit einer Mischung aus zehn PFAAs verschiedener Kettenlänge wurde die für den Bodensäulenversuch angesetzte methanolische Lösung (100 mg/L pro Substanz) verwendet. Hiervon wurden, je nach Masse des Bodens im Mitscherlich-Gefäß, zwischen 62,5 mL und 72 mL der PFAA-Lösung in 1 L Wasser aufgenommen und vollständig auf den Boden aufgegeben. Die Aufgabe mit dem Gießwasser zusammen ermöglichte eine bessere Verteilung der PFAS im Boden. Der finale Gehalt betrug 0,5 mg/kg TM pro applizierter Substanz.

Für die Dotierung der Böden mit 6:2 diPAP wurden zunächst exakt 100 mg 6:2 diPAP in wenig Isopropanol angelöst und mit demineralisiertem Wasser auf 1 L aufgefüllt. Von der erhaltenen Lösung (100 mg/L) wurden pro Replikat 145 mL in 1 L aufgenommen und vollständig auf den Boden aufgegeben. Bei einer Bodenmasse von 14,5 kg TM ergab sich ein 6:2 diPAP-Gehalt im Boden von 1 mg/kg TM. Die Dotierung mit 8:2 diPAP erfolgte analog, allerdings wurde die Substanz aufgrund eines anderen Löslichkeitsverhaltens zu Beginn in Ethanol angelöst.

Der Anbau des Mais erfolgte in einem offenen Gewächshaus bei natürlichem Licht und Außentemperaturen. Die Bewässerung wurde automatisch mithilfe einer Wäganlage durchgeführt, sodass die Wassermenge in den Gefäßen konstant blieb. Aus den Mitscherlich-Gefäßen austretendes Wasser wurde wieder auf den Boden aufgegeben. 150 Tage nach der Aussaat (entspricht 118 Tagen nach der Applikation von 6:2 diPAP, 8:2 diPAP und der PFAA-Mischung) wurden die Maispflanzen manuell geerntet und in ihre Kompartimente (Wurzeln, Stängel, Blätter, Lieschblätter, Spindel und Korn) aufgeteilt. Die Wurzeln wurden mithilfe einer Wurzelwaschanlage unter Einsatz von deionisiertem Wasser gewaschen, um apoplastische Anhaftungen an der Wurzel zu lösen und eventuelle Verunreinigungen der Proben vorzubeugen. Die Bodenprobenahme erfolgte mittels Bodenstichen an je drei Positionen pro

Gefäß. Eine vorherige Homogenisierung des Bodens wurde nicht durchgeführt. Die gewonnenen Bodenproben wurden je Gefäß zu einer Mischprobe vereinigt. Anschließend folgte die Versendung an das Fraunhofer IME.

Alle gewonnenen Pflanzen- und Bodenproben wurden im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (2 bis 4 Tage bei 40 °C, je nach Wassergehalt des Kompartiments). Die Bodenproben wurden zur Homogenisierung dreimal auf eine Korngröße von < 2 mm gesiebt. Alle Maisproben wurden mittels einer haushaltsüblichen Küchenmaschine (Thermomix 3300-1, Vorwerk) homogenisiert. Alle Proben wurden bei ≤ -18 °C bis zur PFAS-Analyse gelagert.

5.1.4 Aufwuchsversuch im Freiland

Am LTZ Augustenberg wurden Maispflanzen (*Zea mays*) auf Feldflächen angebaut. Die Felder befanden sich in der Region des Schadensfalls Rastatt/Baden-Baden nahe der Ortschaften Hügelshelm beziehungsweise Steinbach. Die Pflanzung von Mais auf den belasteten Feldböden fand sowohl 2019 als auch 2020 statt. Nach der Fruchtreife wurden pro Feld vier Maispflanzen per Hand oberhalb des Bodens (etwa 10 cm Höhe) geschnitten und in ihre Kompartimente aufgeteilt. In unmittelbarer Umgebung der einzelnen Pflanzen wurden Bodenproben mithilfe eines Bohrstocks in zwei Tiefen (0 – 30 cm und 30 – 60 cm) genommen. Der landwirtschaftlichen Praxis verblieben die Wurzeln der Pflanzen im Boden.

Alle Proben wurden zunächst bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, die nach 72 h erreicht wurde. Die Bodenproben wurden auf eine Korngröße von < 2 mm gesiebt. Die pflanzlichen Kompartimente wurden zunächst mit einem Laborhäcksler zerkleinert und anschließend mithilfe einer Ultra-Zentrifugalmühle pulverisiert. Die homogenisierten Proben wurden an das Fraunhofer IME versendet. Hier wurden alle Proben bei ≤ -18 °C bis zur PFAS-Analyse gelagert.

5.2 Analytische Methoden

In dieser Studie wurden eine Targetmethode mit TBA und das dTOP-Assay als Summenparameterbestimmung für PFAS angewendet.

5.2.1 Targetmethode

Für die Durchführung der Targetmethode wurden 1 mL Wasserprobe beziehungsweise 0,5 g homogenisiertes Pflanzen- oder 1 g Bodenmaterial in ein 15-mL-PP-Röhrchen gegeben. 100 µL einer Mischung verschiedener isotopenmarkierter PFAS-Standards (je 100 µg/L, vgl. Tab. 7 und Tab. 8) wurden als interne Standards (TBA-IS) hinzupipettiert. Nach der folgenden Zugabe von 2 mL einer 0,25 M Natriumhydrogencarbonat-Natriumcarbonat-Pufferlösung (im Folgenden als Carbonatpuffer bezeichnet), 1 mL einer 0,5 M Tetrabutylammoniumhydrogensulfat-Lösung (TBAHS, pH 10) und 5 mL MTBE wurde das Röhrchen verschlossen und 10 min auf einem Schüttler (Vortex, 2.000 U/min) geschüttelt. Nach einer anschließenden Behandlung der Proben im Ultraschallbad (10 min, Raumtemperatur) und erneutem 10-minütigem Schütteln wurden die Proben zentrifugiert (4.700 U/min, 5 min, Raumtemperatur). Der organische Überstand wurde mit einer Pasteurpipette abgenommen und in ein neues 15-mL-PP-Röhrchen pipettiert. Der Überstand wurde im Stickstoffstrom bei 40 °C zur Trockene eingeeengt und der Rückstand im Anschluss in 1 mL Methanol aufgenommen. Nach erneutem Schütteln (10 min) und einer Behandlung im Ultraschallbad (5 min, Raumtemperatur) wurde die methanolische Lösung in ein PP-Messvial überführt und per LC-HRMS gemessen.

5.2.2 Direkte PFAS-Totaloxidation (dTOP-Assay) für feste Proben

Für die Durchführung des dTOP-Assays für feste Proben (Boden- und Pflanzenmaterial) wurden je 100 mg Probe in eine 250-mL-PP-Flasche eingewogen und mit 100 µL einer Mischung verschiedener isotopenmarkierter PFCA- und PFSA-Standards (je 100 µg/L, vgl. Tab. 7) als interne Standards (dTOP-IS) versetzt. Nach dem Abdampfen des Methanols im Abzug wurden 100 mL einer alkalischen Kaliumperoxodisulfat-Lösung (200 mM $K_2S_2O_8$; 500 mM NaOH) zugegeben und die Flasche verschlossen. Nach manuellem Schütteln wurden

die Proben für 7 h im Trockenschrank bei 85 °C oxidiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte eine pH-Einstellung auf $\text{pH } 6 \pm 0,5$, was durch die Zugabe von konzentrierter Salzsäure (HCl) erreicht und mithilfe eines pH-Meters überprüft wurde.

Die anschließende SPE erfolgte mit SPE-Kartuschen (Oasis® WAX, 6 cm³, 150 mg, Waters), die ein schwaches Anionenaustauscher-Material als aktive Phase besaßen. Hierdurch konnten bei der Oxidation entstandene PFAAs temporär gebunden und somit von der wässrigen Matrix abgetrennt werden. Die Kartuschen wurden zunächst mit 5 mL 0,1%iger Ammoniaklösung in Methanol und anschließend 5 mL Methanol gewaschen. Nach zweimaligem Konditionieren der Kartusche mit je 5 mL Wasser wurde die Probe aufgegeben (1 Tropfen pro Sekunde). Falls nötig, wurde ein schwaches Vakuum (10 mbar) mithilfe einer Vakuumpumpe erzeugt, um die Durchlaufgeschwindigkeit auf einen Tropfen pro Sekunde zu erhöhen. Im Anschluss an das vollständige Durchlaufen der Probe wurden zweimal je 5 mL Wasser zum Waschen der Kartusche verwendet, bevor diese durch Anlegen eines Vakuums (15 mbar) für wenige Minuten getrocknet wurde. Die Elution erfolgte mit je 5 mL Methanol und 0,1%iger Ammoniaklösung in Methanol.

Die vereinigten Eluate wurden anschließend im Stickstoffstrom bei 40 °C zur Trockene eingengt und in 1 mL Methanol aufgenommen. Nach 10-minütigem Schütteln (2.000 U/min) und einer Behandlung im Ultraschallbad (5 min, Raumtemperatur) wurde die Lösung in ein PP-Messvial überführt und per LC-HRMS gemessen.

5.2.3 Direkte PFAS-Totaloxidation (dTOP-Assay) für flüssige Proben

Für die Durchführung des dTOP-Assays für Sickerwasserproben wurden jeweils 100 µL der dTOP-IS-Lösung (je 100 µg/L) in ein 15-mL-PP-Röhrchen pipettiert. Die methanolische Lösung wurde im Stickstoffstrom (40 °C) zur Trockene eingengt. Anschließend wurde je 1 mL der zu untersuchenden Wasserprobe in das Röhrchen pipettiert und 1 mL einer alkalischen Kaliumperoxodisulfat-Lösung (200 mM K₂S₂O₈; 500 mM NaOH) zugegeben. Nach dem Verschließen des Röhrchens wurde es manuell geschüttelt und die Probe für 7 h im Trockenschrank bei 85 °C oxidiert. Nach dem Abkühlen wurden je 3 mL 0,25 M Carbonatpuffer, 1 mL einer 0,5 M TBAHS-Lösung (pH 10) und 5 mL MTBE hinzugegeben und

die Probe 10 min auf einem Schüttler (Vortex, 2.000 U/min) geschüttelt. Nach einer Behandlung der Proben im Ultraschallbad (10 min, Raumtemperatur) und erneutem Schütteln (10 min, Vortex, 2.000 U/min) wurden die Proben zentrifugiert (4.700 U/min, 5 min, Raumtemperatur). Der organische Überstand wurde abgenommen und in ein neues 15-mL-PP-Röhrchen überführt. Der Überstand wurde im Stickstoffstrom (40 °C) zur Trockene eingengt und der Rückstand in 1 mL Methanol aufgenommen. Nach erneutem Schütteln (10 min, Vortex, 2.000 U/min) und einer Behandlung im Ultraschallbad (5 min, Raumtemperatur) wurde die methanolische Lösung in ein PP-Messvial überführt und per LC-HRMS gemessen.

5.2.4 Methodvalidierung

Die drei beschriebenen Analytikmethoden wurden für alle untersuchten Kompartimente (Sickerwasser, Boden, Pflanze) in Anlehnung an SANCO-Richtlinie SANCO/3029/99 [164] validiert. Die Wiederfindung an der Bestimmungsgrenze (*limit of quantification*, LOQ) und 10xLOQ musste gemäß der SANCO-Richtlinie zwischen 70% und 120% betragen und die Standardabweichung von fünf Proben bei weniger als 20% liegen.

Die pflanzlichen Matrices wurden für die Validierung der Targetmethode unterteilt in holzige Pflanzenteile (Wurzel, Stängel und Spindel), blättrige Pflanzenteile (Blatt und Lieschblatt) und stärkehaltige Pflanzenteile (Korn). Für die Validierung der Targetmethode wurden PFAS-freie Referenzproben (Pflanzen- und Bodenproben) jeweils fünfmal auf PFAS-Gehalte von 0,5 µg/kg TM (bzw. 0,5 µg/L, LOQ-Level) sowie 5 µg/kg TM (bzw. 5 µg/L, 10xLOQ-Level) gespickt. Zum Spiken auf LOQ-Level und 10xLOQ-Level wurden je 50 µL der Target-Validierungslösungen 1 (10xLOQ) und 2 (LOQ) zu je 1 g TM bzw. 1 mL Probe pipettiert. Nach dem Abdampfen des Methanols bei festen Proben wurden die Proben entsprechend der Methodenbeschreibung aufgearbeitet. Analog erfolgte die Aufarbeitung für je zwei Proben pro Matrix ohne vorheriges Spiken als Blindwertkontrolle.

Für die Validierung der dTOP-Assay-Methode für feste Proben wurde jeweils fünfmal auf PFAS-Gehalte von 5 µg/kg TM (LOQ-Level) sowie 50 µg/kg TM (10xLOQ-Level) gespickt. Hierzu wurden je 50 µL der dTOP-Validierungslösungen 1 (10xLOQ) und 2 (LOQ) in ein 250-mL-PP-

Fläschchen vorgelegt und das Methanol 10 min lang vollständig im Abzug abgedampft. Anschließend wurden je 100 mg TM der PFAS-freien Boden- und Pflanzenmatrices zugegeben und Proben entsprechend der Methodenbeschreibung aufgearbeitet. Analog erfolgte die Aufarbeitung für je zwei Proben pro Matrix ohne Spiken als Blindwertkontrolle.

Für die Validierung der dTOP-Assay-Methode für flüssige Proben wurde jeweils fünfmal auf PFAS-Gehalte von 0,5 µg/L (LOQ-Level) sowie 5 µg/L (10xLOQ-Level) gespikt. Hierzu wurden je 50 µL der dTOP-Validierungslösungen 1 (10xLOQ) und 2 (LOQ) in ein 15-mL-PP-Röhrchen vorgelegt und das Methanol 10 min lang vollständig im Stickstoffstrom (40 °C) abgedampft. Anschließend wurden je 1 mL PFAS-freien Wassers zugegeben und die Proben entsprechend der Methodenbeschreibung aufgearbeitet. Analog erfolgte die Aufarbeitung für je zwei Proben pro Matrix ohne Spiken als Blindwertkontrolle.

5.2.5 Trockengehaltbestimmung

Um eine Vergleichbarkeit der PFAS-Gehalte in festen Probematrixen zu erreichen, wurden die erhaltenen Ergebnisse stets auf den Trockengehalt der Matrix bezogen. Zur Bestimmung des Trockengehalts wurden je ca. 3 g der Proben in einen Halogentrockner eingewogen und in diesem auf 105 °C erhitzt. Aus der Differenz der Masse vor und nach dem Trocknungsvorgang ergab sich der Trockengehalt in der Probe.

5.2.6 LC-MS-Messung der Extrakte

Für die UPLC®-Messungen wurden die in Tab. 4 aufgeführten Methodenparameter verwendet.

Tab. 4: Methodenparameter der durchgeführten Flüssigchromatographie.

Geräte Flüssigchromatographie	Acquity nanoUPLC, Waters			
	Acquity nano Binary Solvent Manager			
	Acquity nano Sample Manager, Column Heater			
Massenspektrometer	Q-Exactive-Plus, Thermo Fisher Scientific			
Trennsäule	Waters Acquity UPLC® BEH C18, 1.7 µm, 2.1 x 100 mm			
Probentemperatur	15 °C			
Säulentemperatur	55 °C			
Fluss	0,3 mL/min			
Injektionsvolumen	10 µL			
Fließmittel	A: Wasser/Methanol (95/5, v/v) mit 2 mM Ammoniumacetat			
	B: Methanol mit 2 mM Ammoniumacetat			
Gradient	Zeit [min]	Fließmittel A [%]	Fließmittel B [%]	Kurve
	0	100	0	initial
	10	0	100	6
	12	0	100	6
	20	100	0	1

Die Methodenparameter für die massenspektrometrische Analyse sind Tab. 5 zu entnehmen.

Tab. 5: Methodenparameter des Massenspektrometers.

Parameter	Wert
Scan type	Full-Scan und AIF
Scan range	100 - 1300 m/z
Resolution	70.000 (Full-Scan), 35.000 (AIF)
Polarity	negativ
Microscans	1
AGC target [ions]	3×10^6
Maximum inject time [ms]	50
Sheath gas flow rate [*]	35
Aux gas flow rate [*]	10
Sweep gas flow rate [*]	2
Spray voltage [kV]	3,0
Capillary temperature [°C]	320
S-lens RF level	55,0
Aux gas heater temperature [°C]	350

* vom Hersteller willkürlich gewählte Einheiten

5.3 Chemikalien und Geräte

Die während dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sind in Tab. 6 dargestellt.

Tab. 6: Verwendete Chemikalien mit Angabe des Herstellers, der Reinheit und ggf. der Spezifikation.

Chemikalie	Hersteller	Reinheit & Spezifikation	CAS-Nummer
Ammoniak-Lösung	Merck, Darmstadt, Deutschland	25%	7664-41-7
Ammoniumacetat	Sigma Aldrich®, St. Louis, USA	≥ 99%	631-61-8
Ethanol	ThermoFisher Scientific, Waltham, USA	≥ 99,5%	64-17-5
Kaliumperoxodisulfat	ThermoFisher Scientific, Waltham, USA	≥ 99%	7727-21-1
Methanol	ThermoFisher Scientific, Waltham, USA	≥ 99,99%; LC-MS	67-56-1
Natriumcarbonat	Merck, Darmstadt, Deutschland	≥ 99,5%	24551-51-7
Natriumhydrogen-carbonat	Merck, Darmstadt, Deutschland	p.a.	144-55-8
Natriumhydroxid	Th. Geyer, Renningen, Deutschland	≥ 98,9%; Mikrogranulat	1310-73-2
Salzsäure	Th. Geyer, Renningen, Deutschland	≥ 37%	7647-01-0
<i>tert</i> -Butylmethylether	Honeywell, Charlotteville, USA	≥ 99,7%; CHROMASOLV™	1634-04-4
Tetrabutylammonium-hydogensulfat	Sigma Aldrich®, St. Louis, USA	≥ 99%	32503-27-8
Wasser	Th. Geyer, Renningen, Deutschland	für LC-MS	7732-18-5

Die für die Dotierung der Böden verwendeten diPAP-Substanzen (6:2 diPAP und 8:2 diPAP) wurden an der Universität Gießen synthetisiert (Reinheit jeweils > 98%), die zehn PFAAs (C₄ bis C₁₀) wurden von Sigma-Aldrich erworben (Reinheit zwischen ≥ 95% und ≥ 98%).

Die in Tab. 7 und Tab. 8 aufgeführten Substanzstandards und ihre entsprechenden isotopenmarkierten internen Standards wurden für die Analytik verwendet.

Tab. 7: Verwendete Analyten (PFCAs, PFSAs und PAPs) und die jeweils für die Quantifizierung verwendeten isotopenmarkierten internen Standards (Hersteller: Wellington Laboratories, Guelph, Kanada).

Analytklasse	Analyt	Konzentration [mg/L]	zugehöriger interner Standard
PFCAs	PFBA	PFCA-Mix 2 mg/L pro Analyt	M-PFBA
	PFPeA		M-PFPeA
	PFHxA		M-PFHxA
	PFHpA		M-PFHpA
	PFOA		M-PFOA
	PFNA		M-PFNA
	PFDA		M-PFDA
	PFUnDA		M-PFUnDA
	PFDoDA		M-PFDoDA
	PFTTrDA		M-PFDoDA
	PFTeDA		M-PFDoDA
PFSAs	PFBS	PFSA-Mix 2 mg/L pro Analyt	M-PFBS
	PFHxS		M-PFHxS
	PFHpS		M-PFOS
	PFOS		M-PFOS
	PFDS		M-PFOS
PAPs	6:2 diPAP	50	M-6:2 diPAP
	6:2/8:2 diPAP	50	M-8:2 diPAP
	8:2 diPAP	50	M-8:2 diPAP

Tab. 8: Verwendete Analyten (FTSs, FOSAs, etherbasierte PFAS und 7H-PFHpA) und die jeweils für die Quantifizierung verwendeten isotopenmarkierten internen Standards (Hersteller: Wellington Laboratories, Guelph, Kanada).

FTSs	4:2 FTS	50	M-6:2 FTS
	6:2 FTS	50	M-6:2 FTS
	8:2 FTS	50	M-6:2 FTS
FOSAs	FOSAA	50	d3-N-MeFOSAA
	N-MeFOSAA	50	d3-N-MeFOSAA
	N-EtFOSAA	50	d3-N-MeFOSAA
	FOSA	50	d-N-MeFOSA
	N-MeFOSA	50	d-N-MeFOSA
	N-EtFOSA	50	d-N-MeFOSA
etherbasierte PFAS	HFPO-DA (GenX)	50	M-HFPO-DA
	ADONA	50	M-PFOA
	9Cl-PF3ONS	50	M-PFOS
	11Cl-PF3OUdS	50	M-PFOS
	7H-PFHpA	50	M-PFHpA

Es wurden folgende Laborartikel verwendet:

Tab. 9: Verwendete Laborartikel mit Angabe des Herstellers.

Laborartikel	Hersteller
Cellstar® Tubes 15 mL PP	Greiner bio-one, Kremsmünster, Österreich
Einmalspritzen 2 mL Injekt®	Braun, Melsungen, Deutschland
Pasteurpipetten 150 mm	Th. Geyer, Renningen, Deutschland
pH-Teststreifen MQuant pH 0 - 14	Merck, Darmstadt, Deutschland
Pipettenspitzen 1 mL	Greiner bio-one, Kremsmünster, Österreich
Pipettenspitzen 200 µL TipOne®	Starlab, Hamburg, Deutschland
Pipettenspitzen 5 mL Diamond®	Gilson, Middleton, USA
PP-Schraubkappendeckel mit Septum	ThermoFisher Scientific, Waltham, USA
PP-Messvials 2 mL	Agilent, Santa Clara, USA
PP-Weithalsflaschen 250 mL	Nalgene, Rochester, USA
RC-Filter 0,45 µm	Graphic controls, Buffalo, USA
Totvolumen-Pipettenspitzen 25 µL, 50 µL, 250 µL	Gilson, Middleton, USA
Tube 50 mL PP	Sarstedt, Nümbrecht, Deutschland
WAX-SPE-Kartuschen, 6 cm ³ , 150 mg, Oasis®	Waters, Milford, USA

Es wurden folgende Laborgeräte verwendet:

Tab. 10: Verwendete Laborgeräte mit Angabe des Herstellers und des Modells.

Laborgerät	Modell	Hersteller
Akku-Grasschere	ComfortCut	Gardena, Ulm, Deutschland
Betonmischer	Atika Profi 145 S	Altrad, Burgau, Deutschland
Halogentrockner	Halogen Moisture Analyser HB43-S	Mettler, Columbus, USA
Kolbenhubpipetten 100 µL, 1 mL und 5 mL	Research Plus	Eppendorf, Hamburg, Deutschland
Küchenmaschine	Thermomix 3300-1	Vorwerk, Wuppertal, Deutschland
Laborhäcksler	Hege 44	Hege, Hohebuch, Deutschland
Nass-Trocken-Sauger	Wet-dry-pump vac 45	Shop vac, Williamsport, USA
pH-Meter	Toledo MP220	Mettler, Columbus, USA
Schüttler	VORTEX 4 basic	IKA, Staufen, Deutschland
Sieb	Analysensieb 2 mm	Retsch, Haan, Deutschland
SPE-Vakuumkammer	24port Vacuum SPE Manifold, 24-Bit	Agela Technologies, Torrance, USA
Stickstoffverdampfer	Zymark TurboVap [®] LC Evaporator	ThermoFisher Scientific, Waltham, USA
Tiefkühltruhe	GTP 4656-23	Liebherr, Kirchdorf, Deutschland
Totvolumenpipetten 25 µL, 50 µL und 250 µL	Pipetman Microman	Gilson, Middleton, USA
Trockenschrank	kelvitron [®] t	Heraeus, Hanau, Deutschland
Trockenschrank (LTZ)	TKL4878	Ehret, Freiburg, Deutschland
Ultraschallbad	Sonorex RK 514 Transistor	Bandelin, Berlin, Deutschland
Ultra-Zentrifugalmühle	ZM 200	Retsch GmbH, Haan, Deutschland
Waage	Feinwaage	Sartorius, Göttingen, Deutschland
Zentrifuge	Megastar 1.6 R	VWR, Radnor, USA

5.4 Ansetzen von Lösungen

Im Folgenden wird das Ansetzen der in dieser Arbeit verwendeten Lösungen dargelegt. Bei allen Chemikalien wurde auf eine ausreichende Reinheit geachtet (vgl. Tab. 6).

Oxidationslösung für das dTOP-Assay (200 mM $K_2S_2O_8$, 500 mM NaOH)

In einem 5-L-Messkolben wurden 100 g Natriumhydroxid-Mikrogranulat (NaOH) vorgelegt und etwa 3 L Wasser zugegeben. Nach dem vollständigen Lösen wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und 270,3 g Kaliumperoxodisulfat ($K_2S_2O_8$) zugefügt. Nach dem vollständigen Lösen wurde mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

0,5 M TBAHS-Lösung (Tetrabutylammoniumhydrogensulfat)

In einem 1-L-Becherglas wurden 169 g TBAHS in etwa 500 mL Wasser gelöst. Mit 10 N Natronlauge wurde der pH-Wert der Lösung auf pH 10 eingestellt und das gesamte Volumen unter Nachspülen mit Wasser in einen 1-L-Messkolben überführt. Es wurde mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

0,25 N Carbonatpuffer-Lösung ($Na_2CO_3/NaHCO_3$)

In einem 1-L-Messkolben wurden 21,0 g Natriumhydrogencarbonat ($NaHCO_3$) und 26,5 g Natriumcarbonat (Na_2CO_3) in Wasser gelöst und bis zur Marke aufgefüllt.

Interner Standard für die Targetmethode (TBA-IS)

In einem 50-mL-Messkolben wurden etwa 25 mL Methanol vorgelegt. Es wurden je 100 μ L jeder verwendeten isotopenmarkierten Standardlösung (50 mg/L) hinzupipettiert (vgl. Tab. 7). Anschließend wurde mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt.

Interner Standard für das dTOP-Assay (dTOP-IS)

In einem 50-mL-Messkolben wurden etwa 25 mL Methanol vorgelegt. Es wurden je 100 μ L jeder für die Analytik von PFCAs und PFSA's benötigten isotopenmarkierten Standardlösung (50 mg/L) hinzupipettiert (vgl. Tab. 7). Anschließend wurde mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt.

PFAS-Spikelösungen

In ein 2-mL-PP-Vial wurden je 10 µL aller PFAS-Standards (50 mg/L) sowie je 250 µL der beiden verwendeten Standard-Mixe (PFCA-Mix und PFSA-Mix) pipettiert. Anschließend wurde auf 1 mL mit Methanol aufgefüllt. Daraus ergab sich eine Stammlösung mit einer Konzentration von 500 µg/L pro Substanz. Diese Stammlösung wurde durch Zugabe von Methanol auf zehn Konzentrationsniveaus verdünnt. Die Verdünnungsschritte sind Tab.11 und Tab.12 zu entnehmen.

Tab. 11: Pipettierschema zur Herstellung der Spikelösungen (hohes Konzentrationsniveau).

Volumen Stammlösung [µL]	Volumen Methanol [µL]	Endkonzentration [µg/L]
200	800	100
160	840	80
120	880	60
80	920	40
40	960	20

Die Lösung mit einer Endkonzentration von 40 µg/L wurde doppelt hergestellt. Ausgehend von dieser Lösung wurden nach Tab. 12 weitere Verdünnungsschritte durchgeführt.

Tab. 12: Pipettierschema zur Herstellung der Spikelösungen (niedriges Konzentrationsniveau).

Volumen Lösung 40 µg/L [µL]	Volumen Methanol [µL]	Endkonzentration [µg/L]
225	775	9
175	825	7
125	875	5
75	925	3
25	975	1

Kalibrierlösungen

Zur Herstellung der Kalibrierlösungen (0,1 bis 10 µg/L pro Substanz) wurden zehnmal je 800 µL Methanol und je 100 µL des internen Standards für die Targetmethode (100 µg/L) in 2-mL-PP-Vials vorgelegt. Anschließend wurden je 100 µL der zehn Spikelösungen für die Targetmethode (1 bis 100 µg/L, Tab. 11 und Tab. 12) hinzupipettiert. Es ergaben sich Analytkonzentrationen von 0,1 µg/L, 0,3 µg/L, 0,5 µg/L, 0,7 µg/L, 0,9 µg/L, 2 µg/L, 4 µg/L, 6 µg/L, 8 µg/L und 10 µg/L sowie eine Konzentration der internen Standards von jeweils 10 µg/L in den Kalibrierlösungen.

Validierungslösungen für die Targetmethode

In ein 2-mL-PP-Vial wurden je 10 µL der Standardlösungen (je 50 mg/L) und 250 µL der beiden verwendeten Standard-Mixe (2 mg/L pro Substanz, PFCA-Mix und PFSA-Mix) pipettiert. Es wurde mit Methanol auf 1 mL aufgefüllt. Daraus ergab sich eine Stammlösung mit einer Konzentration von 500 µg/L pro Substanz. Diese Stammlösung wurde auf eine Konzentration von 100 µg/L verdünnt, indem 200 µL der Stammlösung zu 800 µL Methanol pipettiert wurden (Target-Validierungslösung 1). Target-Validierungslösung 1 wurde wiederum auf eine Konzentration von 10 µg/L verdünnt, indem 100 µL von Target-Validierungslösung 1 zu 900 µL Methanol gegeben wurden (Target-Validierungslösung 2).

Validierungslösungen für das dTOP-Assay

In ein 2-mL-PP-Vial wurden je 250 µL der beiden verwendeten Standard-Mixe (2 mg/L pro Substanz, PFCA-Mix und PFSA-Mix) pipettiert. Anschließend wurden 500 µL Methanol zugegeben. Daraus ergab sich eine Stammlösung mit einer Konzentration von 500 µg/L pro Substanz. Die Lösung wurde auf eine Konzentration von 100 µg/L verdünnt, indem 200 µL der Stammlösung zu 800 µL Methanol pipettiert wurden (dTOP-Validierungslösung 1). Die bereitete dTOP-Validierungslösung 1 wurde auf eine Konzentration von 10 µg/L verdünnt, indem 100 µL zu 900 µL Methanol gegeben wurden (dTOP-Validierungslösung 2).

5.5 Auswertung

Zur Auswertung der Messdaten wurde die Software Thermo XCalibur (Version 3.0.63, Thermo Fisher Scientific) verwendet. Die verwendete Software berücksichtigte bei der Auswertung das Verhältnis zwischen internem Standard und Analyt. Durch Einsetzen des Verhältnisses in die Geradengleichung (Gewichtung der Kalibrierpunkte: $1/x$) der Kalibriergerade ergab sich der Gehalt in der Analyselösung. Durch den Einbezug von Einwaagen und eventueller Verdünnungsfaktoren ergab sich der Analytgehalt in der Probe.

6 Ergebnisse

6.1 Methodenvalidierung

Für die Ermittlung der PFAS-Gehalte in allen zu untersuchenden Proben wurden zunächst sowohl die Targetmethode als auch die Summenparameterbestimmung (dTOP-Assay) für die verschiedenen Matrices (Boden, Sickerwasser und pflanzliche Kompartimente) validiert. Die pflanzlichen Matrices wurden für die Validierung der Targetmethode hinsichtlich ihrer Beschaffenheit in die holzigen Pflanzenteile (Wurzel, Stängel und Spindel), die blättrigen Pflanzenteile (Blätter und Lieschblätter) und die stärkehaltigen Pflanzenteile (Korn) unterteilt. Hierdurch sollte die Verwendbarkeit der Methoden für jede Matrixart gewährleistet werden. Im Fall des dTOP-Assays war eine Unterteilung der Pflanzenkompartimente nicht notwendig, da die gesamte organische Materie während der Oxidation aufgeschlossen wurde und somit keine Extraktionsunterschiede auftreten konnten.

Die Validierung erfolgte in Anlehnung an die SANCO-Richtlinie SANCO/3029/99 [164], die im Bereich von Zulassungsstudien von Pflanzenschutzmitteln angewendet wird. Die Methoden wurden entsprechend der Richtlinie als valide angenommen, wenn die Wiederfindung einer Substanz am LOQ und 10xLOQ zwischen 70% und 120% betrug und die Standardabweichung von fünf Proben eines Levels bei weniger als 20% lag. Dies konnte sowohl für die Targetmethode als auch für das dTOP-Assay für alle in dieser Arbeit relevanten PFAS erreicht werden. Lediglich die Validierung des dTOP-Assays für die langkettigen Verbindungen PFDS, Perfluortridecansäure (PFTrDA, C₁₃) und Perfluortetradecansäure (PFTeDA, C₁₄) im dTOP-Assay war nicht möglich, was auf die starke Adsorption der Verbindungen an das SPE-Kartuschenmaterial zurückgeführt wurde. Für die Targetmethode lag der LOQ für jeden Analyten bei 0,5 µg/L Sickerwasser bzw. 0,5 µg/kg TM Matrix, für das dTOP-Assay lag er nach der Oxidation für alle untersuchten PFCAs und PFSA's bei 0,5 µg/L Sickerwasser bzw. 5 µg/kg TM Matrix.

Die Validierungsergebnisse der Targetmethode und des dTOP-Assays sind in Tab. 18 und Tab. 19 im Anhang dargestellt.

6.2 Lysimeterversuch im Freiland

Zur Untersuchung des Umweltverhaltens verschiedener PFAS unter naturnahen Bedingungen wurden Freilandlysimeter errichtet und mit verschiedenen teilweise PFAS-belasteten Böden befüllt. Die analytischen Ergebnisse aus der Untersuchung der aus dem Versuch resultierenden Sickerwasser-, Boden- und Bewuchsproben sind im Folgenden beschrieben.

6.2.1 Bodenuntersuchung zu Versuchsbeginn

Zu Versuchsbeginn wurden zunächst alle eingesetzten Böden per Targetmethode auf ihre jeweiligen PFAS-Gehalte hin untersucht. Diese sind in Abb. 10 dargestellt. Weder in den verwendeten Kontroll-Feldeböden aus Augustenberg und Forchheim noch im RefeSol-Standardboden konnten PFAS oberhalb des LOQs nachgewiesen werden.

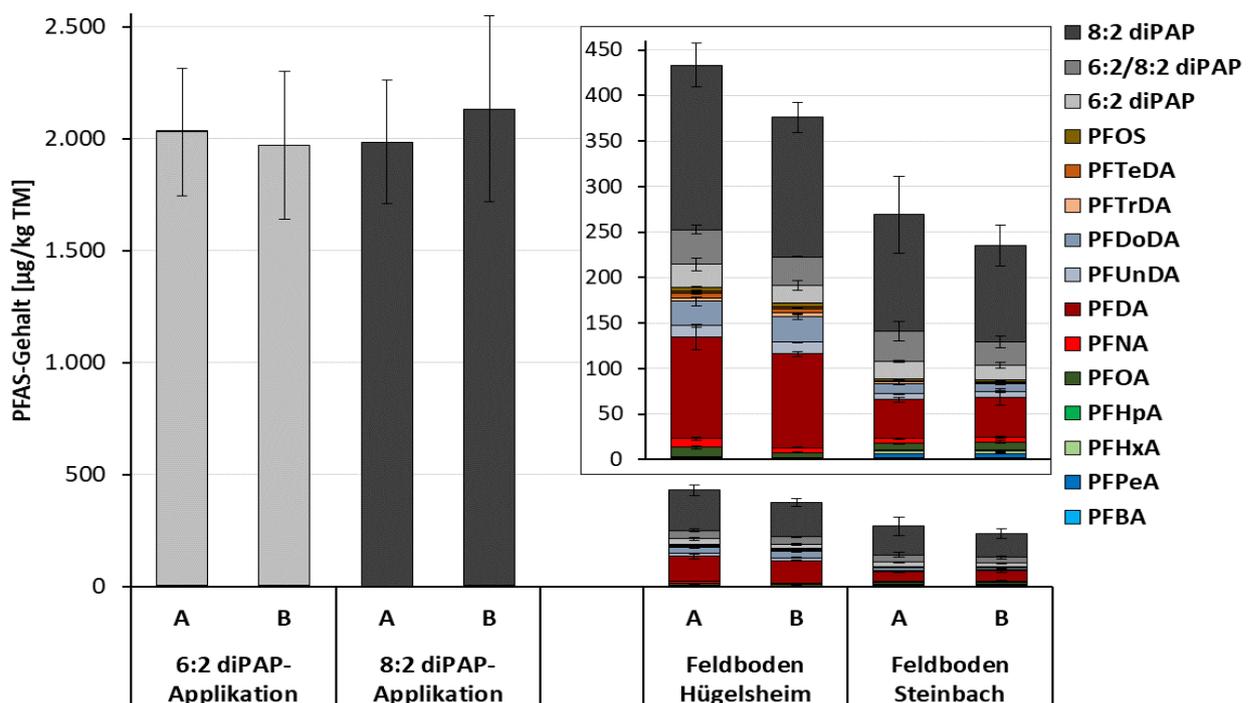


Abb. 10: Zu Versuchsbeginn quantifizierte PFAS-Gehalte in den verwendeten Oberböden des Lysimeterversuchs, jeweils dargestellt für beide Replikate jeder Versuchsvariante ohne PFAS-freie Kontrollvarianten (jeweils Mittelwert aus Triplikat und Standardabweichung). Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung im Bildeinschub.

Die vier mit 6:2 diPAP beziehungsweise 8:2 diPAP dotierten Lysimeter wiesen nach der Applikation erwartungsgemäß Gehalte von etwa 2 mg/kg TM auf. Die relativ großen Standardabweichungen können damit erklärt werden, dass sehr wenig Probesubstanz auf mehrere hundert Kilogramm Boden appliziert wurde und eine homogene Einarbeitung dadurch erschwert war. Neben der eigentlich applizierten Substanz konnten zudem Spuren von PFPeA und PFHxA (1,7 – 2,6 µg/kg TM) im Boden der 6:2 diPAP-Variante und PFOA (2,1 – 3,4 µg/kg TM) im Boden der 8:2 diPAP-Variante nachgewiesen werden, die im Vergleich zum 6:2 diPAP-Gehalt jedoch als vernachlässigbar gering angenommen wurden. Die Spuren dieser PFAS wurden auf Unreinheiten in der Applikationssubstanz zurückgeführt, die bei der Herstellung nicht abgetrennt wurden, oder einen bereits aufgetretenen Abbau der untersuchten Substanz.

In beiden untersuchten Feldböden lag eine Vielzahl verschiedener PFAS in unterschiedlichen Gehalten vor. Dabei unterschieden sich die absoluten Gehalte voneinander, in ihrer relativen Zusammensetzung ähnelten sich die Böden jedoch. Allgemein war festzustellen, dass der Feldboden aus Hügelsheim stärker mit quantifizierbaren PFAS belastet war (Gesamt-PFAS-Gehalt: 380 – 430 µg/kg TM) als der Steinbacher Feldboden (Gesamt-PFAS-Gehalt: 240 – 270 µg/kg TM). In beiden Böden machten die diPAPs den größten Teil der mittels Targetmethode detektierten PFAS aus, mit 8:2 diPAP, 6:2/8:2 diPAP und 6:2 diPAP in absteigenden Anteilen. Die diPAPs stellten im Hügelsheimer Feldboden etwa 55% und im Steinbacher Feldboden etwa 65% der quantifizierbaren Gesamt-PFAS-Belastung dar. Ebenfalls stellten einige langkettige PFCAs (C₉ bis C₁₂) einen höheren Anteil an der Gesamt-PFAS-Menge dar, wobei PFDA die am häufigsten vorkommende PFCA im Boden war (Hügelsheim: 100 – 110 µg/kg TM, Steinbach: 43 – 44 µg/kg TM). Kürzerkettige (C₄ bis C₈) und längerkettige (C₁₃ und C₁₄) PFCAs sowie PFOS wurden nur in geringen Mengen detektiert (je < 10 µg/kg TM).

6.2.2 Kontrolllysimeter Augustenberg und Forchheim

In den Sickerwasserproben aus den beiden Referenzlysimetern, in die Oberböden von zwei unbelasteten Feldböden eingefüllt wurden, konnten im gesamten zweijährigen Versuchszeitraum keine PFAS oberhalb des LOQs ($0,5 \mu\text{g/L}$) nachgewiesen werden. Die kumulierten Sickerwasservolumina beider Referenzlysimeter sind in Abb. 11 dargestellt.

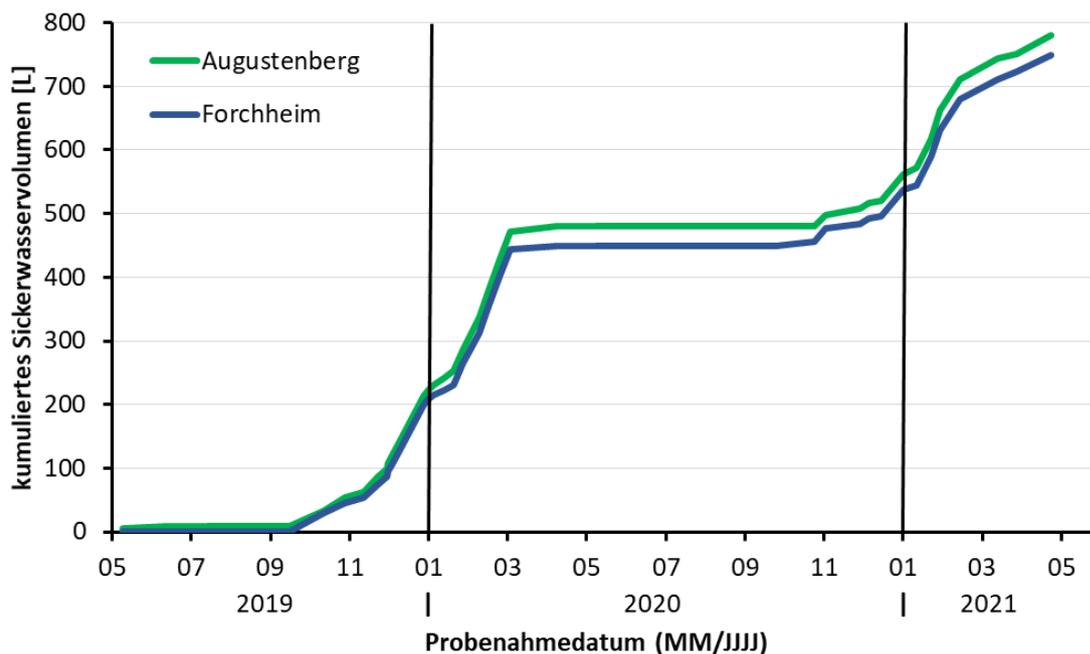


Abb. 11: Kumulative Entwicklung der Sickerwasservolumina aus den Referenzlysimetern mit Feldböden aus Augustenberg und Forchheim im zweijährigen Versuchsverlauf.

Im Laufe der zwei Versuchsjahre entwickelten sich die addierten Sickerwasservolumina in beiden Referenzlysimetern ähnlich. So konnten in den ersten Monaten des Versuchs kaum Wasserproben genommen werden, was auf die trockenen Wetterbedingungen im Sommer 2019 zurückgeführt wurde. Mit Beginn des Herbstes und der damit einhergehenden verstärkten Niederschläge konnte vermehrt Sickerwasser in den Reservoirs der Lysimeter gesammelt werden, was bis in den März des Folgejahres anhielt. Nach einer erneuten ariden Sommerperiode ohne nennenswerte Sickerwasserbildung und einem weiteren humiden Winter wurde das Freilandexperiment im Mai 2021 beendet.

Analog zum Sickerwasser konnten sowohl im Boden als auch im Bewuchs der Lysimeter während des gesamten Versuchszeitraums keine PFAS detektiert werden.

6.2.3 6:2 diPAP-Applikation

Im Sickerwasser der mit 6:2 diPAP dotierten Lysimeter konnten im zweijährigen Versuchsverlauf vier verschiedene PFCAs nachgewiesen werden. Als Hauptabbauprodukte von 6:2 diPAP wurden PFPeA und PFHxA detektiert, während PFBA und PFHpA nur in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden konnten (Abb. 13). Da sich die Konzentrationen im Sickerwasser beider Versuchslysimeter im zeitlichen Verlauf ähnlich entwickelten, werden im Folgenden die Mittelwerte aus beiden Versuchsreplikaten dargestellt. Dies gilt auch für alle weiteren Versuchsvarianten.

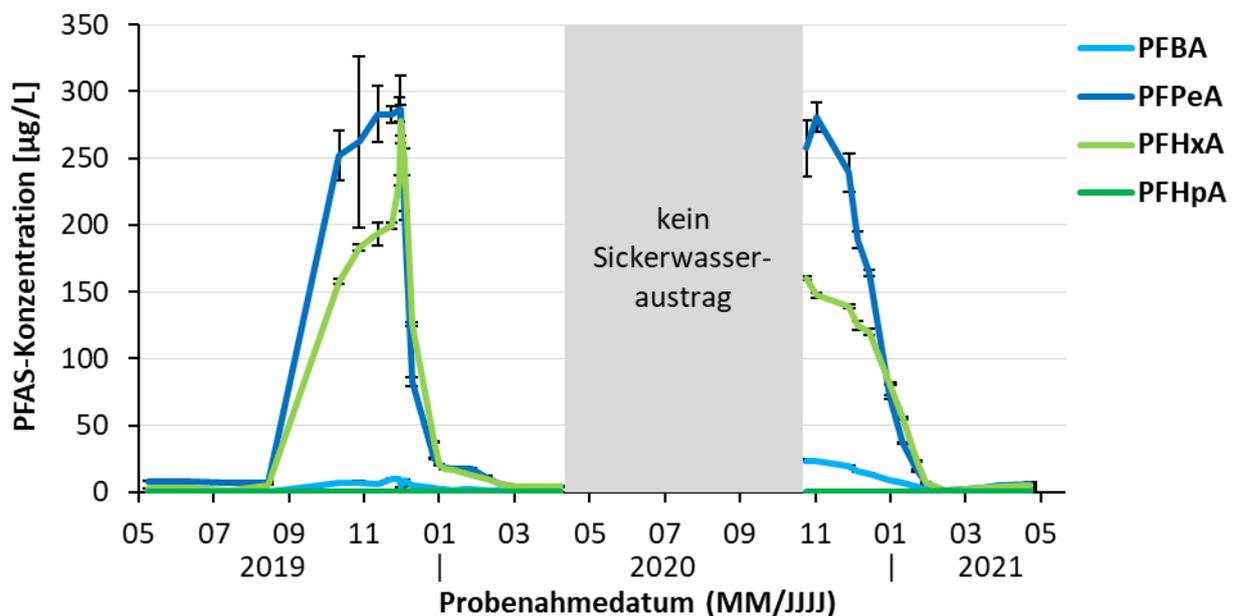


Abb. 12: Entwicklung der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser der Lysimeter mit 6:2 diPAP-Applikation im zeitlichen Verlauf; Targetmethode; Mittelwert aus je sechs Replikaten und Standardabweichung.

In den ersten Monaten des Freilandversuchs konnten in den Sickerwasserproben nur geringe Konzentrationen ($< 10 \mu\text{g/L}$) der untersuchten PFCAs detektiert werden. Mit Beginn des Herbstes 2019 und den daraus resultierenden höheren Sickerwasservolumina (vgl. Abb. 11) stiegen die Konzentrationen von PFPeA und PFHxA steil an. Ihre Maxima erreichten die Konzentrationen beider PFCAs im Dezember 2019 mit einer PFPeA-Konzentration von $290 \mu\text{g/L}$ und einer PFHxA-Konzentration von $280 \mu\text{g/L}$. Anschließend folgte eine steile Abnahme der Konzentrationen beider Substanzen, sodass sie im Sickerwasser der letzten

Probenahme des ersten Versuchsjahres (2019/2020) mit lediglich 4,0 µg/L (PFPeA) und 4,2 µg/L (PFHxA) quantifiziert werden konnten.

Der Konzentrationsabfall deutet drauf hin, dass die gebildeten Produkte aus dem Abbau des 6:2 diPAPs beinahe vollständig aus dem vorliegenden Bodensystem ausgetragen worden sind. PFBA konnte während des gesamten ersten Versuchsjahres in Konzentrationen von maximal 9,8 µg/L detektiert werden, während PFHpA nur in einzelnen Proben mit Konzentrationen nah am LOQ (0,5 µg/L) quantifiziert wurde.

Während der Monate Mai 2020 bis einschließlich Oktober 2020 konnten aufgrund der Wetterverhältnisse keine Sickerwasserproben genommen werden (vgl. Abb. 11). Mit der ersten Probenahme nach der Trockenperiode (Oktober 2020) konnte ein erneuter Anstieg der PFBA-, PFPeA- und PFHxA-Konzentrationen im Sickerwasser beobachtet werden. PFPeA wies hierbei wie in der ersten Versuchshälfte die höchsten Konzentrationen unter den vorliegenden PFCAs auf (Maximum: 280 µg/L), gefolgt von PFHxA (Maximum: 160 µg/L) und PFBA (Maximum: 24 µg/L). Nach dem Erreichen der Maximalkonzentrationen im November oder Dezember 2020 fielen die Konzentrationskurven für alle drei Substanzen erneut schnell ab, sodass die Konzentrationen im Februar 2021 bei je nur noch unter 10 µg/L lagen. Der erneute Konzentrationsanstieg nach mehreren Monaten ohne Sickerwasserneubildung deutet auf einen verstärkten 6:2 diPAP-Abbau während des Sommers hin, sowie auf einen anschließenden Austrag der daraus resultierenden PFCAs als Abbauprodukte aus dem Lysimeter mit dem Sickerwasser.

Die Untersuchung der Sickerwässer per dTOP-Assay ergab im Vergleich mit der Targetanalytik durchgängig vergleichbare PFCA-Konzentrationen, wodurch das Vorliegen bedeutender Mengen an oxidierbaren PFAS-Präkursoren – in dieser Variante insbesondere 6:2 diPAP – ausgeschlossen werden kann. Die analytischen Ergebnisse der Sickerwasseruntersuchungen per dTOP-Assay sind in Abb. 50 (Anhang) dargestellt.

Zur Gewährleistung einer vollständigen Bilanzierung wurden zusätzlich zum Sickerwasser ebenfalls die Lysimeterböden auf PFAS untersucht. Im Boden der 6:2 diPAP-Lysimeter konnten nach dem Abschluss der Versuchszeit hohe Gehalte der Applikationssubstanz in den oberen beiden Bodenschichten (0 – 24 cm) nachgewiesen werden (Abb. 13).

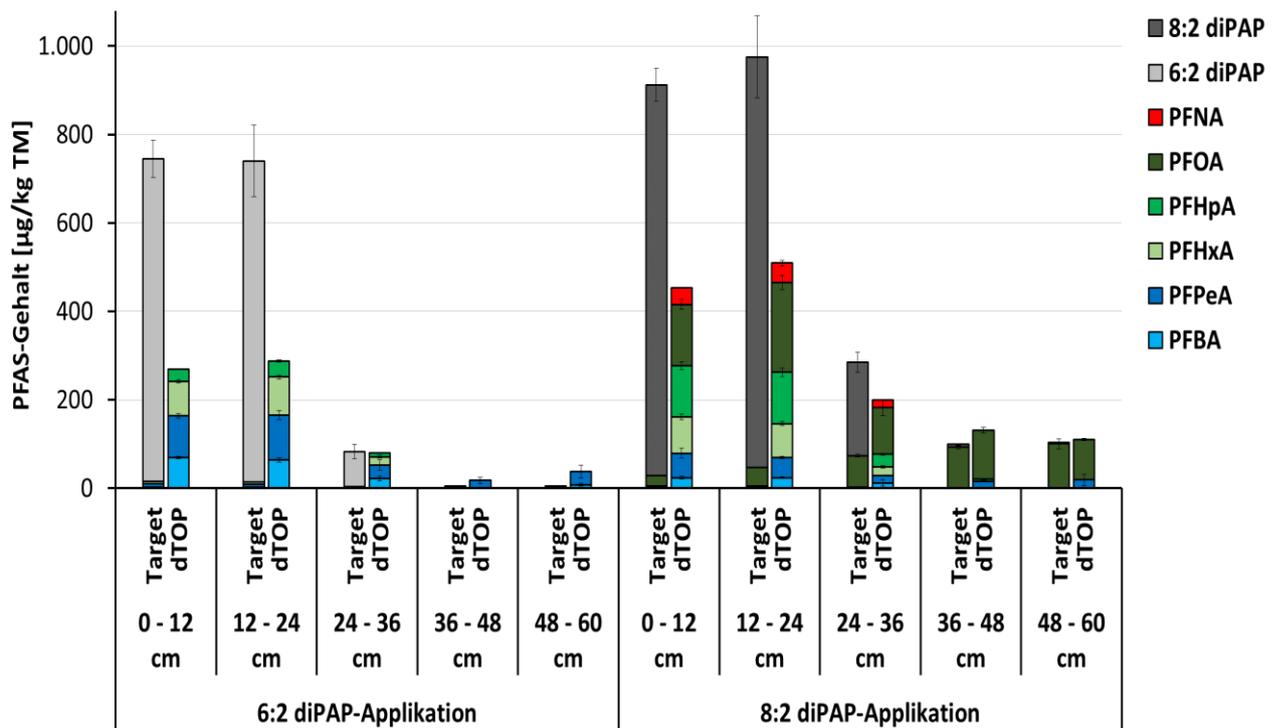


Abb. 13: PFAS-Gehalte im Lysimeterboden der Varianten mit 6:2 diPAP-Applikation und 8:2 diPAP-Applikation nach Versuchsende; Targetanalytik (je sechs Replikate) und Summenparameterbestimmung (dTOP-Assay, vier Replikate) mit Angabe der Standardabweichung.

Der Abbau des 6:2 diPAP war folglich nach der Versuchszeit von zwei Jahren nicht abgeschlossen. Die jeweiligen Gehalte lagen in den oberen Schichten (0–24 cm) bei $730 \mu\text{g}/\text{kg TM}$. Dies unterstreicht die Möglichkeit des steten Substanzabbaus im zeitlichen Verlauf und der Neubildung der PFCAs als Abbauprodukte des 6:2 diPAPs und erklärt den erneuten PFCa-Konzentrationsanstieg im Sickerwasser im zweiten Versuchsjahr.

In den unteren Bodenschichten konnte 6:2 diPAP nur in geringen Gehalten ($< 80 \mu\text{g}/\text{kg TM}$) detektiert werden, was gegen eine Stoffmigration durch den Bodenhorizont hindurch spricht. PFCAs (C_4 bis C_6) wurden in allen Bodenschichten in Gehalten von je unter $10 \mu\text{g}/\text{kg TM}$ quantifiziert, was im Gegensatz zum Verhalten des 6:2 diPAPs auf eine schnelle und beinahe vollständige Auswaschung dieser Substanzen mit dem Sickerwasser hindeutet.

Ausgehend von den zu Versuchsbeginn und zu Versuchsende vorliegenden 6:2 diPAP-Gehalten kann eine Halbwertszeit (DT_{50}) der Substanz im Lysimeterboden berechnet werden. Bei der Halbwertszeit handelt es sich um den Zeitraum, in dem sich der Gehalt einer Substanz halbiert. Wird dafür ein kinetisches Modell erster Ordnung angenommen, ergibt sich der DT_{50} -Wert nach Gleichung (3).

$$DT_{50} [\text{d}] = \frac{\ln(2) \cdot t}{\ln\left(\frac{m_0}{m_t}\right)} \quad (3)$$

Hierbei entspricht t der Dauer des Lysimeterversuchs, m_0 der applizierten 6:2 diPAP-Masse und m_t der 6:2 diPAP-Masse im Boden bei Versuchsende. Für den 6:2 diPAP-Abbau im Boden des Lysimeterversuchs ergibt sich ein DT_{50} -Wert von 507 Tagen.

Nach durchgeführter Totaloxidation mittels dTOP-Assay konnte 6:2 diPAP aufgrund seiner Oxidierbarkeit nicht mehr detektiert werden, jedoch die bei der Oxidation entstehenden Reaktionsprodukte PFBA, PFPeA, PFHxA und geringe Mengen PFHpA. In der obersten Bodenschicht (0 – 12 cm) lag die Summe der vier PFCAs bei 270 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TM, in der Bodenschicht darunter (12 – 24 cm) bei 290 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TM. Beide Werte lagen dabei deutlich unterhalb des vormals ermittelten 6:2 diPAP-Gehaltes.

Wird die neu gebildete PFCA-Stoffmenge (Ist) im gesamten System mit der bei der Oxidation des 6:2 diPAPs maximal zu erwartenden Stoffmenge (Soll) in Relation gesetzt, so ergibt sich eine Transformationsrate (TR) nach Gleichung (4):

$$TR [\%] = \frac{n(\text{PFCAs})_{\text{dTOP}} [\text{mol}] - n(\text{PFCAs})_{\text{Target}} [\text{mol}]}{n(\text{diPAPs})_{\text{Target}} [\text{mol}] \cdot 2} \cdot 100\% \quad (4)$$

Der Faktor 2 war bei der Berechnung der Transformationsrate zu berücksichtigen, da ein diPAP-Molekül zu zwei Molekülen PFCAs abgebaut werden kann. Die Transformationsrate des 6:2 diPAPs lag in der untersuchten Matrix bei Durchführung des dTOP-Assays bei 61% und damit unterhalb der theoretisch zu erwartenden Rate von 100%. Diese ergäbe sich, wenn die Stoffmenge der während der Oxidation gebildeten PFCAs summiert exakt doppelt so hoch wäre, wie die per Targetanalytik bestimmte 6:2 diPAP-Stoffmenge.

Neben dem Sickerwasser und dem Lysimeterboden wurde auch der Bewuchs auf den Lysimetern auf PFAS untersucht. Hierbei ergab sich für die 6:2 diPAP-Variante das in Abb. 14 dargestellte Analytmuster.

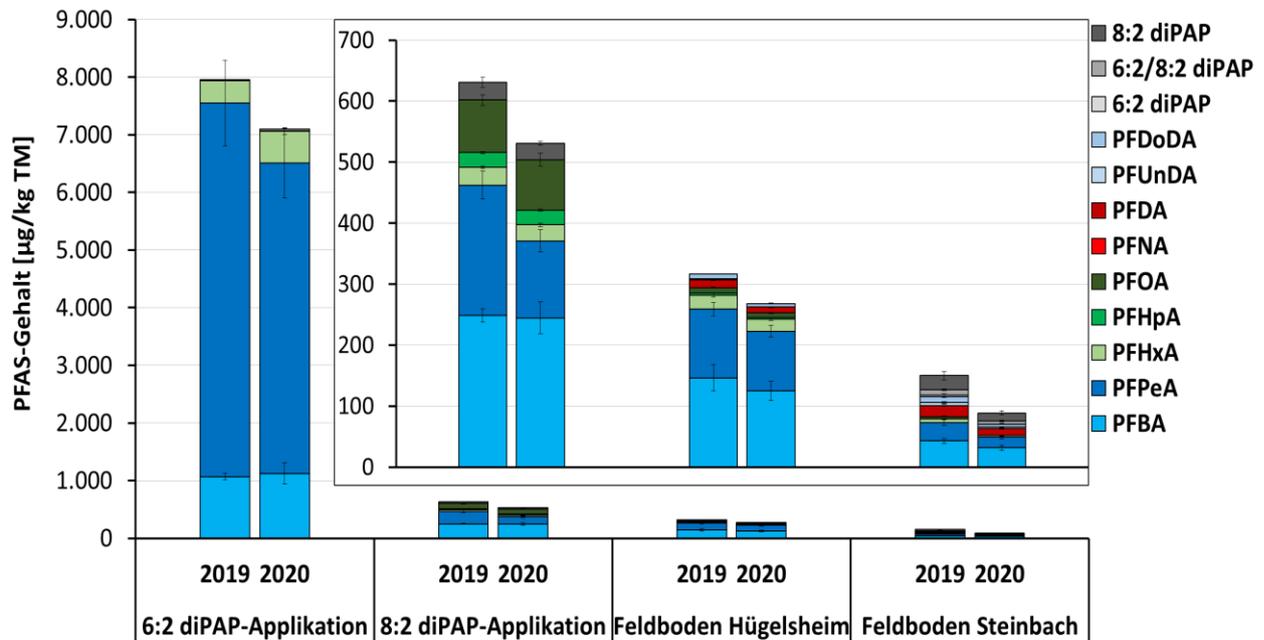


Abb. 14: PFAS-Gehalte im Grasbewuchs der Lysimeter nach den Ernten 2019 und 2020 (Targetmethode, jeweils Mittelwert aus Triplikat und Standardabweichung). Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung im Bildeinschub.

Im Bewuchs auf dem Lysimeter mit der 6:2 diPAP-Applikation konnten in beiden Erntejahren insbesondere PFBA, PFPeA und PFHxA detektiert werden mit einem Gesamtgehalt von 7.900 µg/kg TM (2019) beziehungsweise 7.100 µg/kg TM (2020). In beiden Erntejahren stellte PFPeA die Hauptkomponente mit jeweils etwa 80% des gesamten PFCA-Gehaltes in der Probe. Dies entspricht der Tatsache, dass bereits im Sickerwasser PFPeA als Hauptprodukt aus dem Substanzabbau des 6:2 diPAPs identifiziert wurde. Neben den PFCAs lagen geringe Gehalte von 6:2 diPAP im Gras vor. So wurden im Erntejahr 2019 19 µg/kg TM quantifiziert, im Folgejahr 29 µg/kg TM.

In allen vier Lysimetervarianten sanken die Gesamt-PFAS-Gehalte im Grasbewuchs von 2019 auf 2020 leicht ab, während die relative Zusammensetzung konstant blieb. Dies kann mit dem großen noch vorliegenden Reservoir an 6:2 diPAP in den oberen Bodenschichten (vgl. Abb. 13)

erklärt werden. Hieraus ergibt sich das Potential zur stetigen Neubildung von Abbauprodukten und einer damit einhergehenden Aufnahme in den Bewuchs.

Für eine allumfassende Betrachtung der Versuchsergebnisse soll im Folgenden eine Bilanzierung der PFAS-Belastungen im Gesamtsystem erfolgen. Eine Massenbilanzierung ist hierbei nicht sinnvoll, da sich 6:2 diPAP unter Abspaltung der zentralen Phosphatgruppe und mindestens der nicht fluorierten Kohlenstoffeinheiten zu PFCAs umsetzt. Die Berechnung der insgesamt ausgewaschenen Stoffmenge aus den Lysimetern erfolgte aus der Konzentration jedes Analyten und dem Wasservolumen der jeweiligen Probenahme unter Einbezug der molaren Masse. Die Summe aller Stoffmengenausträge innerhalb jeder Versuchsvariante im zeitlichen Verlauf im Verhältnis zur zu Versuchsbeginn applizierten diPAP-Stoffmenge ergibt die molare Wiederfindungsrate (WDF_{molar}) nach Gleichung (5):

$$WDF_{\text{molar}} [\%] = \frac{n(\text{PFCAs})_{\text{Versuchsende}} [\text{mol}]}{n(\text{diPAP})_{\text{Versuchsbeginn}} [\text{mol}] \cdot 2} \cdot 100\% \quad (5)$$

Da aus einem Mol 6:2 diPAP theoretisch zwei Mol PFCAs entstehen können, ist bei der Berechnung der molaren Wiederfindung bei Betrachtung der Carbonsäuren der Umrechnungsfaktor 2 zu berücksichtigen. Die zu Versuchsbeginn vorliegende PFCA-Stoffmenge wird als vernachlässigbar angenommen (vgl. Abb. 10). Die WDF_{molar} beträgt für das Sickerwasser der 6:2 diPAP-Variante 21,9% (Tab. 13). Etwa ein Fünftel der theoretisch maximal möglichen Stoffmenge war also mit dem Sickerwasser aus dem Lysimeter in Form von verschiedenen PFCAs ausgetragen worden.

Für die Bilanzierung des Bodens musste zwischen noch vorliegender Applikationssubstanz (6:2 diPAP) und den gebildeten Abbauprodukten (PFCAs) unterschieden werden, da sich Gleichung (5) für die diPAPs zu Gleichung (6) vereinfacht:

$$WDF [\%] = \frac{n(\text{diPAP})_{\text{Versuchsende}} [\text{mol}]}{n(\text{diPAP})_{\text{Versuchsbeginn}} [\text{mol}]} \cdot 100\% \quad (6)$$

Deshalb werden die beiden Analytgruppen im Folgenden separat betrachtet. Aus den 6:2 diPAP-Gehalten, die zu Versuchsende in den untersuchten Bodenschichten bestimmt wurden, sowie der Masse der einzelnen Schichten, ergibt sich eine Wiederfindung von 36,5% der Ausgangsstoffmenge im Boden in Form der Applikationssubstanz. Als Masse jeder Bodenschicht wurde je ein Fünftel der in die Lysimeter eingefüllten Bodenmasse (insgesamt 937,5 kg FM bzw. 801,6 kg TM) angenommen. Die im Boden detektierten PFCAs machten mit 1,4% nur einen geringen Anteil der Gesamtbilanzierung aus, ebenso der Anteil der PFAS im Grasbewuchs (< 0,1%). Dass der Anteil der in den Pflanzenproben detektierten PFAS an der Gesamtstoffmenge so gering ist, erklärt sich durch die im Vergleich zum Sickerwasser und den Bodenproben geringen absoluten Trockenmasse des Bewuchses von weniger als 150 g pro Lysimeter. In Summe wurden im Versuchssystem der Lysimeter mit initialer 6:2 diPAP-Applikation folglich 59,8% der zu Versuchsbeginn dotierten Stoffmenge in den drei untersuchten Matrices wiedergefunden.

Tab. 13: Vergleich der Wiederfindungen der PFAS-Stoffmengen in den untersuchten Kompartimenten der diPAP-Applikationsvarianten des Lysimeterversuchs.

	6:2 diPAP-Applikation	8:2 diPAP-Applikation
als PFCAs im Sickerwasser [%]	21,9	20,8
zu Versuchsende als diPAPs im Boden [%]	36,5	50,2
zu Versuchsende als PFCAs im Boden [%]	1,4	9,3
als diPAPs und PFCAs im Grasbewuchs [%]	< 0,1	< 0,1
Gesamt-Wiederfindung [%]	59,8	80,3

6.2.4 8:2 diPAP-Applikation

Im Sickerwasser des mit 8:2 diPAP dotierten Lysimeters konnten die PFCA mit Kettenlängen von C₄ bis C₈ nachgewiesen werden, die Produkte des 8:2 diPAP-Abbaus darstellen. Hauptabbauprodukt dieses Prozesses war PFOA, welches während des Versuchszeitraums die höchsten Konzentrationen in den Wasserproben aufwies (Abb. 15).

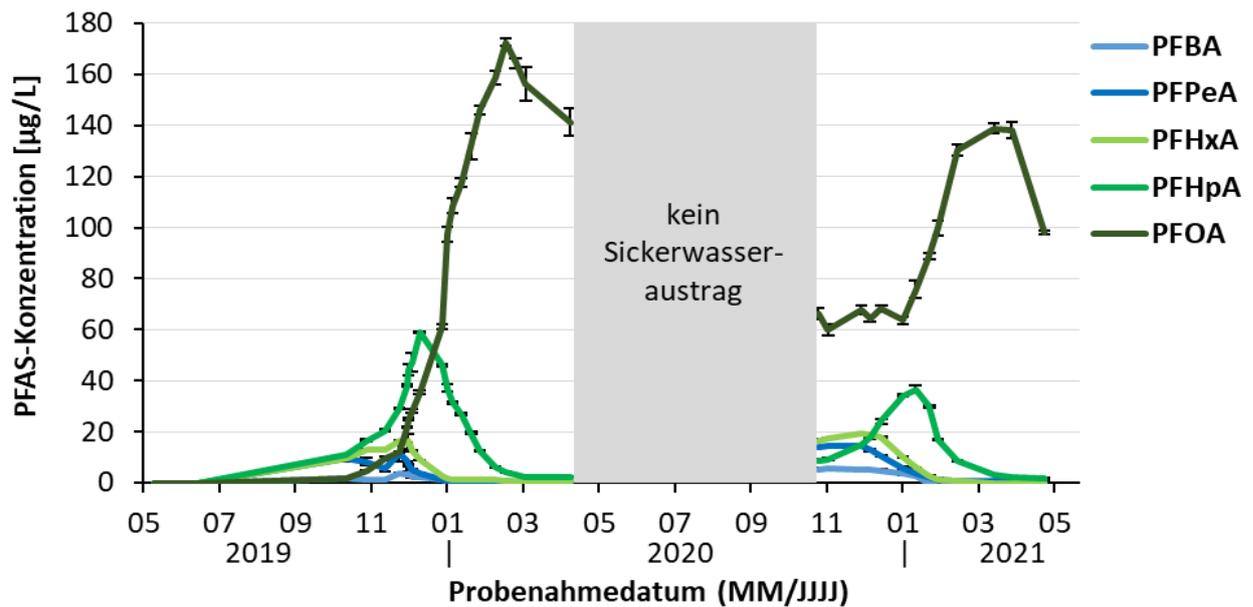


Abb. 15: Entwicklung der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser der Lysimeter mit 8:2 diPAP-Applikation im zeitlichen Verlauf; Targetmethode; Mittelwert aus je sechs Replikaten und Standardabweichung.

So erreichte PFOA eine Maximalkonzentration von 170 µg/L, gefolgt von PFHpA mit 59 µg/L. PFHxA, PFPeA und PFBA wurden stets in Konzentrationen von weniger als 20 µg/L quantifiziert. In den Konzentrationsverläufen der PFCAs zeigte sich eine Kettenlängen-abhängigkeit des Elutionszeitraums. So erreichten die kurzkettingen PFCAs (C₄ bis C₆) bereits im November 2019 ihre maximale Konzentration, während diese für PFHpA erst im Dezember 2019 und für PFOA im Februar 2020 erreicht wurde.

Im Gegensatz zur 6:2 diPAP-Variante sanken im Sickerwasser der 8:2 diPAP-Variante nicht alle PFCA-Konzentrationen bis zum Frühling 2020 auf beinahe Null ab. Die Konzentration von PFOA nahm nach dem Erreichen des Maximums zwar ab, allerdings konnten in der letzten Wasserprobe des ersten Versuchsjahres noch 140 µg/L PFOA detektiert werden.

Im zweiten Versuchsjahr war im Sickerwasser der mit 8:2 diPAP dotierten Böden ein erneuter Anstieg der Konzentrationen aller detektierten PFCAs (C₄ bis C₈) erkennbar. PFOA stellte weiterhin die Haupts substanz in allen Wasserproben dar mit einer maximalen Konzentration von 140 µg/L im Februar 2021. Das Konzentrationsmaximum des zweiten Versuchsjahres lag somit unterhalb desjenigen im ersten Versuchsjahr (170 µg/L). Alle weiteren PFCAs erreichten bereits in den Monaten von November 2020 bis Januar 2021 maximale Konzentrationen zwischen 5,9 µg/L (PFBA) und 37 µg/L (PFHpA). Wie auch im Fall der 6:2 diPAP-Applikation fielen die Konzentrationen nach dem Erreichen des Maximums schnell wieder ab. Die Untersuchung der Sickerwässer per dTOP-Assay ergab vergleichbare PFAA-Konzentrationen, wodurch das Vorliegen von bedeutenden Mengen an zu PFCAs oxidierbaren PFAS-Präkursoren (hier 8:2 diPAP) ausgeschlossen wurde. Die analytischen Ergebnisse der Sickerwasseruntersuchungen per dTOP-Assay sind in Abb. 51 (Anhang) dargestellt.

Im Boden des 8:2 diPAP-Lysimeters konnten hohe Gehalte des ursprünglich applizierten 8:2 diPAPs in den oberen beiden Bodenschichten (0 – 24 cm) nachgewiesen werden (Abb. 13). Die 8:2 diPAP-Gehalte lagen hier bei 880 bis 930 µg/kg TM. In den unteren Bodenschichten (36 – 60 cm) konnte 8:2 diPAP nur in geringen Gehalten (< 10 µg/kg TM) detektiert werden. PFCAs (C₅ bis C₇) wurden in Gehalten von je unter 3 µg/kg TM quantifiziert. Lediglich PFOA als längste detektierte PFCA wies in allen Bodenschichten erhöhte Gehalte (24 – 100 µg/kg TM) auf. Im Vergleich mit den diPAP-Gehalten im Boden der Versuchsvariante „6:2 diPAP-Applikation“ fällt auf, dass die 8:2 diPAP-Gehalte zu Versuchsende trotz des gleichen Dotierungsgehaltes (2 mg/kg TM) höher lagen als die 6:2 diPAP-Gehalte. Nach Gleichung (3) ergibt sich eine Halbwertszeit von 677 Tagen für den Abbau von 8:2 diPAP im Boden des Lysimetersystems.

Im Bewuchs des 8:2 diPAP-Lysimeters konnten alle PFCAs der Kettenlängen von C₄ bis C₈ in einem Gesamtgehalt von 631 µg/kg TM (Erntejahr 2019) bzw. 531 µg/kg TM (Erntejahr 2020) nachgewiesen werden. Hierbei stellten PFBA (2019: 249 µg/kg TM; 2020: 245 µg/kg TM) und PFPeA (2019: 213 µg/kg TM; 2020: 126 µg/kg TM) den höchsten Anteil an der Gesamtbelastung dar (Abb. 14). Neben den PFCAs konnte zudem 8:2 diPAP in den Proben in geringen Gehalten (2019: 29,0 µg/kg TM; 2020: 26,8 µg/kg TM) quantifiziert werden. Die PFAS-Gehalte im Lysimeterbewuchs der beiden Erntejahre waren miteinander vergleichbar.

Die Berechnung der WDF_{molar} für die PFCAs im Sickerwasser der Versuchsvariante „8:2 diPAP-Applikation“ erfolgt nach Gleichung (4). Sie beträgt 20,8% und ist somit in etwa so hoch wie die diejenige im Sickerwasser der 6:2 diPAP-Variante (vgl. Tab. 13). Die Bilanzierung der detektierten PFAS im Boden ergibt sich für die PFCA-Gehalte nach Gleichung (5) und nach Gleichung (6) für die diPAP-Gehalte. Nach dem Versuchszeitraum von zwei Jahren lagen noch 50,2% der ursprünglich applizierten diPAP-Stoffmenge im Lysimeterboden vor und damit deutlich mehr als in der 6:2 diPAP-Variante. Dass die PFCAs im Boden 9,3% der Gesamtbilanzierung der 8:2 diPAP-Variante ausmachen, ist vornehmlich auf die Bildung von PFOA aus 8:2 diPAP zurückzuführen. Der Grasbewuchs macht nur einen minimalen Anteil an der Gesamtbilanzierung aus ($< 0,1\%$). Insgesamt konnten in allen untersuchten Kompartimenten des Bodensystems 80,3% der applizierten Stoffmenge wiedergefunden werden.

6.2.5 Feldböden aus Hügelsheim und Steinbach

Die Sickerwässer der kontaminierten Feldböden (Hügelsheim und Steinbach) wiesen eine einander ähnliche Entwicklung hinsichtlich der PFAS-Gehalte auf. In beiden Varianten konnten PFCAs verschiedener Kettenlängen (C_4 bis C_8) im Sickerwasser nachgewiesen werden. Längerkettige PFCAs ($\geq C_9$) und diPAPs wurden nicht nachgewiesen, obwohl sie zu Versuchsbeginn im Boden vorlagen (vgl. Abb. 10). Die PFCA-Konzentrationen im Sickerwasser der Variante mit Feldboden aus Hügelsheim sind in Abb. 16 dargestellt. Im Laufe des ersten Versuchsjahres erreichten PFBA, PFPeA, PFHxA und PFHpA ein Konzentrationsmaximum, anschließend fielen die Konzentrationen wieder auf $< \text{LOQ}$ ab. Die höchsten Konzentrationen im Sickerwasser erreichten dabei PFHxA ($9,3 \mu\text{g/L}$) gefolgt von PFPeA ($5,7 \mu\text{g/L}$). PFBA und PFHpA wurden durchgehend in Konzentrationen von unter $3 \mu\text{g/L}$ nachgewiesen.

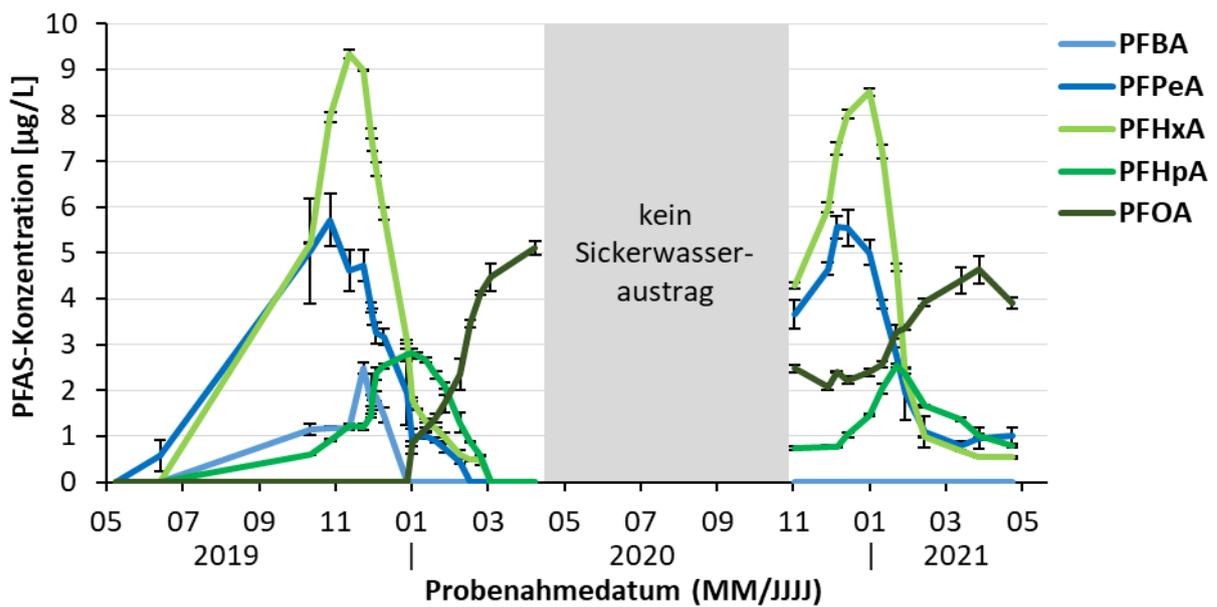


Abb. 16: Entwicklung der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser des Lysimeters mit PFAS-belastetem Feldboden aus Hügelsheim im zeitlichen Verlauf; Targetmethode; Mittelwert aus je sechs Replikaten und Standardabweichung.

Abweichend von der Entwicklung der anderen PFCA-Konzentrationen konnte PFOA als längste detektierte PFCA erst spät im Verlauf des ersten Versuchsjahres (Januar 2020) oberhalb des LOQs nachgewiesen werden. Bis zur letzten Probenahme vor der Sommerperiode (keine Sickerwasserneubildung) stiegen die PFOA-Konzentrationen stetig auf maximal 5,1 µg/L an. Wie schon in den Varianten mit diPAP-Dotierungen beobachtet werden konnte, stiegen auch im Sickerwasser der Varianten mit Feldboden aus Hügelsheim die PFCA-Konzentrationen im zweiten Versuchsjahr wieder an. Sie erreichten dabei ungefähr jene Konzentrationen, die bereits im ersten Versuchsjahr quantifiziert wurden. PFBA konnte im Gegensatz zum ersten Jahr nicht detektiert werden.

Beim Vergleich der analytischen Ergebnisse mit den PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser der Versuchsvariante mit Feldboden aus Steinbach (Abb. 17) fällt die Vergleichbarkeit beider Varianten auf. So wurden auch in der Variante mit Feldboden aus Steinbach die PFCA der Kettenlängen C₄ bis C₈ im Sickerwasser nachgewiesen. Andere PFAS konnten nicht oberhalb des LOQs detektiert werden.

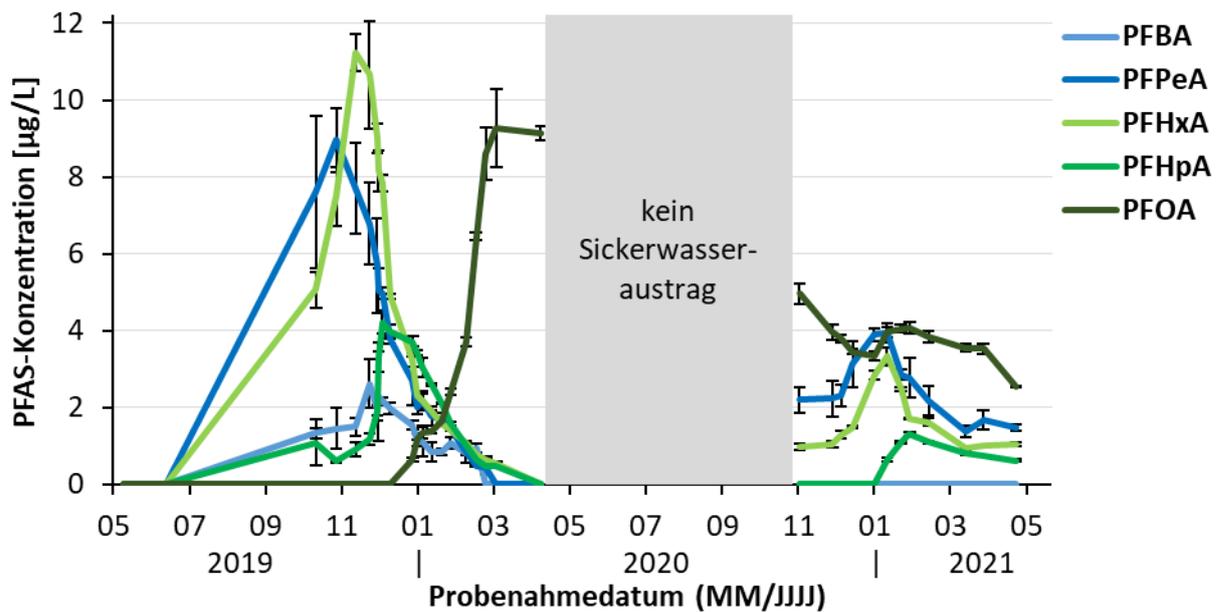


Abb. 17: Entwicklung der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser des Lysimeters mit PFAS-belastetem Feldboden aus Steinbach im zeitlichen Verlauf; Targetmethode; Mittelwert aus je sechs Replikaten und Standardabweichung.

Die Entwicklungen der Konzentrationen entsprechen jenen der Variante mit Feldboden aus Hügelsheim, jedoch erreichen insbesondere PFPeA und PFHxA höhere Maximalkonzentrationen (PFPeA: 9,0 µg/L; PFHxA: 11 µg/L). Andererseits werden im zweiten Versuchsjahr weitaus geringere Konzentrationen im Sickerwasser gemessen. PFBA kann im zweiten Jahr nicht oberhalb des LOQs detektiert werden. Die Untersuchung der Sickerwässer per dTOP-Assay ergab in beiden Versuchsvarianten mit Feldböden vergleichbare PFAA-Konzentrationen wie per Targetmethode quantifiziert wurden, wodurch das Vorliegen von bedeutenden Mengen an zu PFCAs oxidierbaren PFAS-Präkursoren ausgeschlossen wurde. Die analytischen Ergebnisse der Sickerwasser-untersuchungen per dTOP-Assay sind in Abb. 52 und Abb. 53 (Anhang) dargestellt.

Im Lysimeterboden der beiden Feldboden-Varianten konnten nach Beendigung des Versuches hohe Gehalte an verschiedenen diPAPs (6:2 diPAP, 6:2/8:2 diPAP und 8:2 diPAP) sowie langkettiger PFCAs (C₉ bis C₁₂) in den oberen Bodenschichten (0 – 36 cm) per Targetanalytik bestimmt werden (Abb. 18). Hierbei machten die diPAPs in Summe den größten Anteil an der gesamten quantifizierbaren PFAS-Belastung im Boden aus. Im Feldboden aus Hügelsheim lag

ihr Anteil nach dem Versuchsende bei 63 – 69%, im Feldboden aus Steinbach bei 74 – 82%. Wie bei Versuchsbeginn (vgl. Abb. 10) stellte 8:2 diPAP unter den drei quantifizierten diPAPs den höchsten relativen Anteil dar, gefolgt von 6:2/8:2 diPAP und 6:2 diPAP.

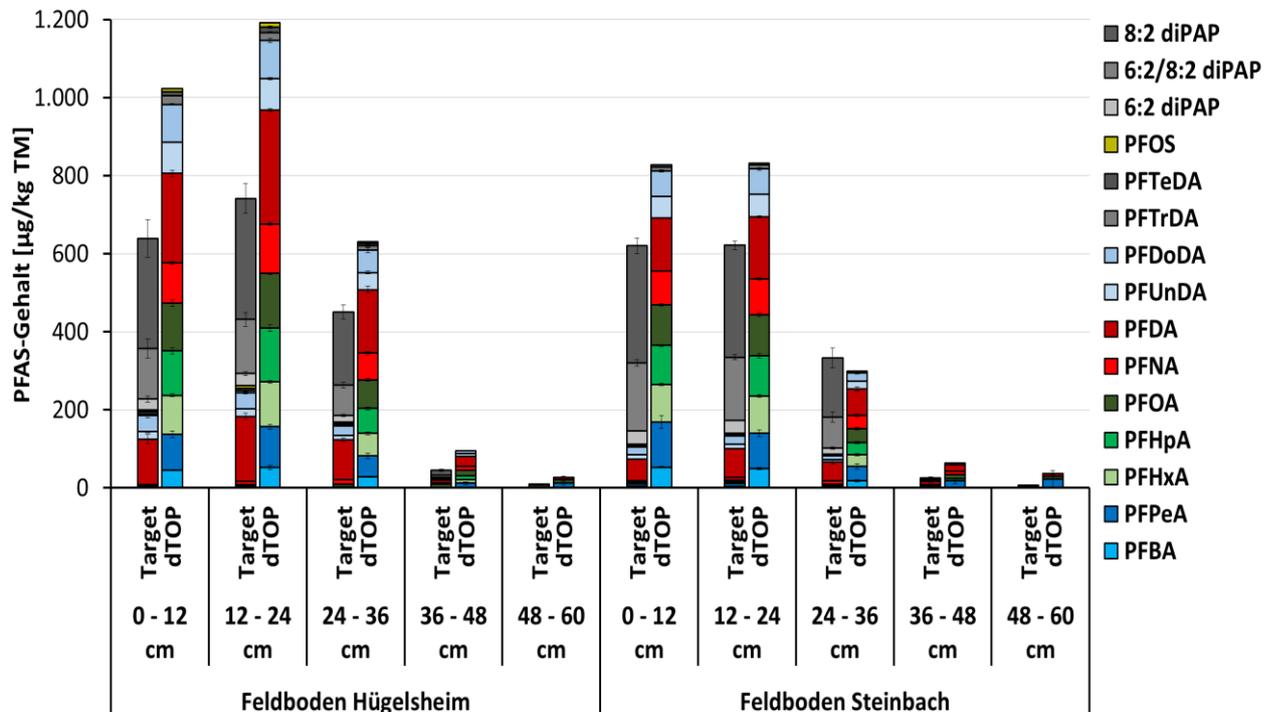


Abb. 18: PFAS-Gehalte im Lysimeterboden der Varianten mit PFAS-belastetem Feldboden aus Hügelsheim und Steinbach nach Versuchsende; Targetanalytik (je sechs Replikate) und Summenparameterbestimmung (dTOP-Assay, je vier Replikate) mit Angabe der Standardabweichung.

Unter den langkettigen PFCAs im Boden wies PFDA die höchsten Gehalte auf (Hügelsheim bis 170 µg/kg TM, Steinbach bis 74 µg/kg TM). In den unteren Bodenschichten lagen die Gesamt-PFAS-Gehalte deutlich tiefer mit Gesamt-PFAS-Gehalten von jeweils unter 50 µg/kg TM.

Auffällig waren die in den oberen Bodenschichten erhöhten Gesamt-PFAS-Gehalte im Vergleich zu der zu Versuchsbeginn durchgeführten Bodenuntersuchung (vgl. Abb. 10). So lag die PFAS-Belastung im Hügelsheimer Feldboden bei Versuchsbeginn bei 430 µg/kg TM, was nach Versuchsende in den oberen beiden Bodenschichten mit 640 µg/kg TM (0 – 12 cm) bzw. 740 µg/kg TM (12 – 24 cm) überstiegen wurde. Auch im Feldboden aus Steinbach war dieser Effekt zu beobachten, hier stieg der anfängliche PFAS-Gehalt von 270 µg/kg TM auf

620 µg/kg TM (0 – 24 cm) an. Die erhöhten PFCA-Gehalte können auf den Abbau von Präkursoren während des Versuchs zurückgeführt werden.

Nach der Totaloxidation mittels dTOP-Assay ergaben sich in allen Bodenproben hohe PFCA-Gehalte von bis zu 1.200 µg/kg TM (Hügelsheim, Tiefe 12 – 24 cm). Dabei konnten alle PFCAs der Kettenlängen C₄ bis C₁₄ detektiert werden. Die Summe aller PFCAs lag im Vergleich zur Targetanalytik deutlich erhöht, was auf das Vorliegen eines großen Reservoirs an unbekanntem oxidierbaren PFAS-Präkursoren in den Feldböden schließen lässt. Die ähnlichen PFCA-Zusammensetzungen in den oxidierten Feldbodenproben beider Versuchsvarianten legen eine relativ vergleichbare PFAS-Zusammensetzung in den Ausgangsböden nahe.

Im Bewuchs der Lysimeter der Versuchsvarianten mit Feldboden aus Hügelsheim und Steinbach konnten in beiden Erntejahren PFCAs der Kettenlängen von C₄ bis C₁₂ mit Ausnahme von PFNA nachgewiesen werden, wobei PFBA und PFPeA die größten Anteile stellten (Abb. 14). Es konnte nicht differenziert werden, ob die Detektion der PFCAs im Bewuchs durch eine Substanzaufnahme oder durch äußerliche Anhaftungen an der pflanzlichen Matrix begründet war. Wie auch in den Bodenproben lagen die PFAS-Gehalte in den Grasproben der Variante Hügelsheim höher (in Summe bei 270 – 320 µg/kg TM) als jene der Variante Steinbach (in Summe bei 89 – 150 µg/kg TM).

Die PFAS-Gehalte im Bewuchs machten aufgrund ihrer geringen Masse nur einen kleinen Anteil an der PFAS-Gesamtmasse im gesamten Bodensystem aus. Eine allumfängliche Bilanzierung ist für die beiden Feldboden-Varianten jedoch nicht sinnvoll, da eine sowohl qualitativ als auch quantitativ unbekanntes Reihe an Verbindungen im Boden vorliegt. Ein Bezug auf die zu Versuchsbeginn bestimmten PFAS-Gehalte führt aufgrund der PFCA- und womöglich auch der diPAP-Neubildung aus Vorläufersubstanzen zu Wiederfindungsraten weit über 100%. Beispielfhaft kann für die Variante mit Feldboden aus Hügelsheim für PFHxA eine Wiederfindungsrate von 905%, für PFOA von 213% und für 8:2 diPAP von 221% angegeben werden, während PFHpA im Ausgangsboden nicht detektiert werden konnte, aber sowohl im Sickerwasser als auch im Boden zu Versuchsende vorlag.

6.3 Bodensäulenversuch unter kontrollierten Bedingungen

Im Folgenden werden die Ergebnisse des Bodensäulenversuchs dargestellt. Dieser Versuchsteil betrachtet den Wirkungspfad Boden – Sickerwasser für PFAS unter Laborbedingungen, um das Abbau- und Transferverhalten der vorliegenden Stoffe zu untersuchen. Hierzu wurden Böden mit verschiedenen Eigenschaften und PFAS-Belastungen eingesetzt.

In Kontrollen mit PFAS-freien Feldböden konnten im gesamten Versuchsverlauf von zwei Jahren keine PFAS im Sickerwasser detektiert werden. Hierdurch konnte eine Kontamination des Versuchssystems durch einen PFAS-Eintrag ausgeschlossen werden.

6.3.1 PFAA-Applikation A

Zur Abschätzung des Bodeneinflusses wurden Mischungen aus je zehn PFAAs auf zwei verschiedene Böden aufgegeben. Hierbei handelte es sich um PFCAs der Kettenlängen C₄ bis C₁₀ und PFSAs der Kettenlängen C₄, C₆ und C₈. Im Sickerwasser von Versuchsvariante „PFAA-Applikation A“ konnten im zweijährigen Versuchsverlauf alle applizierten PFCAs mit Ausnahme der langkettigen PFDA im Sickerwasser detektiert werden (Abb. 19).

Fünf Wochen nach Versuchsbeginn konnte das erste Sickerwasser aufgefangen werden. Es konnten keine PFAS oberhalb des LOQs nachgewiesen werden. Bereits vier Wochen später (Versuchswoche 9) erreichten die kurzkettigen Säuren PFBA, PFPeA und PFHxA gleichzeitig ihr Konzentrationsmaximum mit Konzentrationen zwischen 7.400 µg/L und 8.900 µg/L. Da es sich bei den Messdaten um Triplikate aus drei unterschiedlichen Säulen handelte, führten minimale Unterschiede in der Säulenstruktur oder dem Wasserdurchlauf aufgrund der steilen Peaks zu starken relativen Abweichungen. Nach dem Erreichen des Maximums fielen die Konzentrationen aller drei PFCAs schnell ab, sodass nach 23 Wochen weder PFBA noch PFPeA oder PFHxA in Konzentrationen von mehr als 10 µg/L nachgewiesen werden konnten.

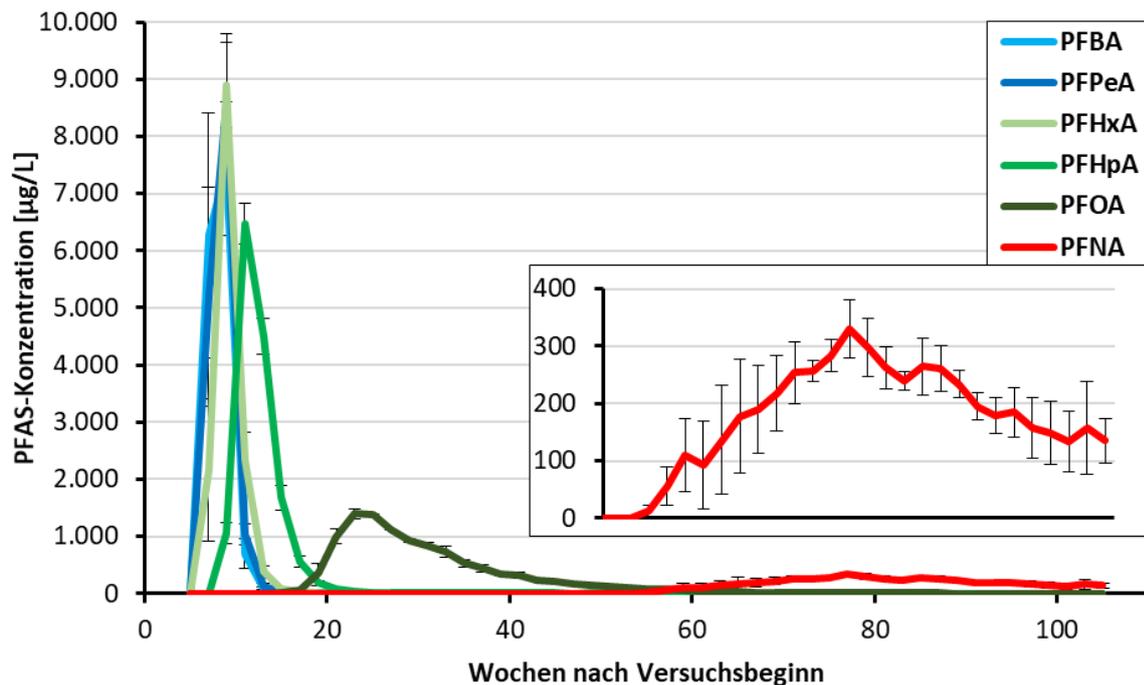


Abb. 19: Zeitliche Entwicklung der PFCA-Konzentrationen im Sickerwasser der Variante „PFAA-Applikation A“ des Bodensäulenversuchs; Targetmethode; Mittelwert aus Triplikat und Standardabweichung. Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung im Bildeinschub zur Darstellung des Konzentrationsverlaufs von PFNA ab Woche 50.

Bei Betrachtung der anderen detektierten PFCA mit längeren Alkylketten wurde die Kettenlängenabhängigkeit der Retentionszeit durch die Bodensäule hindurch deutlich. So erreichte PFHpA kurz nach den kurzkettigen PFCA in Woche 11 das Konzentrationsmaximum, während PFOA dies in Woche 23 und PFNA in Woche 77 erreichten. Auffällig war hierbei die Vergrößerung der Abstände zwischen den jeweiligen Peaks mit zunehmender Kettenlänge. Entsprechend diesem Trend konnte PFDA als applizierte PFCA mit der längsten Alkylkette auch nach zwei Jahren Versuchszeit nicht im Sickerwasser detektiert werden.

Neben der zeitlichen Verschiebung der Konzentrationspeaks konnte auch eine Verbreiterung bei gleichzeitiger Abflachung beobachtet werden. So konnte PFHxA über einen Zeitraum von 16 Wochen in Konzentrationen oberhalb von 10 µg/L mit einem Maximum von 8.900 µg/L detektiert werden, PFHpA über 26 Wochen hinweg (Maximum: 6.500 µg/L) und PFOA 64 Wochen lang (Maximum: 1.400 µg/L).

Ähnliche Effekte wie bei den PFCAs konnten auch für die PFSA's beobachtet werden. Hier eluierte PFBS als kürzeste applizierte PFSA bereits nach neun Wochen in einem steilen Konzentrationsanstieg auf maximal 7.900 µg/L und einem darauffolgenden –abfall. PFHxS als nächstlängere Sulfonsäure bildete einen flacheren und breiteren Peak mit einem Maximum in Woche 17 (3.600 µg/L). Im Gegensatz zu den anderen beiden PFSA's war PFOS zum Versuchsende hin nur in sehr geringen Konzentrationen detektierbar. PFOS konnte erstmals in Woche 61 in Konzentrationen von 2,5 µg/L quantifiziert werden, anschließend stiegen die Konzentrationen kontinuierlich bis auf 20 µg/L in Woche 105 an. Ein vollständiger Substanzaustrag mit dem Sickerwasser bis zum Versuchsende kann für PFOS folglich ausgeschlossen werden. Die geringen PFOS-Konzentrationen im untersuchten Sickerwasser sind in Abb. 20 nur aufgrund der höheren Skalierung sichtbar.

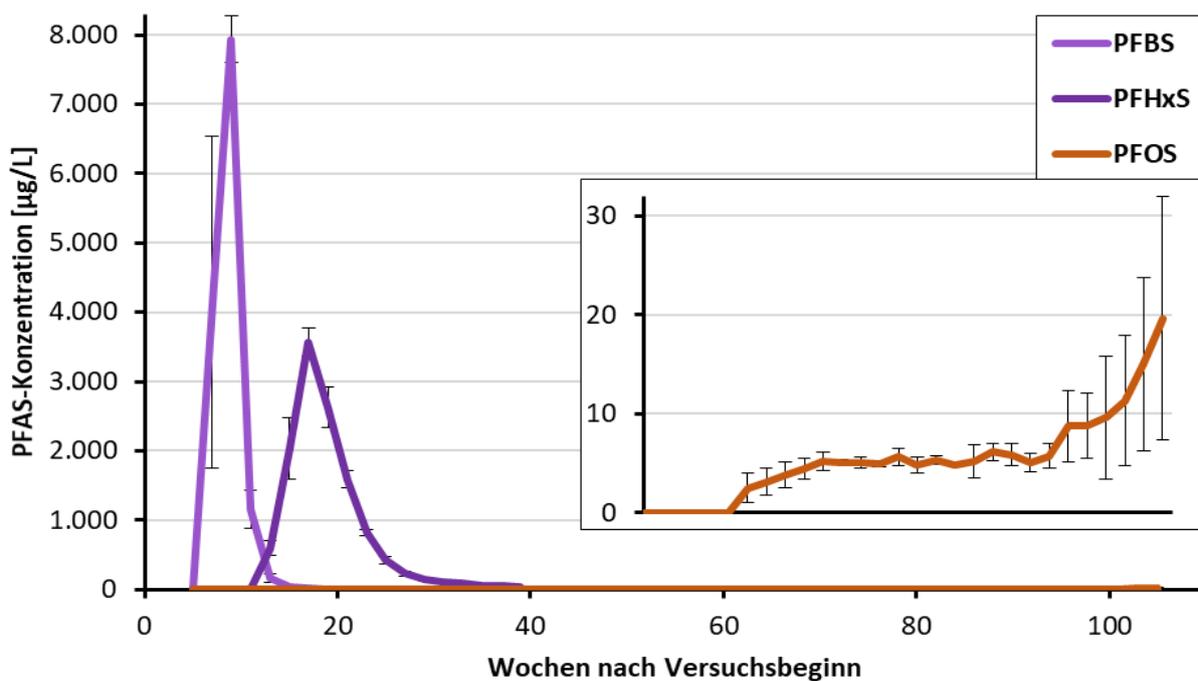


Abb. 20: Zeitliche Entwicklung der PFSA-Konzentrationen im Sickerwasser der Variante „PFAA-Applikation A“ des Bodensäulenversuchs; Targetmethode; Mittelwert aus Triplikat und Standardabweichung. Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung im Bildeinschub zur Darstellung des Konzentrationsverlaufs von PFOS ab Woche 50.

Beim Vergleich der PFCAs mit ihren PFSA-Kettenäquivalenten war eine Retentionsabhängigkeit der Substanz von ihrer funktionellen Gruppe sichtbar. Es ist zu beachten, dass bei dieser Betrachtung von der Länge der perfluorierten Alkylkette ausgegangen wird, nicht von der gesamten Anzahl an Kohlenstoffatomen im Molekül. Hierdurch bildeten PFPeA und PFBS Kettenlängenäquivalente, ebenso PFHpA und PFHxS sowie PFNA und PFOS. Es wurde deutlich, dass die Sulfonsäureäquivalente bei gleicher Länge der perfluorierten Alkylkette später eluierten als ihre entsprechenden PFCAs. Während dieser Effekt bei den kurzkettigen Säuren PFPeA und PFBS aufgrund des frühzeitigen Eluierens und der daraus resultierenden minimalen Unterschiede im Elutionszeitpunkt in Woche 9 nicht beobachtet werden konnte, war er für PFHpA und PFHxS bereits erkennbar. So erreichte PFHpA in Woche 11 das Konzentrationsmaximum, PFHxS erst sechs Wochen später.

Alle Sickerwasserproben wurden neben der Targetanalytik auch mittels dTOP-Assay untersucht. Hierbei konnten keine relevanten Unterschiede in den ermittelten Konzentrationen beobachtet werden. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die applizierten PFCAs oxidationsstabil sind und sich somit per dTOP-Assay nicht umsetzen lassen. Die analytischen Ergebnisse der Sickerwasseruntersuchungen per dTOP-Assay sind in Abb. 54 (Anhang) dargestellt.

Nach der Beendigung des Bodensäulenversuchs nach zwei Jahren (105 Wochen) wurden die Säulen für die abschließende Untersuchung des Bodens auf PFAS in je vier gleich lange Stücke (je 12 cm) unterteilt. Der enthaltene Boden wurde innerhalb jedes Varianten-Triplikats gepoolt, sodass insgesamt 24 Bodenproben (acht Varianten mal vier Bodentiefen) erhalten wurden. Diese wurden – wie auch das Sickerwasser – sowohl per Targetanalytik als auch per dTOP-Assay auf ihren PFAS-Gehalt hin untersucht. Der Boden aus den Kontrollen wurde nicht beprobt, da bereits im Sickerwasser gemäß den Erwartungen keine PFAS detektiert werden konnten und somit auch keine Belastung im Boden zu erwarten war.

Nach zwei Jahren Versuchszeit konnten im Boden der PFAA-Applikationsvariante A PFCA's mit Kettenlängen von C₇ bis C₁₀ sowie PFHxS und PFOS detektiert werden (Abb. 21).

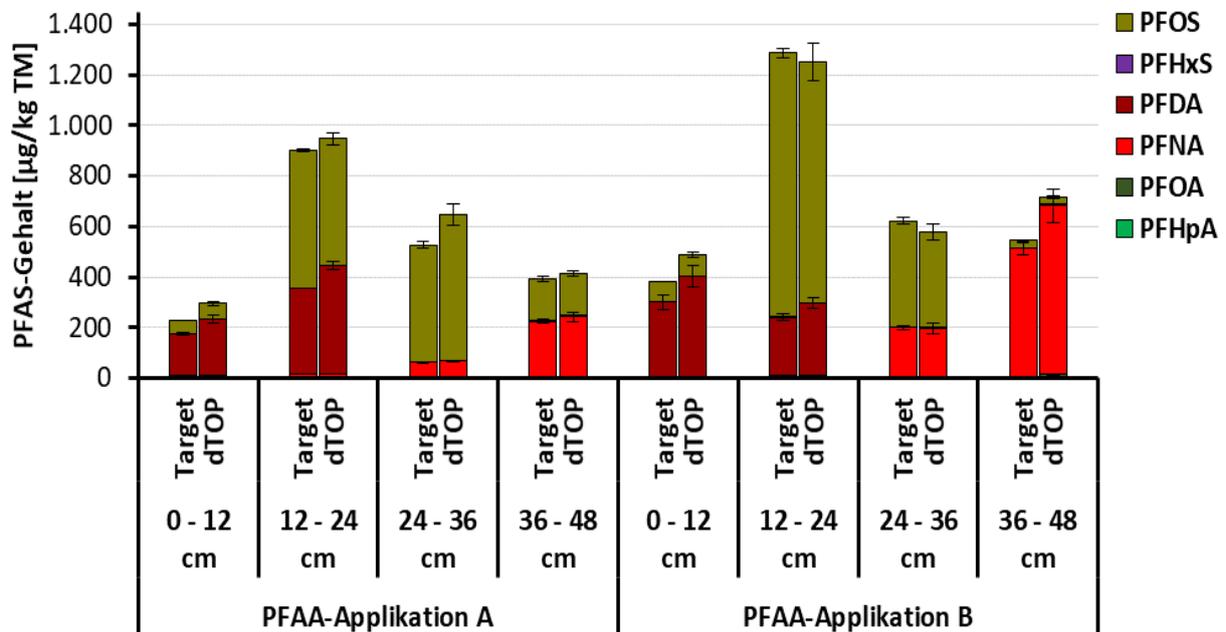


Abb. 21: PFAS-Gehalte im Säulenboden der Varianten „PFAA-Applikation A“ und „PFAA-Applikation B“ nach Versuchsende; Targetanalytik (je Triplikat) und Summenparameterbestimmung (dTOP-Assay, je Duplikat) mit Angabe der Standardabweichung.

Hierbei konnten PFHpA, PFOA und PFHxS nur in geringen Gehalten von unter 5 µg/kg TM in den einzelnen Bodenschichten quantifiziert werden. Für diese drei Substanzen kann von einem beinahe vollständigen Austrag aus den Bodensäulen mit dem Sickerwasser ausgegangen werden. PFNA kam hauptsächlich in der untersten Bodentiefe (36 – 48 cm) mit Gehalten von 220 µg/kg TM vor, sowie in der darüber liegenden Schicht mit 57 µg/kg TM. In den obersten beiden Bodentiefen waren nur geringe Gehalte (< 15 µg/kg TM) nachweisbar. Im Gegensatz hierzu lag PFDA lediglich in den oberen beiden Bodenschichten vor (0 – 12 cm: 170 µg/kg TM; 12 – 24 cm: 340 µg/kg TM). In den beiden unteren Bodenschichten war ein Nachweis von PFDA nicht möglich. PFOS lag hauptsächlich in den mittleren beiden Bodentiefen vor (12 – 24 cm: 550 µg/kg TM; 24 – 36 cm: 460 µg/kg TM), in der obersten und der untersten Schicht sind die PFOS-Gehalte niedriger. Die kurzkettigeren PFAAs, die zu Versuchsbeginn appliziert wurden, konnten im Boden nicht nachgewiesen werden.

Bei der Untersuchung des mit PFAAs dotierten Bodens nach zwei Jahren mittels dTOP-Assay konnten minimal erhöhte Gehalte im Vergleich zur Targetanalytik festgestellt werden. So stieg der Gesamtgehalt der PFAS durch die Totaloxidation in der obersten Bodenschicht (0 – 12 cm) von 228 µg/kg TM auf 295 µg/kg TM, in der Bodenschicht darunter (12 – 24 cm) von 903 µg/kg TM auf 948 µg/kg TM. In den unteren Bodenschichten kam es ebenfalls zu Erhöhungen der PFAS-Gehalte von 527 µg/kg TM auf 649 µg/kg TM (24 – 36 cm) und von 393 µg/kg TM auf 414 µg/kg TM (36 – 48 cm). Das Vorliegen von oxidierbaren PFAA-Präkursoren kann aufgrund der ausschließlichen Applikation von PFAAs verschiedener Kettenlängen ausgeschlossen werden. Somit werden die nach der Oxidation erhöhten PFAS-Gehalte auf die Freisetzung der reversibel an organische oder anorganische Bestandteile des Bodens gebundenen Säuren durch das dTOP-Assay zurückgeführt.

Aus den bestimmten PFAA-Konzentrationen im Sickerwasser und den Bodenproben konnte abschließend eine Bilanzierung der Stoffmengen durchgeführt werden. Hierfür wurde die zu Versuchsbeginn applizierte Stoffmenge der einzelnen Säuren mit den im Säuleneluat und den Bodenproben quantifizierten PFAA-Stoffmengen verglichen. Diese ergaben sich aus den Konzentrationen und den jeweiligen Volumina beziehungsweise Massen der untersuchten Proben.

Die kurzkettigen PFCAs (C₄ bis C₆) wurden ausschließlich im Eluat der Bodensäulen nachgewiesen, ihre molaren Wiederfindungen liegen im Bereich von 96 – 104% (Abb. 22). Die Wiederfindungsrate von PFHpA im Boden ist mit < 0,2% der applizierten Stoffmenge vernachlässigbar klein im Vergleich zur Wiederfindungsrate im Sickerwasser mit 100,1%. Im Gegensatz hierzu liegen die Wiederfindungsraten der längerkettigen PFCAs deutlich unter 100% mit abnehmenden Raten bei länger werdender Alkylkette. PFOA erreicht eine Wiederfindung von 75%, diejenige von PFNA liegt bei 36%. Da PFDA im Sickerwasser nicht oberhalb des LOQs nachgewiesen werden konnte, liegt die entsprechende Wiederfindung hier bei 0%. Für PFNA und PFDA konnten 13% bzw. 21% der ursprünglich applizierten Stoffmenge im Boden der Säulen wiedergefunden werden.

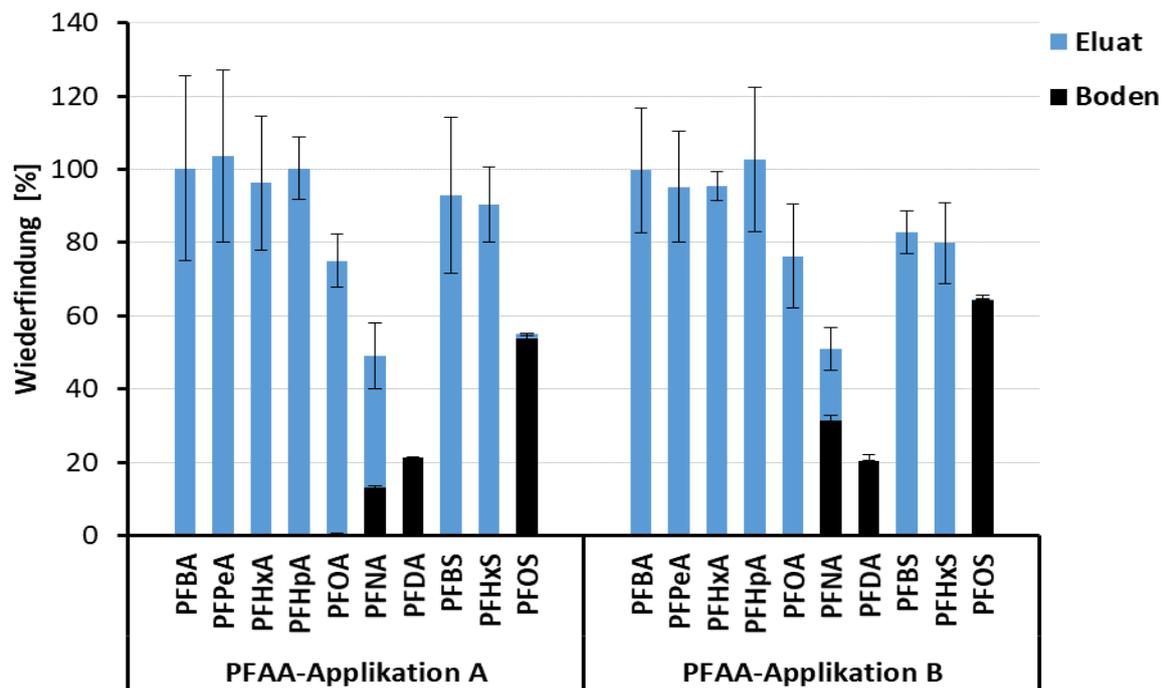


Abb. 22: Wiederfindungsraten der untersuchten PFAAs im Säuleneluat und im Boden (Versuchsende) der Versuchsvarianten „PFAA-Applikation A“ und „PFAA-Applikation B“; je Triplikat für Eluatproben und zwölf Replikate für Bodenproben; jeweils mit Angabe der Standardabweichung.

Dieselben Trends können auch bei der Bilanzierung der untersuchten PFSAAs beobachtet werden. 93% der applizierten PFBS-Stoffmenge konnte im Säuleneluat nachgewiesen werden, während nach Versuchsende kein Nachweis von PFBS im Säulenboden möglich war. PFHxS wurde ebenfalls ausschließlich im Eluat detektiert, die Wiederfindungsrate liegt bei 90% der applizierten Stoffmenge. Im Gegensatz dazu ist die Wiederfindungsrate von PFOS im Sickerwasser vernachlässigbar klein (1,1%). PFOS lag nach dem Versuchsende hauptsächlich im Boden vor und stellte dort nach dem zweijährigen Versuchszeitraum etwa 54% der ursprünglich applizierten Stoffmenge dar.

Es wird deutlich, dass die Bilanzierung insbesondere für die langkettigen PFAAs im Experiment nicht vollständig ist. Je länger die Alkylkette innerhalb der beiden homologen Reihen ist, desto stärker weicht die molare Gesamtwiederfindung von 100% ab.

6.3.2 PFAA-Applikation B

Im Sickerwasser von PFAA-Applikationsvariante B wurden zehn PFAAs auf schluffigen Feldboden aus Augustenberg aufgetragen. Im zweijährigen Versuchsverlauf konnten – wie bereits bei PFAA-Applikationsvariante A – alle applizierten PFCA's außer PFDA im Eluat detektiert werden (Abb. 23).

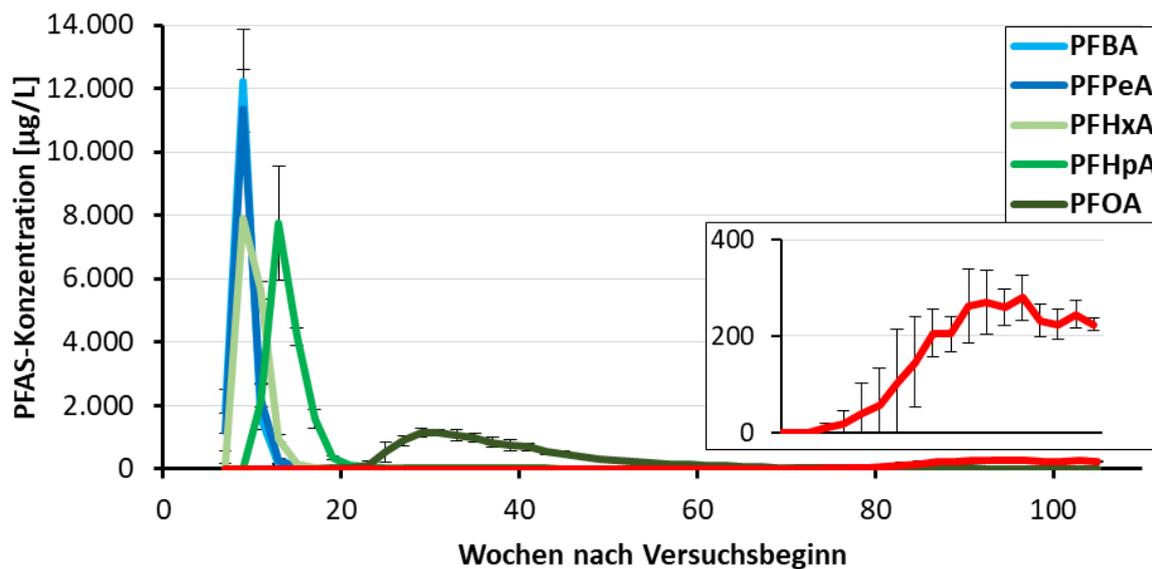


Abb. 23: Zeitliche Entwicklung der PFCA-Konzentrationen im Sickerwasser der Variante „PFAA-Applikation B“ des Bodensäulenversuchs; Targetmethode; Mittelwert aus Triplikat und Standardabweichung. Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung im Bildeinschub zur Darstellung des Konzentrationsverlaufs von PFNA ab Woche 70.

Insgesamt entsprach der Verlauf der Konzentrationskurven jenen von PFAA-Applikationsvariante A. So eluierten auch hier die kurz-kettigen PFCA's vor ihren lang-kettigen Äquivalenten und die Peaks wurden mit zunehmender Retardationszeit breiter und flacher. Es fällt jedoch auf, dass die Substanzen mit zunehmender Kettenlänge im Vergleich zu Variante PFAA-Applikation A später eluierten. So erreichten die PFCA's PFBA, PFPeA, PFHxA in beiden Varianten nach neun Wochen ihr Konzentrationsmaximum, die Peaks der anderen untersuchten Säuren sind jedoch in der Abbildung nach rechts verschoben. PFHpA erreichte hier nach 13 Wochen das Maximum (PFAA-A: Woche 11), PFOA nach 31 Wochen (PFAA-A: Woche 23) und PFNA nach 93 Wochen (PFAA-A: Woche 77).

Für die PFSA-s war der gleiche Trend erkennbar (Abb. 24). PFHxS erreichte nach 21 Wochen das Konzentrationsmaximum (PFAA-A: 17 Wochen), PFOS konnte erst nach 79 Wochen oberhalb des LOQs detektiert werden, während dies in Applikationsvariante A schon in Woche 61 möglich war.

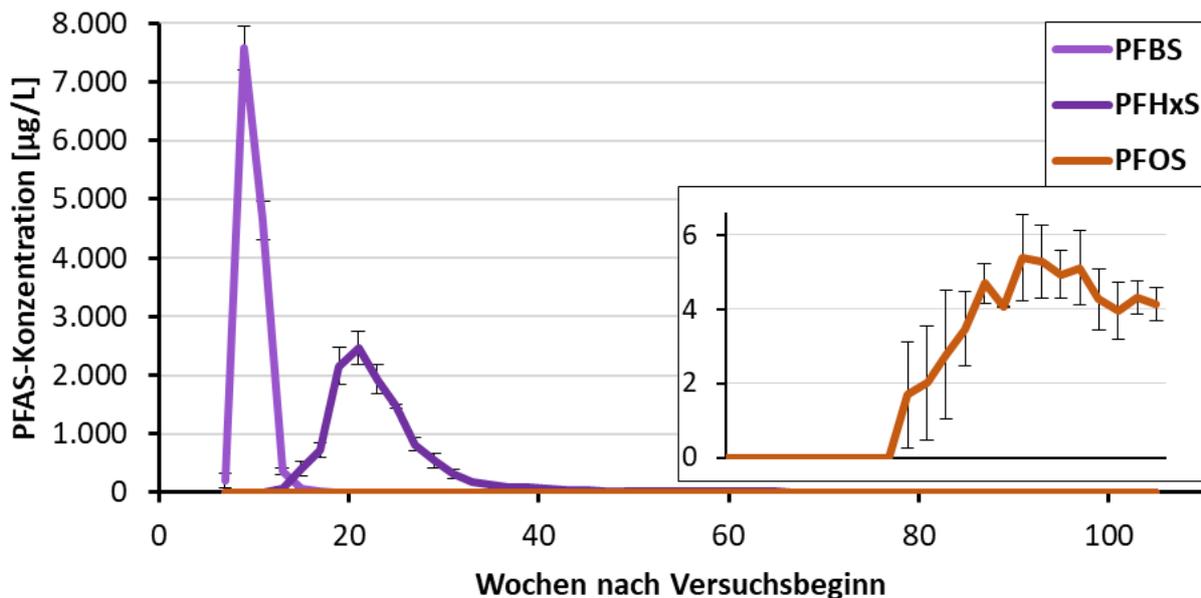


Abb. 24: Zeitliche Entwicklung der PFSA-Konzentrationen im Sickerwasser der Variante „PFAA-Applikation B“ des Bodensäulenversuchs; Targetmethode; Mittelwert aus Triplikat und Standardabweichung. Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung im Bildeinschub zur Darstellung des Konzentrationsverlaufs von PFOS ab Woche 60.

Wie auch bei PFAA-Applikationsvariante A führte die Totaloxidation der Wasserproben zu keinem Unterschied im Vergleich zur Targetanalytik. Die analytischen Ergebnisse der Sickerwasseruntersuchungen per dTOP-Assay sind in Abb. 55 (Anhang) dargestellt.

Im Boden von PFAA-Applikationsvariante B konnten die drei langkettigen PFAAs PFNA, PFDA und PFOS detektiert werden (Abb. 21). Hierbei lag PFNA hauptsächlich in den untersten beiden Bodenschichten in Gehalten von maximal 510 µg/kg TM (36 – 48 cm) vor. PFOS kam in den beiden mittleren Schichten (12 – 36 cm) vor und wurde dort in einem Gehalt von maximal 1.000 µg/kg TM nachgewiesen. PFDA wurde ausschließlich in den obersten beiden Bodenschichten (0 – 24 cm) in Gehalten von maximal 300 µg/kg TM detektiert. Alle Gehalte

sowie die Verteilung der PFAAs in den vier Bodenschichten ist mit PFAA-Applikationsvariante A vergleichbar.

Die Anwendung der Totaloxidation auf die Bodenmatrix resultierte in minimalen Änderungen der Gesamt-PFAA-Gehalte in den vier untersuchten Bodenschichten (Abb. 21). Während die Gesamtgehalte in der obersten (0 – 12 cm) und der untersten (36 – 48 cm) Bodenschicht durch die Durchführung des TOP-Assays anstiegen (von 382 µg/kg TM auf 487 µg/kg TM bzw. von 545 µg/kg TM auf 726 µg/kg TM), wurden in den beiden anderen Bodenschichten geringere Gesamtgehalte nach der Oxidation bestimmt. Hierbei erfolgten die Rückgänge von 1.287 µg/kg TM auf 1.251 µg/kg TM (12 – 24 cm) und von 623 µg/kg TM auf 587 µg/kg TM (24 – 36 cm). Da Verringerungen der PFAA-Gehalte in einer Probe durch das TOP-Assay in der Theorie nicht möglich sind, werden sie den analytischen Schwankungen der verwendeten Methoden zugesprochen.

Wie in PFAA-Applikationsvariante A wurden auch die applizierten kurzkettigen PFAAs (C₄ bis C₇) in PFAA-Applikationsvariante B vornehmlich im Eluat der Bodensäulen detektiert (Abb. 22). Die molaren Wiederfindungen liegen im Bereich von 96 – 103%. Minimale PFHpA-Gehalte im Boden führen in dieser Matrix zu einer geringen Wiederfindungsrate von 0,2%. Die Bilanzierung ist für die drei PFAAs der Kettenlängen C₈ bis C₁₀ nicht vollständig, so betragen die Gesamtwiederfindungen 76% (PFOA), 51% (PFNA) und 20% (PFDA). PFNA blieb dabei in höherem Maße im Boden zurück (32%) als mit dem Sickerwasser ausgewaschen wurde (19%), während PFDA ausschließlich im Boden detektiert werden konnte.

Auch für die untersuchten PFSAs konnten diese Trends beobachtet werden. PFBS wurde ausschließlich im Säuleneluat detektiert mit einer Wiederfindungsrate von 83%, während sie für PFHxS mit 80% etwas niedriger lag. Im Vergleich dazu ist die Wiederfindung von PFHxS im Eluat mit 0,3% vernachlässigbar klein. PFOS konnte hingegen fast ausschließlich im Boden nach Versuchsende (64%) und kaum im Eluat (0,4%) nachgewiesen werden. Wie auch in PFAA-Applikationsvariante A weicht die Gesamtwiederfindung der untersuchten PFAAs in PFAA-Applikationsvariante B mit steigender Kettenlänge immer stärker von 100% ab.

6.3.3 6:2 diPAP-Applikation

Im Sickerwasser der mit 6:2 diPAP dotierten Bodensäulen konnte die applizierte Testsubstanz nicht nachgewiesen werden. Ein Nachweis der kurzkettigen PFCAs (C₄ bis C₇), die Produkte des Abbaus von 6:2 diPAP darstellen, war jedoch möglich. Als Hauptabbauprodukt konnte PFPeA identifiziert werden, das bereits bei der Untersuchung des Sickerwassers der ersten Beprobung in Woche 7 in einer Konzentration von 470 µg/L quantifiziert wurde (Abb. 25).

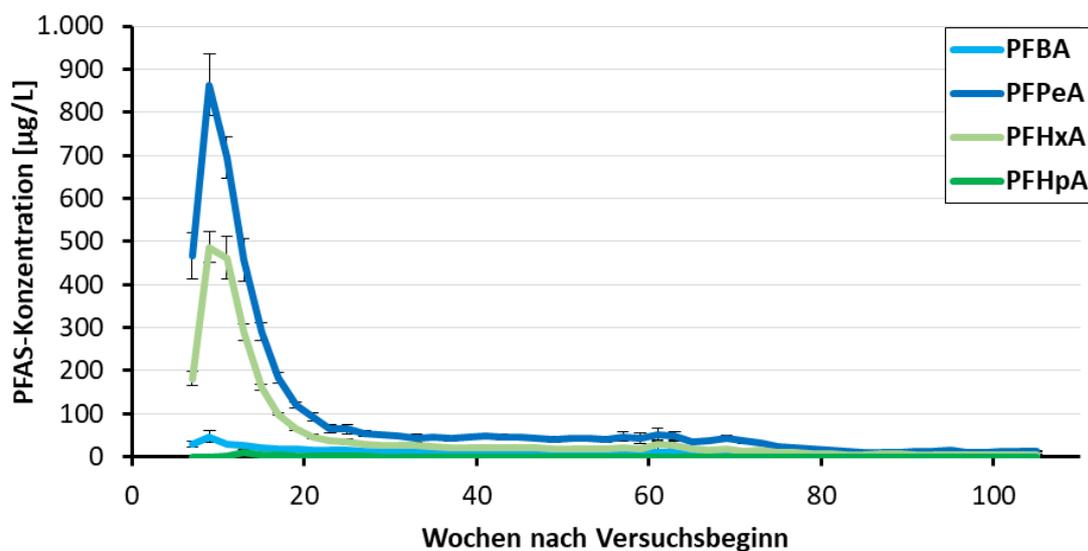


Abb. 25: Zeitliche Entwicklung der PFCA-Konzentrationen im Sickerwasser der Variante „6:2 diPAP-Applikation“ des Bodensäulenversuchs; Targetmethode; Mittelwert aus Triplikat und Standardabweichung.

Die maximale Konzentration im Eluat wurde in Woche 9 mit 860 µg/L erreicht. Zeitgleich wurde auch für PFHxA die höchste Konzentration während der gesamten Versuchsdauer bestimmt (490 µg/L). Nach Woche 9 kam es für beiden Substanzen zu einem schnellen Konzentrationsabfall, der etwa ab Woche 27 in ein nur langsam abfallendes Plateau überging. Bis zum Ende des Versuchs konnten beide Säuren durchgehend oberhalb des LOQs nachgewiesen werden, sodass bei der letzten Probenahme (Woche 105) noch 13 µg/L PFPeA und 5,0 µg/L PFHxA im Sickerwasser quantifiziert wurden. Diese Entwicklung deutet auf eine konstante Neubildung der PFCAs aus 6:2 diPAP und eine kontinuierliche Auswaschung durch das Sickerwasser hin. Da es sich um ein endliches Eduktdepot handelte, sank die Konzentrationskurve nach Erreichen eines Maximums stetig ab.

Von PFBA und PFHpA konnten jeweils nur geringe Mengen nachgewiesen werden. Die Durchführung des dTOP-Assays führte in keiner Probe zu größeren Abweichungen von den per Targetanalytik bestimmten PFAS-Gehalten, wodurch ein Vorliegen von oxidierbaren Präkursoren im Sickerwasser ausgeschlossen werden kann. Die analytischen Ergebnisse der Sickerwasseruntersuchungen per dTOP-Assay sind in Abb. 56 (Anhang) dargestellt. Insgesamt ergab sich nach Gleichung (4) eine WDF_{molar} von 42,1% für die im Sickerwasser detektierten PFCAs (Tab. 14) bezogen auf die zu Versuchsbeginn applizierte 6:2 diPAP- Stoffmenge.

In den oberen Bodenschichten (0 – 24 cm) der 6:2 diPAP-Applikation stellte 6:2 diPAP nach zwei Versuchsjahren die dominante PFAS-Komponente dar (Abb. 26). So konnten in der obersten Bodenschicht (0 – 12 cm) 96 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TM und in der darunterliegenden Schicht (12 – 24 cm) 140 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TM 6:2 diPAP quantifiziert werden. In den unteren beiden Schichten wurde 6:2 diPAP lediglich in Konzentrationen von unter 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TM erfasst. Im Vergleich zu den Substanzgehalten zu Versuchsbeginn (2 mg/kg TM) waren die 6:2 diPAP-Gehalte im Boden stark erniedrigt; sie betragen selbst in der am höchsten belasteten zweiten Bodentiefe nur 140 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TM. Dies weist auf einen Substanzabbau unter den vorliegenden Versuchsbedingungen hin, der bereits aufgrund des Nachweises von verschiedenen PFCAs im Sickerwasser erwartet wurde. Insgesamt lag die WDF für 6:2 diPAP im Boden bei 6,2% der Applikationsmenge.

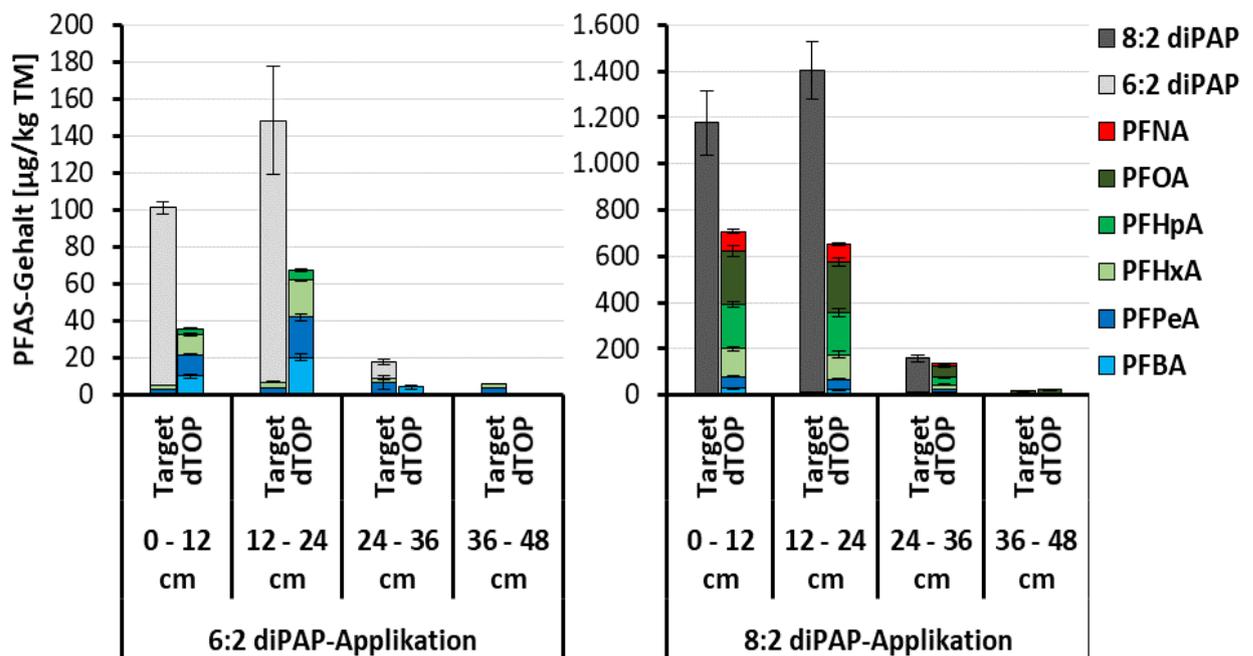


Abb. 26: PFAS-Gehalte im Säulenboden der Versuchsvarianten mit 6:2 diPAP-Applikation und 8:2 diPAP-Applikation nach Versuchsende; Targetanalytik (je Triplikat) und Summenparameterbestimmung (dTOP-Assay, je Duplikat) mit Angabe der Standardabweichung.

Nach Gleichung (3) ergibt sich eine Halbwertszeit von 182 Tagen für den Abbau von 6:2 diPAP im Boden der Bodensäulen. Der Gehalt von PFCAs im Boden war zu Versuchsende nur minimal: PFPeA und PFHxA konnten zwar in jeder Bodentiefe detektiert werden, allerdings nicht in Konzentrationen von mehr als 6,8 µg/kg TM. Anhand der Detektion beider Säuren im Sickerwasser im Laufe des Versuchs kann somit auf eine stetige PFCA-Bildung aus 6:2 diPAP und eine anschließende Auswaschung mit dem Sickerwasser geschlossen werden. Die WDF_{molar} betrug für die PFCAs im Boden zu Versuchsende 0,9% der ursprünglich applizierten Stoffmenge und hatte somit nur einen kleinen Anteil an der Gesamtbilanzierung (Tab. 14).

Tab. 14: Vergleich der Wiederfindungen der PFAS-Stoffmengen in den untersuchten Kompartimenten der diPAP-Applikationsvarianten des Bodensäulenversuchs.

	6:2 diPAP-Applikation	8:2 diPAP-Applikation
als PFCAs im Sickerwasser [%]	42,1	22,3
zu Versuchsende als diPAPs im Boden [%]	6,2	61,5
zu Versuchsende als PFCAs im Boden [%]	0,9	1,4
Gesamt-Wiederfindung [%]	49,2	85,3

Insgesamt konnten nur 49,2% der zu Versuchsbeginn applizierten 6:2 diPAP-Stoffmenge in den untersuchten Kompartimenten (Sickerwasser und Boden) wiedergefunden werden. Hierbei machte der Anteil der PFCAs im Sickerwasser mit 42,1% den weitaus größten Anteil aus, während die Stoffmenge der nach Beendigung des Versuchs im Säulenboden quantifizierten PFAS vergleichsweise gering war.

6.3.4 8:2 diPAP-Applikation

Im Sickerwasser der mit 8:2 diPAP dotierten Bodensäulen konnte PFOA als Hauptabbauprodukt von 8:2 diPAP identifiziert werden, während PFBA, PFPeA, PFHxA und PFHpA in geringeren Konzentrationen nachgewiesen wurden (Abb. 27). Hierbei erreichten PFBA, PFPeA und PFHxA nach 11 Wochen gleichzeitig ein Konzentrationsmaximum. Das Maximum von PFHpA als nächstlängerer PFCA war um vier Wochen verschoben, sodass es in Woche 15 mit 120 µg/L auftrat. Zu diesem Zeitpunkt konnten von PFOA lediglich geringe Konzentrationen nahe dem LOQ detektiert werden, bevor die Konzentration bis Woche 25 (300 µg/L) stark anstieg. Aus diesen Kurvenverläufen kann auf eine kettenlängenabhängige Retention der PFCAs im Boden geschlossen werden, wie sie bereits in den Säulen der PFAA-Applikationen aufgetreten ist.

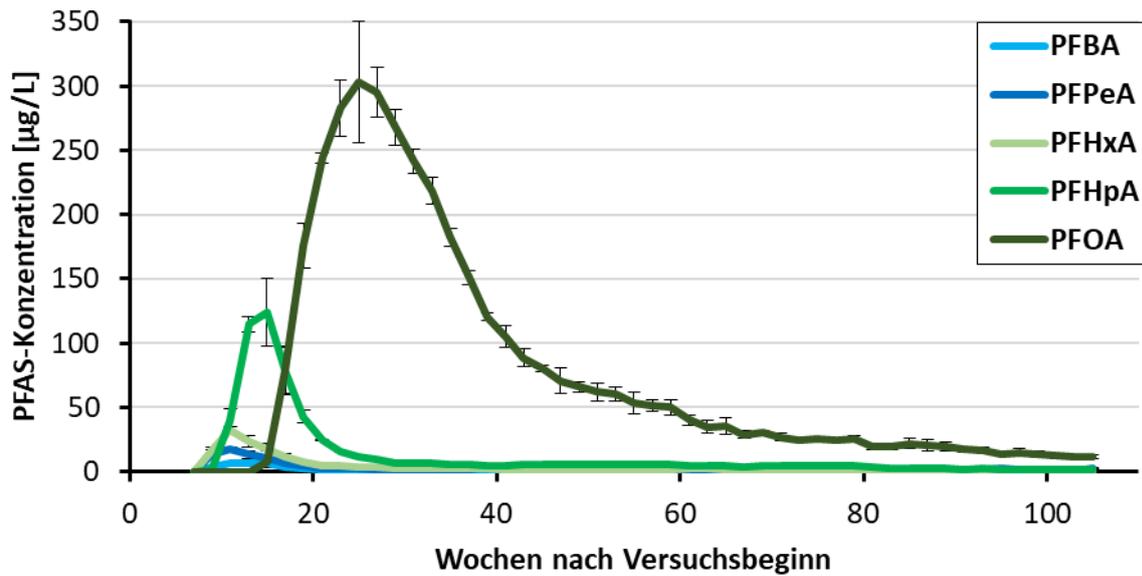


Abb. 27: Zeitliche Entwicklung der PFCA-Konzentrationen im Sickerwasser der Variante „8:2 diPAP-Applikation“ des Bodensäulenversuchs; Targetmethode; Mittelwert aus Triplikat und Standardabweichung.

Wie auch im Fall der 6:2 diPAP-Dotierung fielen die PFCA-Konzentrationen nach Erreichen des Maximums nicht direkt auf Werte unterhalb des LOQs ab, sondern es stellten sich langsam abfallende Konzentrationsplateaus ein (hier bei PFHpA und PFOA). Dies deutet – wie bereits bei der Betrachtung der Ergebnisse der 6:2 diPAP-Applikation – auf eine stetige Neubildung von PFCAs aus 8:2 diPAP als Präkursor hin. Die Durchführung des dTOP-Assays hatte in den Sickerwasserproben kaum Einfluss auf die detektierten PFCA-Konzentrationen. Vorläuferverbindungen lagen folglich im Sickerwasser nicht in messbarer Konzentration vor. Die analytischen Ergebnisse der Sickerwasseruntersuchungen per dTOP-Assay sind in Abb. 57 (Anhang) dargestellt.

In den mit 8:2 diPAP dotierten Bodensäulen waren ähnliche Effekte wie in den mit 6:2 diPAP dotierten Bodensäulen erkennbar. Nach der zweijährigen Versuchsdauer lag ein hoher Anteil der ursprünglich applizierten 8:2 diPAP-Mengen in ihrer Ausgangsform im Boden vor. Im Vergleich zu den 6:2 diPAP-Applikationen war der diPAP-Gehalt in den 8:2 diPAP-Applikationen erhöht. So lagen in den obersten Bodenschichten noch 1.200 µg/kg TM (0 – 12 cm) bzw. 1.400 µg/kg TM (12 – 24 cm) 8:2 diPAP vor (Abb. 26), was bei einer Dotierung auf 2 mg/kg TM 59% bzw. 70% des Dotierungsgehaltes entspricht. Wird das gesamte

Bodenkompartiment betrachtet, ergibt sich nach der zweijährigen Versuchszeit eine 8:2 diPAP-WDF von 61,5%, während diese Rate bei der 6:2 diPAP-Variante bei nur 6,2% lag (vgl. Tab. 14). Für den Abbau von 8:2 diPAP im Boden der Bodensäulen ergibt sich nach Gleichung (3) eine Halbwertszeit von 630 Tagen.

PFOA konnte – im Gegensatz zu den kurzkettigen PFCAs (PFBA, PFPeA, PFHxA und PFHpA) – noch nicht vollständig vom Sickerwasser aus der Säule ausgetragen werden und war in allen Bodenschichten nachweisbar. Hierbei wurden die geringsten Gehalte in der obersten Bodenschicht (5,5 µg/kg TM), die höchsten Gehalte in der untersten Bodenschicht (14 µg/kg TM) detektiert. Alle anderen PFCAs (C₄ bis C₇) waren in den Schichten nahezu gleichmäßig verteilt in Gehalten von < LOQ – 1,6 µg/kg TM. Dies deutet auf eine konstante PFCA-Nachbildung aus 8:2 diPAP als Präkursor hin. PFNA wurde nicht detektiert.

Nach dem dTOP-Assay konnte eine Bildung der PFCAs von C₄ bis C₉ durch die Oxidation von 8:2 diPAP nachgewiesen werden (Abb. 26). Die Säuren wurden vorwiegend bei der Oxidation der obersten beiden Bodenschichten (0 – 24 cm) gebildet, in denen auch das 8:2 diPAP vormals hauptsächlich detektiert worden war. Die Summe der PFCAs lag in den oberen Bodenschichten bei 650 – 710 µg/kg TM (Target: 1.180 – 1.440 µg/kg TM), während sie in den unteren Schichten (24 – 48 cm) mit 24,0 – 140 µg/kg TM (Target: 16,6 – 158 µg/kg TM) deutlich darunterlag. Die Transformationsrate von 8:2 diPAP in PFCAs während der Oxidation konnte nach Gleichung (5) berechnet werden. Sie lag bei 74% und damit unterhalb der theoretisch möglichen 100%, jedoch höher als für die 6:2 diPAP-Variante berechnet wurde (60%).

Entsprechend der Bilanzierung der Stoffmengen in der 6:2 diPAP-Variante wird diese auch für die 8:2 diPAP-Variante durchgeführt. Für die mit dem Sickerwasser eluierten PFCAs ergibt sich eine molare Wiederfindung von 22,3% (Tab. 14). Dieser Wert liegt deutlich unter demjenigen der 6:2 diPAP-Applikation, was auf einen langsameren Abbau des 8:2 diPAPs im Vergleich zum 6:2 diPAP hindeutet. Diese Annahme wird durch die hohen 8:2 diPAP-Gehalte im Boden zu Versuchsende unterstrichen; aus ihnen ergibt sich im Boden eine Wiederfindung von 61,5%. Folglich war nach zwei Versuchsjahren mehr als die Hälfte des 8:2 diPAPs noch in seiner ursprünglichen Form im Boden enthalten, während dies bei 6:2 diPAP nur auf 6,2% der

Stoffmenge zutraf. Die molare Wiederfindung von PFCAs im Boden zu Versuchsende – insbesondere in Form von PFOA – liegt mit 1,4% der applizierten Stoffmenge leicht oberhalb des Wertes für die 6:2 diPAP-Applikation. Insgesamt liegt die Wiederfindung der Stoffmenge im untersuchten System der Variante „8:2 diPAP-Applikation“ bei 85,3% und damit deutlich über dem Wert für die Variante „6:2 diPAP-Applikation“ mit 49,2%.

6.3.5 Feldböden aus Hügelsheim und Steinbach

Im Sickerwasser der Bodensäulen der Versuchsvariante mit Feldböden aus Hügelsheim konnten im Laufe des Versuchszeitraums von 105 Wochen PFCAs verschiedener Kettenlänge (C₄ bis C₈) detektiert werden (Abb. 28).

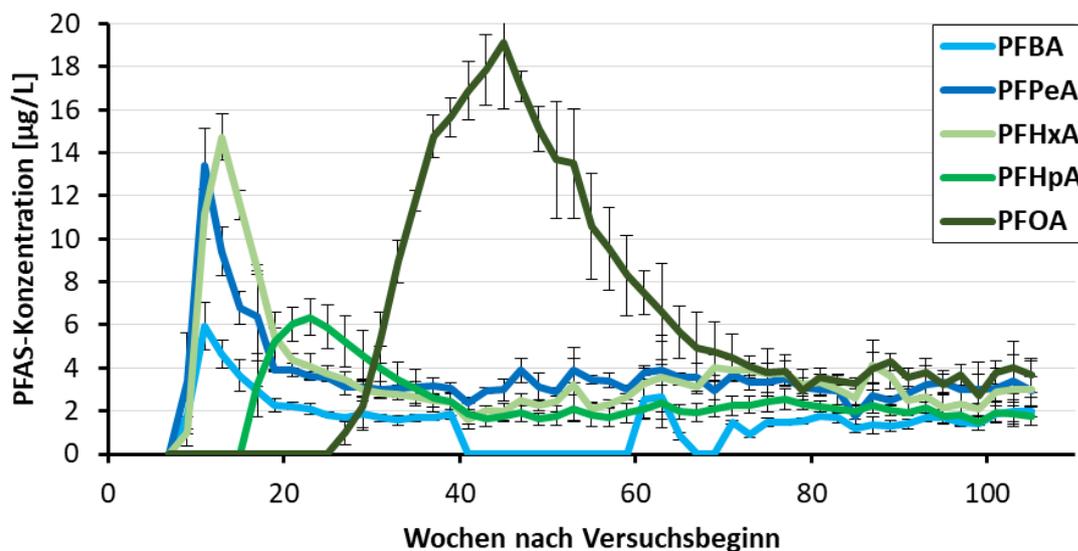


Abb. 28: Zeitliche Entwicklung der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser der Variante mit Feldböden aus Hügelsheim des Bodensäulenversuchs; Targetmethode; Mittelwert aus Triplikat und Standardabweichung.

Die kurzkettigen PFCAs PFBA und PFPeA erreichten beide nach 11 Wochen ihre maximalen Konzentrationen (PFBA: 5,9 µg/L, PFPeA: 13 µg/L), woraufhin die Konzentrationen beider Substanzen langsam abfielen und schließlich relativ konstant blieben. So konnte im Zeitraum von Woche 19 bis Woche 105 durchgehend eine PFPeA-Konzentration von 1,8 – 3,9 µg/L im Sickerwasser nachgewiesen werden, während PFBA analog in Gehalten von < LOQ – 2,7 µg/L detektiert wurde. Ähnlich entwickelten sich die PFHxA-Konzentrationen, die ihr Maximum in

Woche 13 erreichten. Zeitlich versetzt konnte PFHpA im Sickerwasser oberhalb des LOQs quantifiziert werden (Maximum: 6,4 µg/L in Woche 23). Die Verbindung mit den höchsten detektierten Konzentrationen war PFOA, die ab Woche 27 nachgewiesen werden konnte. Nach dem Erreichen der Maximalkonzentration von 19 µg/L in Woche 45 fielen die entsprechenden Substanzgehalte in den Wasserproben ab, sodass im Sickerwasser der letzten Probennahme des Versuchs (Woche 105) alle PFCAs in Konzentrationen von 1,8 – 3,7 µg/L vorlagen. Neben den aufgeführten PFCAs konnten keine weiteren PFAS im Sickerwasser nachgewiesen werden. Auch nach Durchführung des dTOP-Assays ist keine PFCA-Neubildung erkennbar gewesen. Die analytischen Ergebnisse der Sickerwasseruntersuchungen per dTOP-Assay sind in Abb. 58 (Anhang) dargestellt.

Die zeitlichen Verläufe der PFCA-Konzentrationen im Sickerwasser der Bodensäulen der Varianten mit Feldboden aus Steinbach ähnelten jenen der Variante mit Hügelsheimer Feldboden. So wurden dieselben fünf PFCAs (C₄ bis C₈) in ähnlich hohen Konzentrationen detektiert (Abb. 29).

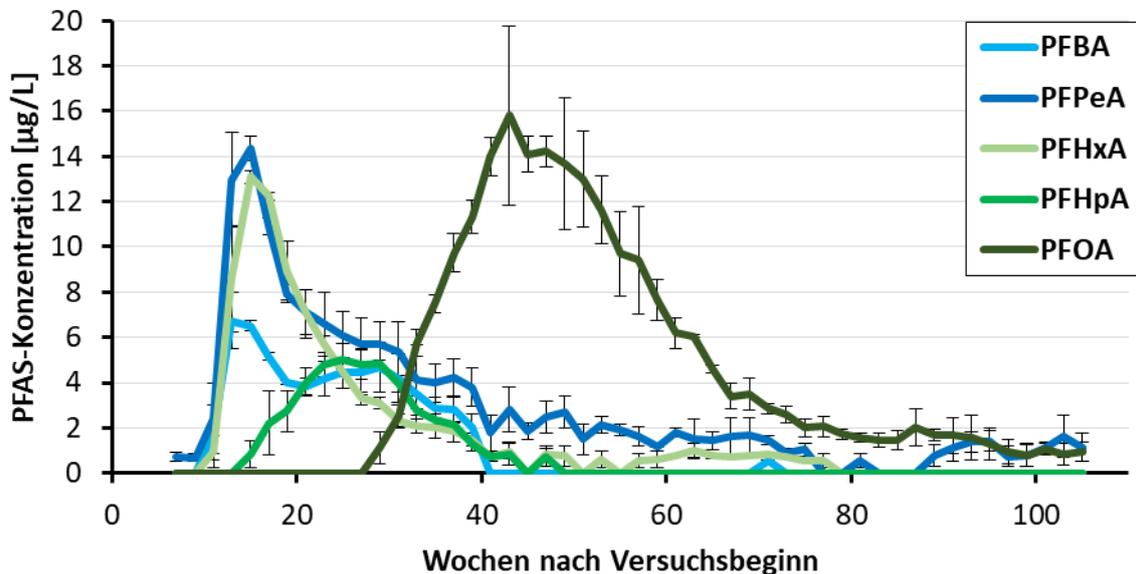


Abb. 29: Zeitliche Entwicklung der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser der Variante mit Feldboden aus Steinbach des Bodensäulenversuchs; Targetmethode; Mittelwert aus Triplikat und Standardabweichung.

Auch in dieser Variante war die spätere Elution der PFCAs mit längeren Alkylketten zu beobachten. PFOA erreichte die höchsten Konzentrationen mit 16 µg/L in Woche 43. Minimale Unterschiede zwischen beiden Feldboden-Varianten bestanden in den sich im Verlauf des Versuchs einstellenden Konzentrationslevels, die im Sickerwasser der Steinbach-Variante niedriger lagen als in der Hügelsheim-Variante. So lagen die Konzentrationen von PFBA, PFHxA und PFHpA über weite Teile der Versuchsdauer unterhalb des LOQs und konnten folglich nicht quantifiziert werden. In den Sickerwässern zu Versuchsende waren ausschließlich PFPeA und PFOA nachweisbar. Neben den erwähnten PFCAs waren keine weiteren PFAS nachweisbar, auch nicht die im Feldboden zu Versuchsbeginn in hohen Gehalten detektierten diPAPs. Durch das dTOP-Assay wurden keine höheren PFCA-Konzentrationen gemessen, was das Vorliegen größerer Mengen zu PFCAs oxidierbarer Präkursoren in der Matrix ausschließt. Die analytischen Ergebnisse der Sickerwasseruntersuchungen per dTOP-Assay sind in Abb. 59 (Anhang) dargestellt.

In den Bodenproben der beiden Feldboden-Varianten konnten nach Auflösung der Bodensäulen insbesondere langkettige PFCAs ($\geq C_{10}$) und diPAPs per Targetanalytik detektiert werden (Abb. 30). PFCAs mit kürzeren Alkylketten (C_5 bis C_9) wurden nur in geringen Mengen ($< 13 \mu\text{g}/\text{kg TM}$) nachgewiesen, während PFBA in keiner Bodenprobe detektiert wurde. PFDA war die am häufigsten vorkommende PFCA in den oberen drei Bodenschichten (0 – 36 cm) mit maximalen Gehalten von 150 µg/kg TM (Hügelsheim) bzw. 70 µg/kg TM (Steinbach). Die drei diPAP-Verbindungen (6:2 diPAP, 6:2/8:2 diPAP und 8:2 diPAP) machten in den oberen beiden Bodenschichten den Großteil der quantifizierbaren Gesamt-PFAS-Belastung aus, wobei in beiden Feldböden 8:2 diPAP dominierte. Im Feldboden aus Hügelsheim lag der diPAP-Gehalt bei insgesamt 500 – 510 µg/kg TM (68 – 75% des quantifizierbaren Gesamt-PFAS-Gehalts), im Feldboden aus Steinbach bei 420 – 590 µg/kg TM (79 – 88%). Im Gegensatz dazu kamen diPAPs in den unteren Bodenschichten in Gehalten von lediglich $< \text{LOQ} - 23 \mu\text{g}/\text{kg TM}$ (Hügelsheim) bzw. $< \text{LOQ} - 31 \mu\text{g}/\text{kg TM}$ (Steinbach) vor.

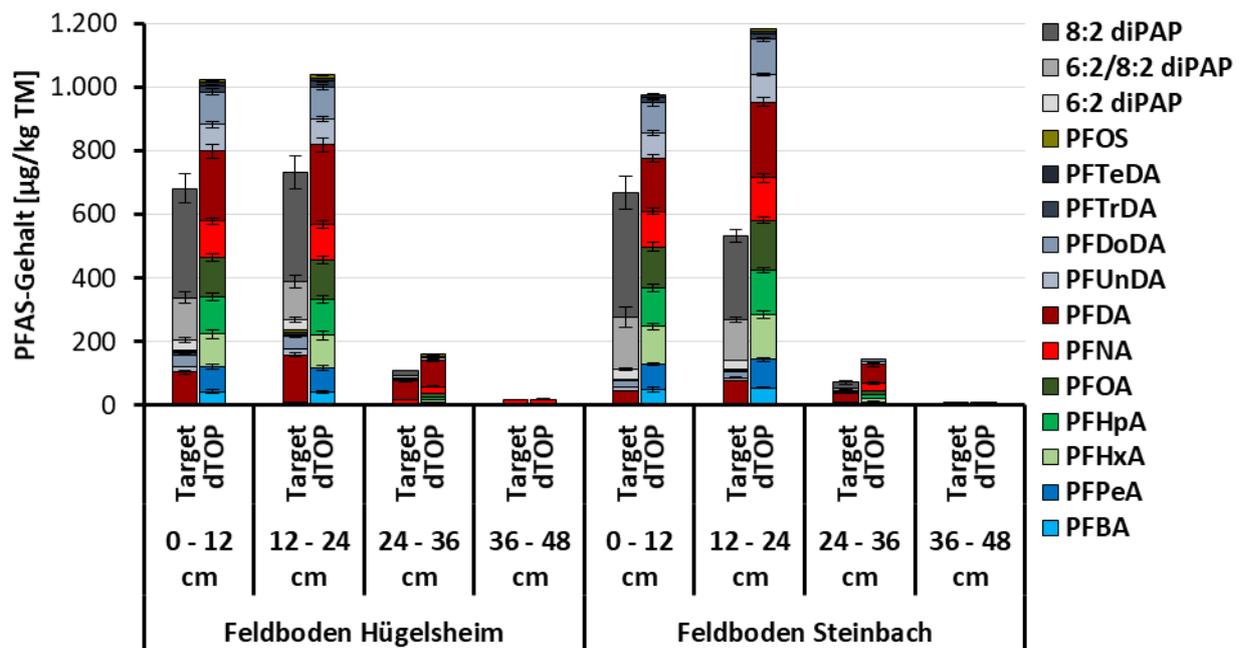


Abb. 30: PFAS-Gehalte im Säulenboden der Versuchsvarianten mit den PFAS-belasteten Feldböden aus Hügelsheim und Steinbach nach Versuchsende; Targetanalytik (je Triplikate) und Summenparameterbestimmung (dTOP-Assay, je Duplikate) mit Angabe der Standardabweichung.

In den mittels dTOP-Assay oxidierten Bodenproben konnten neben der Detektion aller PFCAs mit Kettenlängen von C₄ bis C₁₄ auch geringe Mengen PFOS detektiert werden. Der Gesamt-PFAS-Gehalt lag in allen Proben höher als der per Targetmethode bestimmte Wert und betrug maximal 1.000 µg/kg TM (Hügelsheim) bzw. 1.200 µg/kg TM (Steinbach). Dies weist – wie im Freilandversuch – auf das Vorliegen erheblicher Mengen oxidierbarer PFAS-Präkursoren in den Feldböden hin, die erst durch die Summenparameterbestimmung nachgewiesen werden können.

6.4 Aufwuchsversuch unter kontrollierten Bedingungen

Im Aufwuchsversuch unter kontrollierten Bedingungen wurden im Jahr 2019 verschiedene Böden in Mitscherlich-Gefäßen mit Mais bepflanzt. Nach der Fruchtreife wurden die sechs pflanzlichen Kompartimente (Wurzel, Stängel, Blatt, Lieschblatt, Spindel und Korn) sowie der Boden beprobt und auf PFAS untersucht. Die Bestimmung der Gehalte fand sowohl mittels Targetmethode als auch mithilfe des dTOP-Assays statt. In den Kontrollen mit PFAS-freien Feldböden konnten nach der Ernte der Maispflanzen keine PFAS in den pflanzlichen Kompartimenten oder im Boden detektiert werden. Hierdurch konnte ein äußerer Eintrag von PFAS in das Versuchssystem ausgeschlossen werden.

6.4.1 PFAA-Applikation A

In Versuchsvariante „PFAA-Applikation A“ wurden zehn PFAAs auf sandigen PFAS-freien Feldboden aus Forchheim aufgetragen, sodass sich ein Gehalt von 0,5 mg/kg TM Boden pro Analyt ergab. In Abb. 31 sind die nach der Vegetationsperiode detektierten PFAS-Gehalte in den verschiedenen Matrices dargestellt.

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Gehalte innerhalb der einzelnen Kompartimente derart unterschieden, dass eine Darstellung nur mithilfe verschiedener Skalierungen erreicht werden konnte. Im Boden konnten nach der Versuchszeit von 118 Tagen alle applizierten PFAAs detektiert werden. Die Gehalte der kurzkettigen Säuren PFBA (14 µg/kg TM), PFPeA (76 µg/kg TM) und PFBS (65 µg/kg TM) lagen dabei im Vergleich zu den anderen PFAAs relativ niedrig und stellen nur 3 - 15% des Ausgangsgehaltes im Boden zu Versuchsbeginn (500 µg/kg TM) dar. Im Gegensatz dazu waren die langkettigen Säuren PFNA (480 µg/kg TM), PFDA (290 µg/kg TM) und PFOS (420 µg/kg TM) als Applikationssubstanzen mit den längsten Alkylketten noch in deutlich höheren Gehalten detektierbar und machten 58 – 96% des Ausgangsgehalts im Boden aus. Ein Austrag der PFAAs mit dem Sickerwasser kann ausgeschlossen werden, da dieses nach dem Verlassen des Anpflanzgefäßes wieder als Gießwasser auf den Boden aufgetragen wurde.

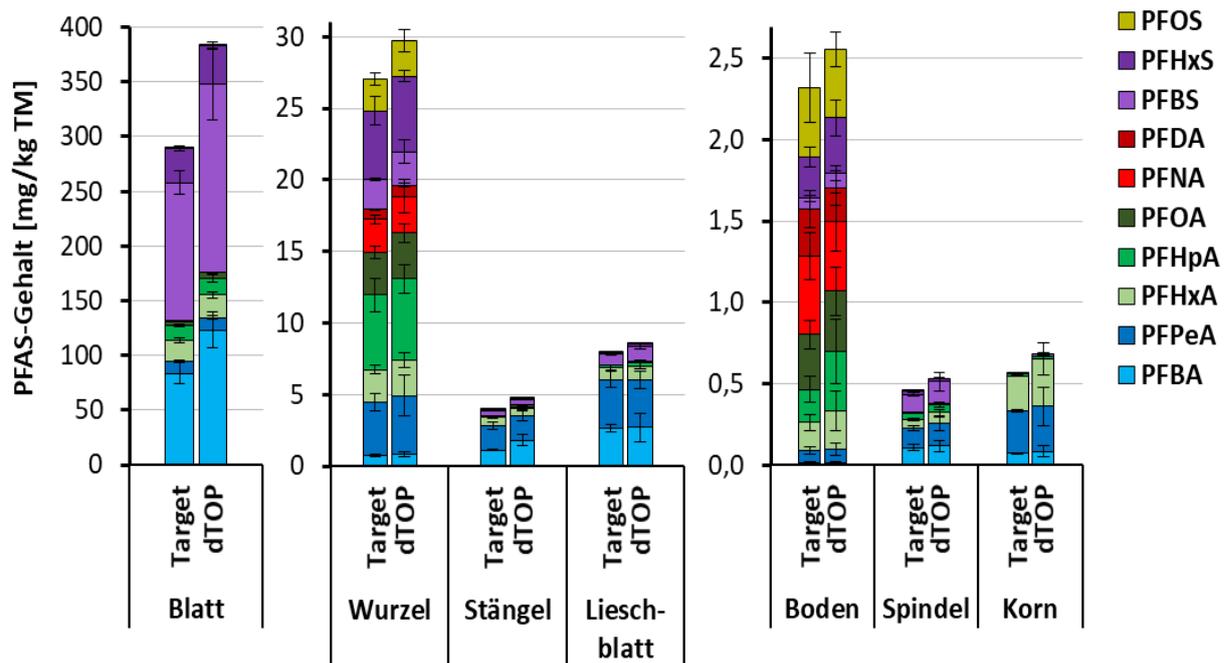


Abb. 31: PFAS-Gehalte in allen untersuchten Kompartimenten des Boden-Pflanze-Systems im Aufwuchsversuch nach Versuchsende. Dargestellt sind die analytischen Ergebnisse der Versuchsvariante „PFAA-Applikation A“. Targetanalytik (je 15 Replikate) und Summenparameterbestimmung (dTOP-Assay, je 10 Replikate) mit Angabe der Standardabweichung. Zu beachten sind die unterschiedlichen Achsenskalierungen.

Insgesamt fallen bei Betrachtung der Gehalte im Boden relativ große Standardabweichungen auf. Diese können darauf zurückgeführt werden, dass nach Beendigung des Versuchs am LLH Kassel keine Homogenisierung des Bodens vorgenommen, sondern eine Probe in Form eines Bodenstiches bis zum Grund des Mitscherlich-Gefäßes genommen wurde. Hierdurch können Heterogenitäten im Boden nicht ausgeschlossen werden, insbesondere, da die Applikation zu Versuchsbeginn nicht durch homogenes Einarbeiten der PFAAs in den Boden, sondern durch Aufgabe einer Lösung auf die oberste Bodenschicht erfolgte. Diese Tatsache muss bei der abschließenden Bilanzierung der Massen im Gesamtsystem berücksichtigt werden.

Die nach Durchführung einer Totaloxidation mittels dTOP-Assay im Boden detektierten PFAAs unterschieden sich kaum hinsichtlich ihrer relativen Zusammensetzung von den Ergebnissen der Targetmethode. So wurden in beiden Fällen alle zehn zu Versuchsbeginn applizierten PFAAs im Boden nachgewiesen mit PFOS und den langkettigen PFCAs als die in den höchsten

Gehalten vorkommenden Substanzen. Per Targetmethode wurde ein Gesamt-PFAS-Gehalt von 1.230 µg/kg TM und per dTOP-Assay ein Gehalt von 1.300 µg/kg TM bestimmt.

Im Vergleich mit den PFAS-Gehalten im Boden konnten in vier pflanzlichen Kompartimenten höhere Gehalte quantifiziert werden. Bei diesen Pflanzenteilen handelte es sich um die Blätter, die Wurzeln, die Stängel sowie die Lieschblätter. In den Blättern konnte ein Gesamt-PFAS-Gehalt von 290 mg/kg TM bestimmt werden, was um den Faktor 58 höher liegt als der Gesamtgehalt im Boden zu Versuchsbeginn. Den Großteil der PFAS-Belastung in den Blättern der Maispflanzen machten die kurzkettigen Säuren PFBA (84 mg/kg TM) und PFBS (130 mg/kg TM) aus, die damit 29% (PFBA) bzw. 43% (PFBS) der Gesamtbelastung in den Blättern darstellten. Die Aufnahme der längerkettigen PFAAs folgt einem abnehmenden Trend mit zunehmender Kettenlänge, sodass PFDA als längste PFCA in Gehalten von lediglich 33 µg/kg TM und PFOS als längste PFSA in Gehalten von 320 µg/kg TM nachgewiesen werden konnten.

Der Einsatz des dTOP-Assays führte bei der Untersuchung der Blätter – wie auch aller folgenden pflanzlichen Kompartimente – zu einer nur minimalen Erhöhung der quantifizierten PFAAs ohne Änderung der relativen Zusammensetzung. Diese kann auf den oxidativen Aufschluss allen organischen Materials zurückgeführt werden, wodurch gebundene PFAAs freigesetzt werden.

In den Maiswurzeln konnten nach Versuchsende alle applizierten PFAAs und ein Gesamt-PFAS-Gehalt von 27 mg/kg TM quantifiziert werden. Im Gegensatz zu den Blättern war eine gleichmäßigere Verteilung der PFAAs untereinander erkennbar ohne ein Überwiegen einzelner Analyten. Die größten Anteile an der Gesamtbelastung stellten PFHxA mit 2.300 µg/kg TM (8,6%) und PFHxS mit 4.800 µg/kg TM (18%) dar. PFBA (760 µg/kg TM, 2,8%) und PFDA (710 µg/kg TM, 2,6%) kamen in geringeren Gehalten vor. Im Vergleich zum umliegenden Boden war eine Anreicherung um mehr als den Faktor 10 erkennbar. In den restlichen untersuchten Kompartimenten (Stängel, Lieschblätter, Spindeln und Körner) der Versuchsvariante „PFAA-Applikation A“ wurden vorwiegend die kurzkettigen Carbon- und Sulfonsäuren ($\leq C_6$) nachgewiesen, die längerkettigen Säuren kamen nur in Spuren von unter 9% der gesamten PFAA-Belastung in den einzelnen Matrices vor.

Die Betrachtung der PFAA-Verteilung im System nach Versuchsende wurde nur für die oberirdischen Pflanzenteile durchgeführt. Es wurde sich gegen den Einbezug des Bodens entschieden, da es aufgrund der nicht erfolgten Homogenisierung nach der Ernte zu starken Unterschieden zwischen den je fünf Replikaten und entsprechend großen Standardabweichungen kam. So kann beispielsweise für PFOS im Boden eine Wiederfindungsrate von $96 \pm 43\%$ bezogen auf die Applikationsmenge berechnet werden. Diese in die Bilanzierung mit einzubeziehen ist nicht zielführend, insbesondere angesichts der hohen Masse dieses Kompartiments. Auch die in den Wurzeln quantifizierten PFAAs wurden nicht mit einbezogen, da eine äußerliche Adsorption der PFAAs an die Wurzeloberfläche gegenüber der Aufnahme in die Wurzel nicht ausgeschlossen werden konnte. Folglich sind in Abb. 32 die Transferraten der zehn auf den Boden applizierten PFAAs in den einzelnen oberirdischen Pflanzenteilen unter Einbezug ihrer jeweiligen Massen dargestellt.

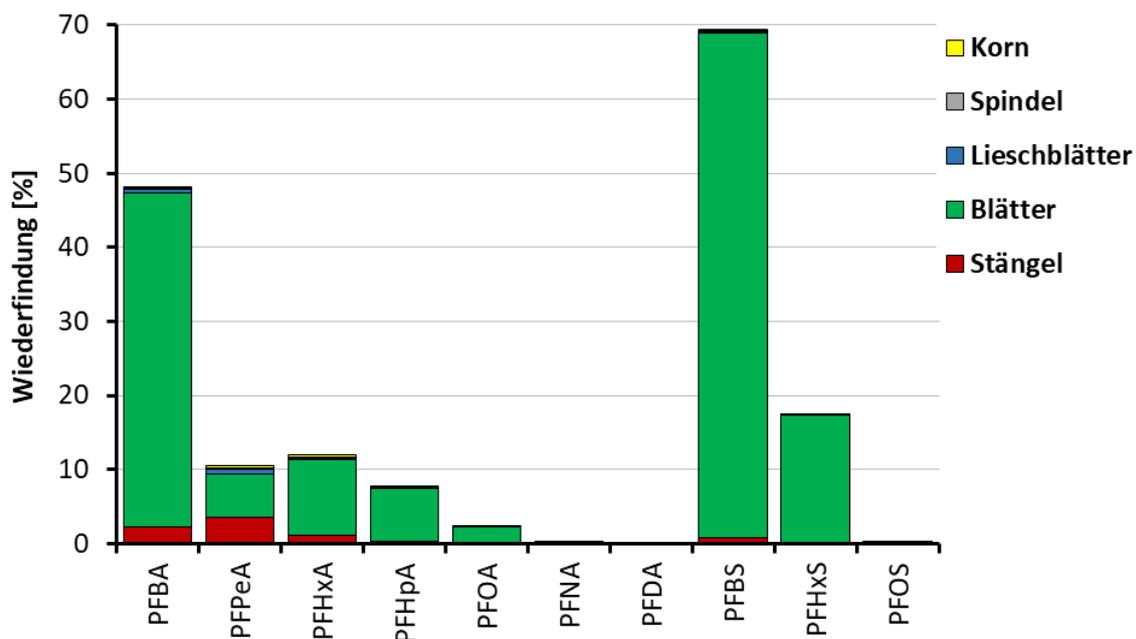


Abb. 32: Transferraten der zu Versuchsbeginn applizierten PFAAs in die einzelnen oberirdischen Pflanzenkompartimente innerhalb der Variante „PFAA-Applikation A“.

Die Aufnahme von PFAAs in die Maispflanze zeigt eine deutliche Kettenlängenabhängigkeit. So konnten insgesamt 48% der ursprünglich applizierten Stoffmenge an PFBA nach dem Versuch in den oberirdischen Pflanzenkompartimenten detektiert werden, vorwiegend in den Blättern (45%) und in geringerem Maße im Stängel (2,3%). Die Aufnahme in die sonstigen

Pflanzenteile war minimal und betrug in Summe lediglich 0,7%. Bei PFPeA als nächstlängerer PFCA lag die Transferrate bereits stark erniedrigt bei 11%, diejenige von PFHxA lag bei 12%. Dieser minimale Anstieg des Transfers mit steigender Kettenlänge steht im Gegensatz zum allgemeinen Trend.

Für die PFCAs von PFHxA bis PFDA nimmt die Transferrate anschließend wieder kontinuierlich ab, bis für PFDA ein minimaler Transfer von 0,02% der Ausgangsmasse in die oberirdischen Pflanzenteile vorliegt. Im Fall der drei untersuchten PFSA's wurde für PFBS eine Transferrate von insgesamt 69% bestimmt, für PFHxS 17% und für PFOS 0,2%. Alle zehn PFAAs wurden mehrheitlich in den Blättern nachgewiesen (zwischen 56% (PFPeA) und 99% (PFHxS) der insgesamt aufgenommenen Masse), während es in den anderen Kompartimenten im Vergleich zu einer weitaus geringeren Anreicherung kam.

6.4.2 PFAA-Applikation B

Bei der Applikation der zehn PFAAs auf schluffig Boden (PFAA-Applikation B) ergaben sich ähnliche Effekte. Im Boden dieser Variante konnten alle applizierten Säuren nach der Versuchszeit von 118 Tagen nachgewiesen werden (Abb. 33). Die höchsten Anteile an der Gesamt-PFAS-Belastung im Boden von 1.200 µg/kg TM stellten PFHxA (180 µg/kg TM, 36% des Ausgangsgehalts im Boden), PFNA (170 µg/kg TM, 33%) und PFOS (350 µg/kg TM, 69%) dar. Die großen relativen Standardabweichungen von 40–78% können auf starke Schwankungen zwischen den fünf Versuchsreplikaten zurückgeführt werden, begründet durch die nicht durchgeführte Homogenisierung der Böden vor der Probenahme. Die kurzkettigen Substanzen PFBA (10 µg/kg TM), PFPeA (41 µg/kg TM) und PFBS (54 µg/kg TM) kamen in vergleichsweise geringen Mengen im Boden vor. Durch das dTOP-Assay waren keine erhöhten PFAS-Gehalte im Boden messbar.

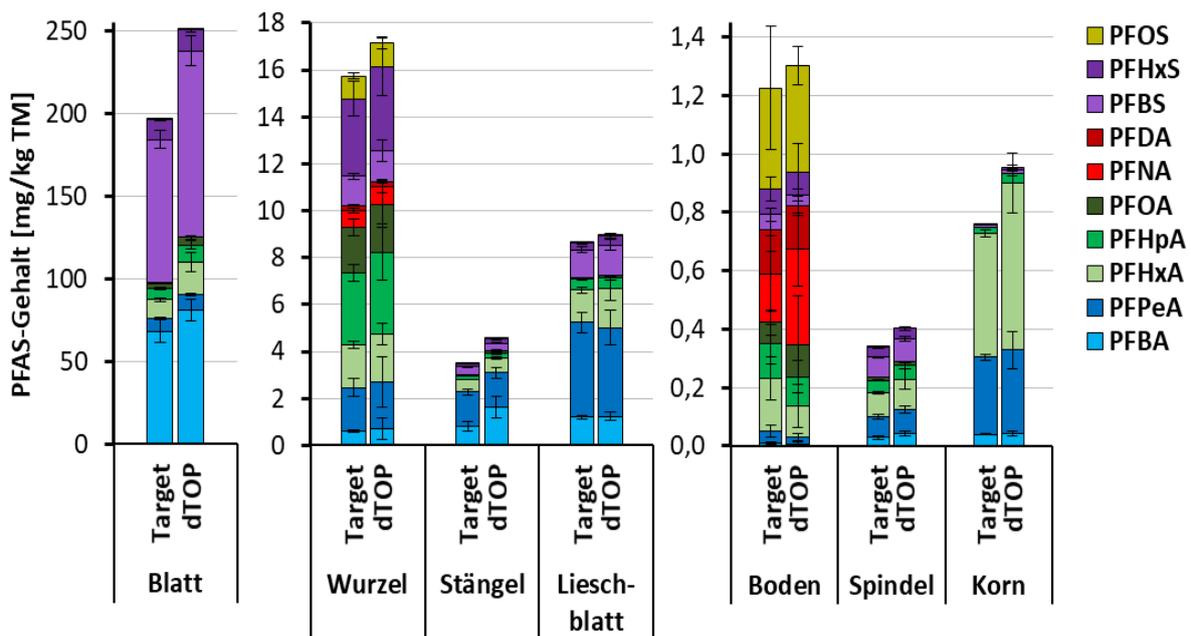


Abb. 33: PFAS-Gehalte in allen untersuchten Kompartimenten des Boden-Pflanze-Systems im Aufwuchsversuch nach Versuchsende. Dargestellt sind die analytischen Ergebnisse der Versuchsvariante „PFAA-Applikation B“. Targetanalytik (je 15 Replikate) und Summenparameterbestimmung (dTOP-Assay, je 10 Replikate) mit Angabe der Standardabweichung. Zu beachten sind die unterschiedlichen Achsenskalierungen.

Wie in der PFAA-Applikationsvariante A waren auch in der PFAA-Applikationsvariante B hohe PFAA-Gehalte in den Blättern quantifizierbar. Der gesamte PFAS-Gehalt lag hier bei 200 mg/kg TM und damit 32% niedriger als in Variante A und um den Faktor 39 gegenüber dem Ausgangsgehalt im Boden zu Versuchsbeginn erhöht. Erneut bildeten die kurzkettigen PFAAs den Hauptanteil an der Belastung, insbesondere PFBA (68 mg/kg TM, 35%) und PFBS (87 mg/kg TM, 44%). Alle weiteren applizierten PFAAs konnten in Gehalten zwischen 45 µg/kg TM (PFDA, 0,02%) und 12 mg/kg TM (PFHxS, 6,2%) nachgewiesen werden.

Die relative Verteilung der PFAAs in der Wurzel entsprach weitestgehend jener im Boden, war jedoch mit einem Gesamtgehalt von 16 mg/kg TM um den Faktor 13 erhöht. Dies deutet auf eine Substanzanreicherung aus dem umgebenden Boden in die Wurzel hin. Die höchsten Gehalte wiesen in absteigender Reihenfolge PFHxS (3.300 µg/kg TM, 21%), PFHpA (3.100 µg/kg TM, 20%) und PFOA (1.900 µg/kg TM, 12%) auf. In den Kompartimenten Stängel,

Lieschblatt und Spindel wurden überwiegend PFBA, PFPeA und PFHxS detektiert, während in den Körnern PFPeA und PFHxA den größten Anteil stellten.

Die Wiederfindungsraten der zehn untersuchten PFAAs und ihre Verteilung in den oberirdischen Pflanzenteilen des Mais sind in Abb. 34 dargestellt. Erneut wurde aufgrund der vermuteten Heterogenität der Matrices auf die Darstellung der Daten für den Boden und die Wurzeln verzichtet.

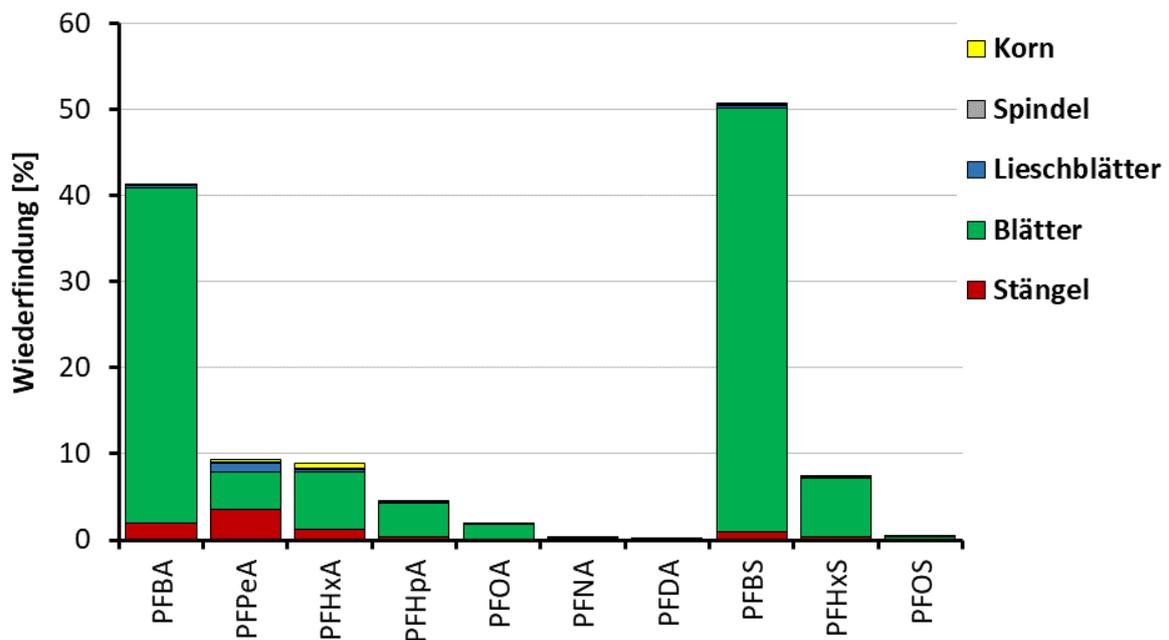


Abb. 34: Transferraten der zu Versuchsbeginn applizierten PFAAs in die einzelnen oberirdischen Pflanzenkompartimente innerhalb der Variante „PFAA-Applikation B“.

Wie auch in Versuchsvariante „PFAA-Applikation A“ war eine Kettenlängenabhängigkeit der PFAA-Aufnahme in die Pflanze zu beobachten. So konnten 39% der zu Beginn applizierten Menge an PFBA nach dem Versuch in den Blättern wiedergefunden werden, geringere Anteile in den Stängeln (2,0%) und den sonstigen Pflanzenteilen. Die Gesamttransferrate von PFBA in die oberirdischen Pflanzenkompartimente lag bei 41%. Die Transferrate von PFPeA als PFCA mit der nächstlängeren Alkylkette betrug 9,4%. Dem Trend entsprechend nahm der Transfer der PFCAs in die oberirdischen Pflanzenkompartimente bis PFDA in Abhängigkeit von der Kettenlänge ab, sodass PFDA nur in Spuren von 0,02% der Applikationsmenge in die oberirdischen Pflanzenteile aufgenommen wurde. Der Großteil der PFDA verblieb folglich unterirdisch.

Eine ähnliche Entwicklung konnte auch im Fall der PFSA's beobachtet werden. Hier wurde mehr als die Hälfte (51%) der ursprünglichen PFBS-Applikationsmenge während des Versuchs in die oberirdischen Pflanzenteile transferiert. Die Aufnahme erfolgte hauptsächlich in die Blätter (49%), weniger in den Stängel (0,9%) oder die weiteren Pflanzenteile (Summe: 0,4%). PFHxS als nächstlängere applizierte PFSA wies eine deutlich niedrigere Aufnahmerate in die oberirdische Pflanze (7,3%) – ebenfalls zum überwiegenden Großteil in die Blätter – auf, während PFOS als langkettige PFSA nur in Spuren (0,3%) quantifiziert werden konnte.

Da sich die Versuchsssetups der beiden PFAA-Applikationsvarianten lediglich hinsichtlich des eingesetzten Bodens unterschieden, soll im Folgenden dessen Einfluss auf die PFAA-Aufnahme in die Maispflanze beleuchtet werden. Hierbei werden der Boden und die Wurzel aufgrund der angenommenen Heterogenität des Bodens und Partikelanhaftungen an die Wurzel nicht betrachtet. Werden die quantifizierten PFAA-Gehalte in den fünf oberirdischen Kompartimenten zwischen beiden Versuchsvarianten verglichen, zeigt sich kein eindeutiger Trend bezüglich der Stoffaufnahme. In den Blättern wurden in PFAA-Applikationsvariante A 290 mg/kg TM und in PFAA-Applikationsvariante B 200 mg/kg TM detektiert, was einer relativen Abweichung von 32% entspricht. Auch in den Stängeln (PFAA-A: 4.000 µg/kg TM; PFAA-B: 3.500 µg/kg TM) und den Spindeln (PFAA-A: 450 µg/kg TM; PFAA-B: 340 µg/kg TM) lagen die PFAA-Gesamtgehalte in Variante A höher als in Variante B, während das Verhältnis im Falle der Lieschblätter (PFAA-A: 8.000 µg/kg TM; PFAA-B: 8.600 µg/kg TM) und der Körner (PFAA-A: 570 µg/kg TM; PFAA-B: 760 µg/kg TM) umgekehrt war. Die relative Verteilung der PFAAs zwischen den beiden Versuchsvarianten war in allen Fällen vergleichbar.

Bei Einbezug der Massen der oberirdischen pflanzlichen Kompartimente zeigt sich, dass die Wiederfindungen bei sieben von zehn Substanzen in PFAA-Applikationsvariante B im Vergleich zu PFAA-Applikationsvariante A erniedrigt liegen. Dies ist insbesondere für PFBA und PFBS erkennbar, deren Wiederfindungsraten von 48% auf 41% (PFBA) bzw. von 69% auf 51% (PFBS) fallen (Tab. 15).

Tab. 15: Vergleich der Wiederfindungsraten der zehn untersuchten PFAAs im oberirdischen Teil der Pflanze zwischen der Versuchsvarianten „PFAA-Applikation A“ und „PFAA-Applikation B“.

Variante	Wiederfindungsraten [%]	
	PFAA-Applikation A	PFAA-Applikation B
Boden	Forchheim	Augustenberg
PFBA	48	41
PFPeA	11	9,4
PFHxA	12	8,9
PFHpA	7,5	4,4
PFOA	2,3	1,8
PFNA	0,1	0,2
PFDA	0,02	0,03
PFBS	69	51
PFHxS	17	7,3
PFOS	0,2	0,3

Lediglich bei den langkettigen Verbindungen PFNA, PFDA und PFOS lagen die Wiederfindungen in PFAA-Applikationsvariante B minimal höher, was aufgrund der nur geringen Aufnahmeraten in die Pflanze jedoch keinen Einfluss auf die Gesamtaufnahme hatte.

6.4.3 6:2 diPAP-Applikation

In den sieben untersuchten Kompartimenten im Versuchssystem der 6:2 diPAP-Applikation konnten zu Versuchsende sowohl die Applikationssubstanz als auch vier PFCAs (PFBA, PFPeA, PFHxA und PFHpA) detektiert werden (Abb. 35). Dies entspricht den Degradationsprodukten, die bereits sowohl im Lysimeter- (vgl. 6.2.3) als auch im Bodensäulenversuch (6.3.3) als Hauptabbausubstanzen von 6:2 diPAP identifiziert worden sind.

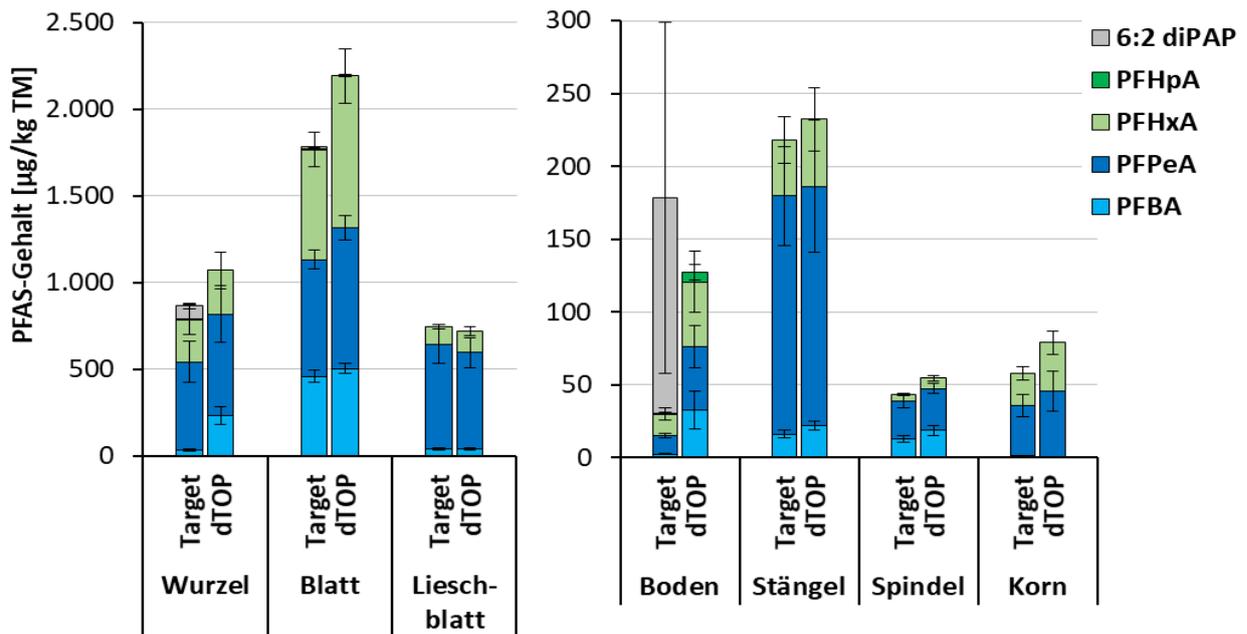


Abb. 35: PFAS-Gehalte in allen untersuchten Kompartimenten des Boden-Pflanze-Systems im Aufwuchsversuch nach Versuchsende. Dargestellt sind die analytischen Ergebnisse der Versuchsvariante mit der 6:2 diPAP-Applikation. Targetanalytik (je 15 Replikate) und Summenparameterbestimmung (dTOP-Assay, je 10 Replikate) mit Angabe der Standardabweichung. Zu beachten sind die unterschiedlichen Achsenskalierungen.

Im Boden konnten nach den zwei Versuchsjahren noch 150 µg/kg TM der Applikationssubstanz 6:2 diPAP nachgewiesen werden, was in Bezug auf den Ausgangsgehalt von 1 mg/kg TM einer Wiederfindungsrate von 15% entspricht. Neben 6:2 diPAP lagen kleinere Mengen PFPeA (13 µg/kg TM) und PFHxA (15 µg/kg TM) sowie Spuren von PFBA (2,4 µg/kg TM) und PFHpA (0,6 µg/kg TM) vor. Wie in den Versuchsvarianten mit PFAA-Applikationen muss auch hier auf die großen Unterschiede in den Gehalten zwischen den fünf Versuchsreplikaten hingewiesen werden, die zu großen Standardabweichungen führten. Diese sind auf die fehlende Homogenisierung der Matrix Boden nach der Ernte der Maispflanzen zurückzuführen. Nach durchgeführtem dTOP-Assay konnte 6:2 diPAP aufgrund seiner Oxidierbarkeit nicht mehr nachgewiesen werden, dafür stark erhöhte Gehalte der vier PFCAs. Diese können als Oxidationsprodukte des 6:2 diPAPs angenommen werden.

Auch bei der Untersuchung der Matrix Wurzel konnte 6:2 diPAP quantifiziert werden, jedoch im Vergleich zum Boden in einem geringeren Gehalt von 77 µg/kg TM. Die Gehalte der vier detektierten PFCAs waren dem Boden gegenüber erhöht, was für eine Anreicherung in der Wurzel spricht. So wurden insbesondere PFPeA (510 µg/kg TM) und PFHxA (240 µg/kg TM) in Gehalten gemessen, die jene im Boden um den Faktor 40 (PFPeA) bzw. um den Faktor 16 (PFHxA) überstiegen. Es konnte allerdings nicht festgestellt werden, ob sich die PFAS-Gehalte in der Wurzel – insbesondere im Fall des 6:2 diPAPs – tatsächlich durch die Aufnahme in die Pflanze oder durch äußerliche Anlagerungen ergeben haben. Zwar wurden die Wurzeln nach der Ernte intensiv gewaschen, allerdings ist das vollständige Fehlen jeglicher Anhaftungen nicht auszuschließen.

Die höchsten PFAS-Gehalte konnten in den Blättern detektiert werden. Hier lag ein Gesamt-PFAS-Gehalt von 1.800 µg/kg TM vor, der zu etwa gleichen Teilen von PFBA (460 µg/kg TM), PFPeA (670 µg/kg TM) und PFHxA (640 µg/kg TM) gebildet wird. PFHpA (4,3 µg/kg TM) und 6:2 diPAP (12 µg/kg TM) wurden nur in geringen Gehalten quantifiziert. In den Lieschblättern, Stängeln, Spindel und Körnern der Versuchsvariante mit der 6:2 diPAP-Applikation konnten in allen Fällen PFBA, PFPeA und PFHxA detektiert werden, wobei PFPeA stets den größten Anteil an der Gesamtbelastung darstellte. 6:2 diPAP konnte in diesen Kompartimenten nicht nachgewiesen werden. Nach der Durchführung des dTOP-Assays wurden keine erhöhten Gehalte in den pflanzlichen Matrices quantifiziert, was ein bedeutendes Vorliegen von PFAS-Transformationsprodukten ausschließt.

Bei der Bilanzierung der PFAS im Versuchssystem mit der 6:2 diPAP-Applikation konnte im Gegensatz zu den Varianten mit einer PFAA-Applikation keine individuelle Betrachtung für jede Substanz erfolgen, da sich alle detektierten PFCAs aus derselben Applikationssubstanz gebildet haben. Daher wurde die Stoffmenge aller detektiertes PFAS im System (PFCAs und 6:2 diPAP) pro Kompartiment auf die gemessene Gesamtstoffmenge im oberirdischen System unter Berücksichtigung der jeweiligen Massen bezogen. Ein Äquivalent diPAP wurde dabei zwei Äquivalenten PFCAs gleichgesetzt, da aus einem diPAP-Molekül maximal zwei PFCA-Moleküle entstehen können. Der Boden wurde aufgrund der bereits erwähnten Heterogenität der Probenmatrix nicht betrachtet. Auch die Matrix Wurzel wurde nicht einbezogen, da sie direkt mit dem inhomogenen Boden im Kontakt stand und Anhaftungen von Bodenpartikeln

an der Wurzel trotz des intensiven Waschprozesses nicht ausgeschlossen werden konnten. Die relative Verteilung der PFAS-Stoffmenge in den oberirdischen Kompartimenten des Boden-Pflanze-Systems nach der Ernte ist in Abb. 36 dargestellt.

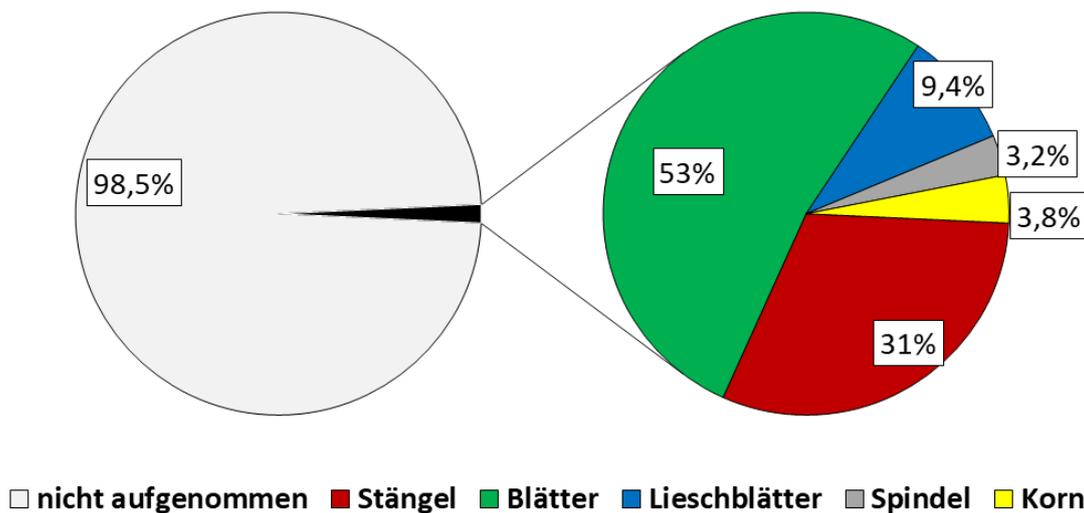


Abb. 36: Relative Verteilung der molaren PFAS-Gehalte in den oberirdischen Pflanzenteilen der Maispflanzen, die auf Boden mit 6:2 diPAP-Applikation unter kontrollierten Bedingungen gewachsen sind. Die als „nicht aufgenommen“ bezeichnete Stoffmenge ergibt sich aus der Differenz aus applizierter Stoffmenge und der in den oberirdischen Pflanzenteilen detektierten Stoffmenge.

Insgesamt wurden 1,5% der ursprünglich applizierten Stoffmenge in die oberirdischen Pflanzenteile aufgenommen. Hiervon befand sich in den Blättern, die unter allen oberirdischen Kompartimenten die geringste Masse aufwies, mehr als die Hälfte (53%) der aufgenommenen Stoffmenge, während sich der Rest auf die vier anderen Kompartimente verteilte. Etwa ein Drittel (31%) ließ sich in den Stängeln nachweisen, 9,4% in den Lieschblättern und nur geringe Anteile in den Spindeln (3,2%) und Körnern (3,8%).

6.4.4 8:2 diPAP-Applikation

Im Versuchssystem des zu Versuchsbeginn mit 8:2 diPAP dotierten Bodens und den darauf gewachsenen Maispflanzen konnten nach einem Zeitraum von 118 Tagen sowohl die Applikationssubstanz selbst als auch PFCA's verschiedener Kettenlängen (C₄ bis C₈) per Targetmethode quantifiziert werden (Abb. 37).

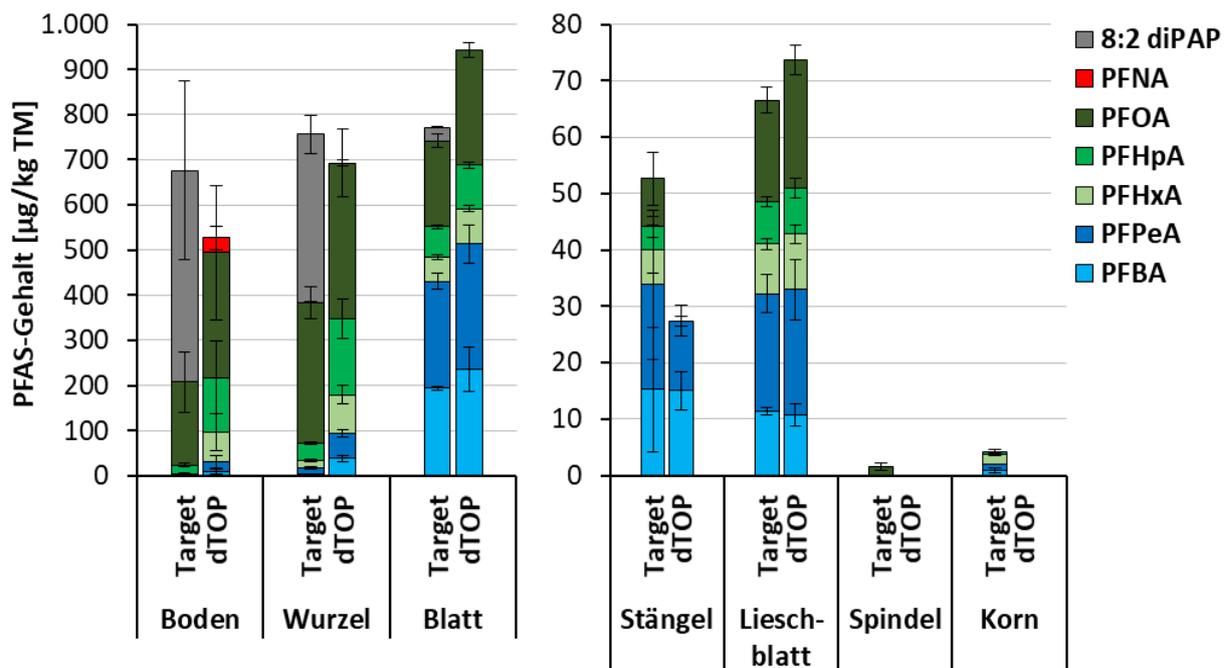


Abb. 37: PFAS-Gehalte in allen untersuchten Kompartimenten des Boden-Pflanze-Systems im Aufwuchsversuch nach Versuchsende. Dargestellt sind die analytischen Ergebnisse der Versuchsvariante mit der 8:2 diPAP-Applikation. Targetanalytik (je 15 Replikate) und Summenparameterbestimmung (dTOP-Assay, je 10 Replikate) mit Angabe der Standardabweichung. Zu beachten sind die unterschiedlichen Achsenskalierungen.

Im Boden der Versuchsvariante wurde 8:2 diPAP nach Versuchsabschluss in einem Gehalt von 470 µg/kg TM quantifiziert, was 47% des Ausgangsgehaltes von 1 mg/kg TM entspricht. Dieser Wert liegt gegenüber der Wiederfindung von 6:2 diPAP im Boden (15%) stark erhöht, was auf eine langsamere Abbaurrate des 8:2 diPAPs hindeutet. Daneben wurde PFOA in nennenswerter Menge (180 µg/kg TM) sowie Spuren der kürzerkettigen PFCA's PFBA, PFPeA, PFHxA und PFHpA quantifiziert. Nach Durchführung des dTOP-Assays stiegen insbesondere

die Gehalte von PFHxA, PFHpA und PFOA gegenüber der Targetanalytik an. Zudem war eine Bildung von PFNA erkennbar, die nach der Oxidation in einem Gehalt von 32 µg/kg TM vorlag. In der Maiswurzel war eine ähnliche PFAS-Verteilung wie im Boden sichtbar. Auch hier machten 8:2 diPAP (370 µg/kg TM) und PFOA (310 µg/kg TM) den größten Teil am detektierten Gesamt-PFAS-Gehalt (760 µg/kg TM) aus, neben nur geringen Mengen kurzkettiger PFCAs. In den Blättern konnten die höchsten PFAS-Gehalte im System bestimmt werden (Summe: 770 µg/kg TM). Im Gegensatz zum Boden und den Wurzeln machten hier PFBA (190 µg/kg TM) und PFPeA (240 µg/kg TM) neben PFOA (190 µg/kg TM) einen entscheidenden Anteil an der Gesamtbelastung aus. Zudem war die Applikationssubstanz 8:2 diPAP in den Blättern in einem Gehalt von 30 µg/kg TM detektierbar. In den Lieschblättern lagen bei einem Gesamt-PFAS-Gehalt von 67 µg/kg TM alle PFCAs von PFBA bis PFOA vor, es wurde im Gegensatz zu den Blättern kein 8:2 diPAP detektiert. Durch die Totaloxidation per dTOP-Assay ergaben sich erhöhte Gehalte in den Blättern und Lieschblättern, die auf die Freisetzung von PFCAs aus der organischen Matrix zurückgeführt werden können.

Im Fall der Stängel, der Spindeln und der Körner ist beim Vergleich beider Analytikmethoden anzumerken, dass das dTOP-Assay mit einem höheren LOQ von 5 µg/kg einhergeht, was den LOQ der Targetmethode um den Faktor 10 übersteigt. Hierdurch ist eine Detektion mehrerer PFCAs nach durchgeführter Totaloxidation nicht möglich, obwohl sie per Targetanalytik erfasst wurden. Im Vergleich zur 6:2 diPAP-Variante waren die PFAS-Gehalte in allen Pflanzenteilen erniedrigt.

Während des Versuchszeitraums wurden 0,6% der ursprünglich applizierten Stoffmenge des 8:2 diPAPs in die oberirdischen Pflanzenteile des Mais aufgenommen (Abb. 38). Bei Betrachtung der Zusammensetzung der im oberirdischen Teil der Maispflanze per Targetmethode quantifizierten PFAS-Stoffmenge wird die hohe Aufnahme in die Blätter deutlich. In diesem Kompartiment konnten nach der Ernte 71% der aufgenommenen Stoffmenge detektiert werden, während 25% in den Stängeln vorlagen. In den Lieschblättern (2,5%), Spindeln (0,2%) und Körnern (0,9%) lagen nur geringe Anteile vor.

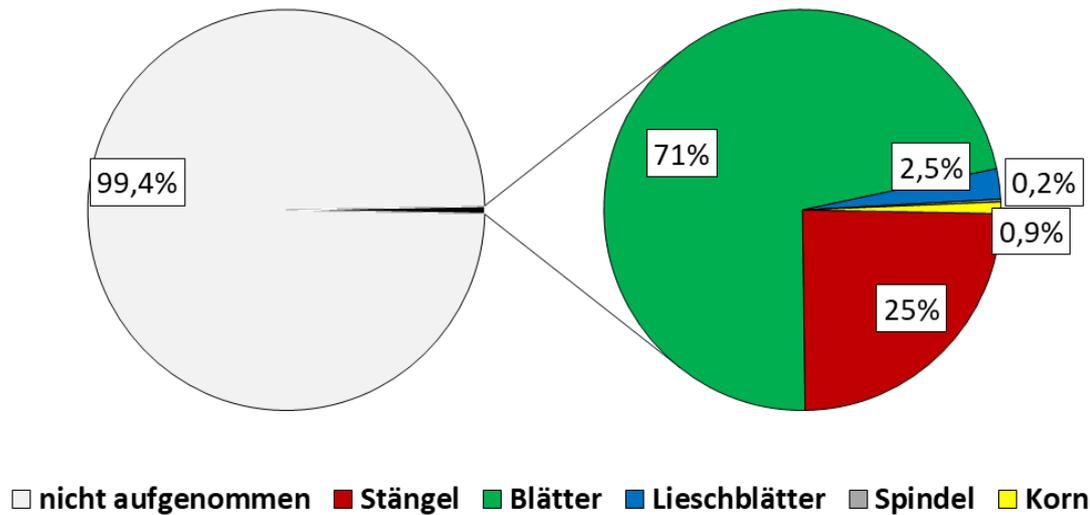


Abb. 38: Relative Verteilung der molaren PFAS-Gehalte in den oberirdischen Pflanzenteilen der Maispflanzen, die auf Boden mit 8:2 diPAP-Applikation unter kontrollierten Bedingungen gewachsen sind. Die als „nicht aufgenommen“ bezeichnete Stoffmenge ergibt sich aus der Differenz aus applizierter Stoffmenge und der in den oberirdischen Pflanzenteilen detektierten Stoffmenge.

Im Vergleich zur Versuchsvariante mit einer 6:2 diPAP-Applikation auf den Boden lagen die Anteile der Stoffaufnahmen in die Lieschblätter, Spindeln und Körner erniedrigt, während der Anteil in den Blättern anstieg. Eine mögliche Erklärung für diese Tatsache liegt in den absoluten PFCA-Aufnahmen durch die Pflanze. So lag der PFCA-Gesamtgehalt in den oberirdischen Kompartimenten der 6:2 diPAP-Variante mit 540 nmol gegenüber jenem der 8:2 diPAP-Variante mit 160 nmol erhöht, was bereits beim Vergleich der Gehalte (vgl. Abb. 35 und Abb. 37) ersichtlich wurde.

6.4.5 Feldboden aus Hügelsheim

Im Bodensystem der Versuchsvariante mit Einsatz eines PFAS-belasteten Feldbodens aus Hügelsheim (Baden-Württemberg) konnten nach der Ernte der Maispflanzen diverse PFAS per Targetanalytik detektiert werden (Abb. 39).

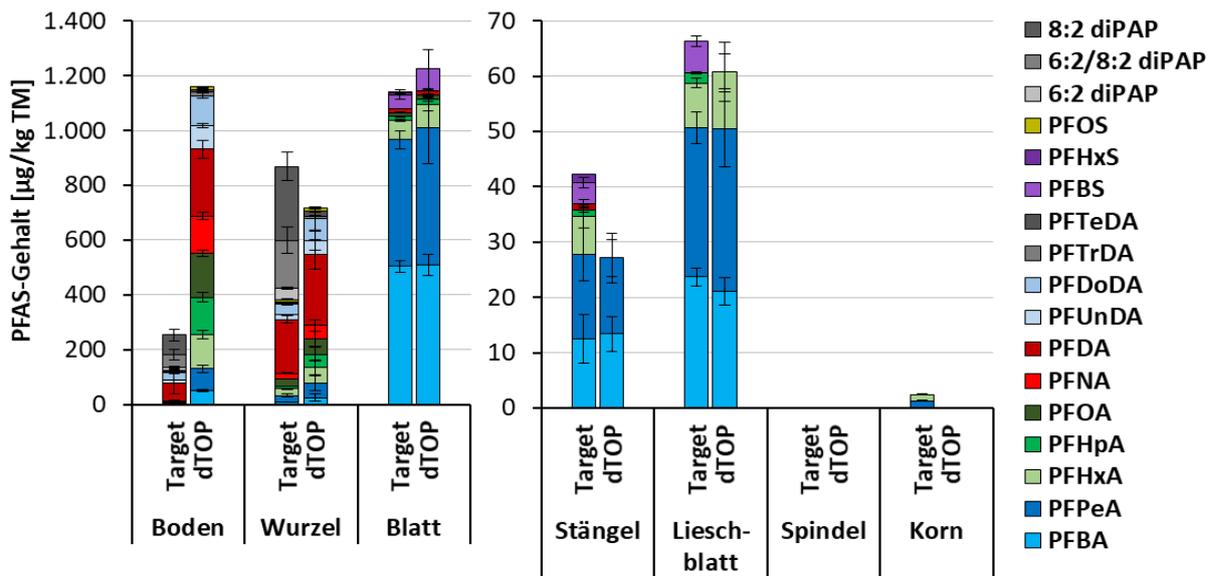


Abb. 39: PFAS-Gehalte in allen untersuchten Kompartimenten des Boden-Pflanze-Systems im Aufwuchsversuch nach Versuchsende. Dargestellt sind die analytischen Ergebnisse der Versuchsvariante mit dem PFAS-belasteten Feldboden aus Hügelsheim. Targetanalytik (je 15 Replikate) und Summenparameterbestimmung (dTOP-Assay, je 10 Replikate) mit Angabe der Standardabweichung. Zu beachten sind die unterschiedlichen Achsenskalierungen.

Neben PFCAs der Kettenlängen C_4 bis C_{14} wurden auch PFHxS, PFOS sowie drei diPAPs (6:2 diPAP, 6:2/8:2 diPAP und 8:2 diPAP) oberhalb des LOQs bestimmt. Unter den PFAAs wiesen die drei langkettigen Vertreter PFDA ($64 \mu\text{g/kg TM}$), Perfluorundecansäure (PFUnDA, C_{11} , $13 \mu\text{g/kg TM}$) und Perfluordodecansäure (PFDoDA, C_{12} , $25 \mu\text{g/kg TM}$) die höchsten Gehalte im Boden auf, daneben lagen bedeutende Gehalte von 6:2 diPAP ($11 \mu\text{g/kg TM}$), 6:2/8:2 diPAP ($46 \mu\text{g/kg TM}$) und 8:2 diPAP ($71 \mu\text{g/kg TM}$) vor. Alle weiteren PFAAs wurden in Gehalten von unter $5 \mu\text{g/kg TM}$ quantifiziert. Nach durchgeführter Totaloxidation mittels dTOP-Assay war ein Anstieg des Gesamtgehaltes von $250 \mu\text{g/kg TM}$ auf $1.200 \mu\text{g/kg TM}$ zu beobachten. Diese Erhöhung um den Faktor 5 lässt auf ein großes Reservoir per

Targetmethode nicht detektierbarer Präkursoren im Boden schließen, die erst durch die Umwandlung in PFCAs messbar werden. Bei der Oxidation stiegen die Gehalte aller PFCAs an, einschließlich der sehr langkettigen PFCAs (PFDA bis PFTeDA). Diese Substanzen konnten sich aufgrund ihrer Kettenlänge nicht aus den drei quantifizierten diPAPs gebildet haben, weshalb weitere Präkursoren mit längeren perfluorierten Alkylketten im Boden vorkommen mussten. Aufgrund der großen Zahl an PFCA-Vorläuferverbindungen sowie der in der Regel fehlenden analytischen Standards war ein Nachweis einzelner Verbindungen an dieser Stelle nicht möglich.

Auch in der Wurzel wurden alle untersuchten PFCAs (C₄ bis C₁₄) nachgewiesen, zusätzlich PFOS und drei diPAPs. Von allen PFAS machten – genau wie im Boden – PFDA (200 µg/kg TM), 6:2/8:2 diPAP (270 µg/kg TM) und 8:2 diPAP (180 µg/kg TM) die größten Anteile am Gesamtgehalt von 870 mg/kg TM aus. Im Gegensatz zum Boden kam es durch die Totaloxidation der Matrix nicht zu einer Erhöhung des Gesamtgehaltes. Dies kann damit erklärt werden, dass Präkursoren nicht oder kaum in die Wurzel aufgenommen wurden. Gehaltserhöhungen einzelner PFCAs während der Oxidation – etwa von PFNA oder PFDA – können möglicherweise durch oberflächliche Verunreinigungen mit Bodenpartikeln oder einer Freisetzung an organische Matrix gebundene PFCAs erklärt werden.

Das Kompartiment mit der höchsten PFAS-Belastung waren die Blätter. Hier konnte ein Gesamt-PFAS-Gehalt von 1.100 µg/kg TM quantifiziert werden, der sich zu großen Teilen aus PFBA (510 µg/kg TM, 44%) und PFPeA (460 µg/kg TM, 41%) zusammensetzte. Durch Anwendung des dTOP-Assays kam es nicht zu einem Gehaltsanstieg. Die Gehalte in den Stängeln (42 µg/kg TM) und Lieschblättern (66 µg/kg TM) lagen demgegenüber niedriger, wurden aber erneut dominiert durch PFPeA und PFHxA. In beiden Matrices konnten nach durchgeführtem dTOP-Assay mehrere PFCAs aufgrund des höheren LOQs nicht mehr detektiert werden. Während in den Körnern nur geringe Gehalte knapp oberhalb des LOQs quantifiziert wurden, war ein PFAS-Nachweis in den Spindeln nicht möglich (< LOQ).

Im Gegensatz zu den Versuchsvarianten mit einer Applikation von 6:2 diPAP oder 8:2 diPAP konnte für den Versuch mit Feldboden aus Hügelsheim keine molare Bilanzierung durchgeführt werden, da die genaue Belastung des Bodens zu Versuchsbeginn nicht bekannt war. Daher wird in Abb. 40 ausschließlich die relative Verteilung der Stoffmenge in den oberirdischen Pflanzenkompartimenten dargestellt. Bei Betrachtung der Verteilung wird eine Anreicherung in den Blättern deutlich. Hier lagen nach der Ernte 85% der aufgenommenen Stoffmenge vor, während sich die restlichen 15% in absteigender Reihenfolge auf die Stängel (13%), die Lieschblätter (1,7%) und die Körner (0,4%) verteilten. Es wurde keine PFAS-Aufnahme in die Spindeln beobachtet.

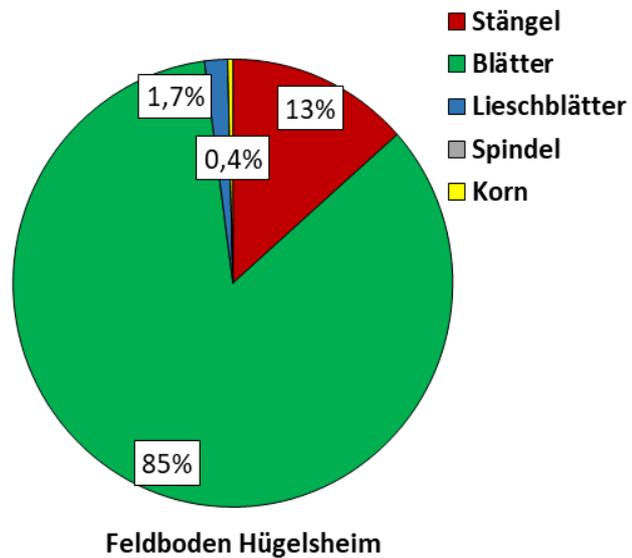


Abb. 40: Relative Verteilung der molaren PFAS-Gehalte in den oberirdischen Pflanzenteilen der Maispflanzen, die auf dem Feldboden aus Hügelsheim unter kontrollierten Bedingungen gewachsen sind.

6.4.6 Feldboden aus Steinbach

Im Versuchssystem, in dem PFAS-belasteter Feldboden aus Steinbach (Baden-Württemberg) als Boden des Aufwuchsversuches unter kontrollierten Bedingungen verwendet wurde, konnten nach der Ernte alle PFCAs der Kettenlängen C₄ bis C₁₄, die Sulfonsäuren PFBS, PFHxS und PFOS sowie 6:2 diPAP, 6:2/8:2 diPAP und 8:2 diPAP per Targetanalytik im Boden detektiert werden (Abb. 41).

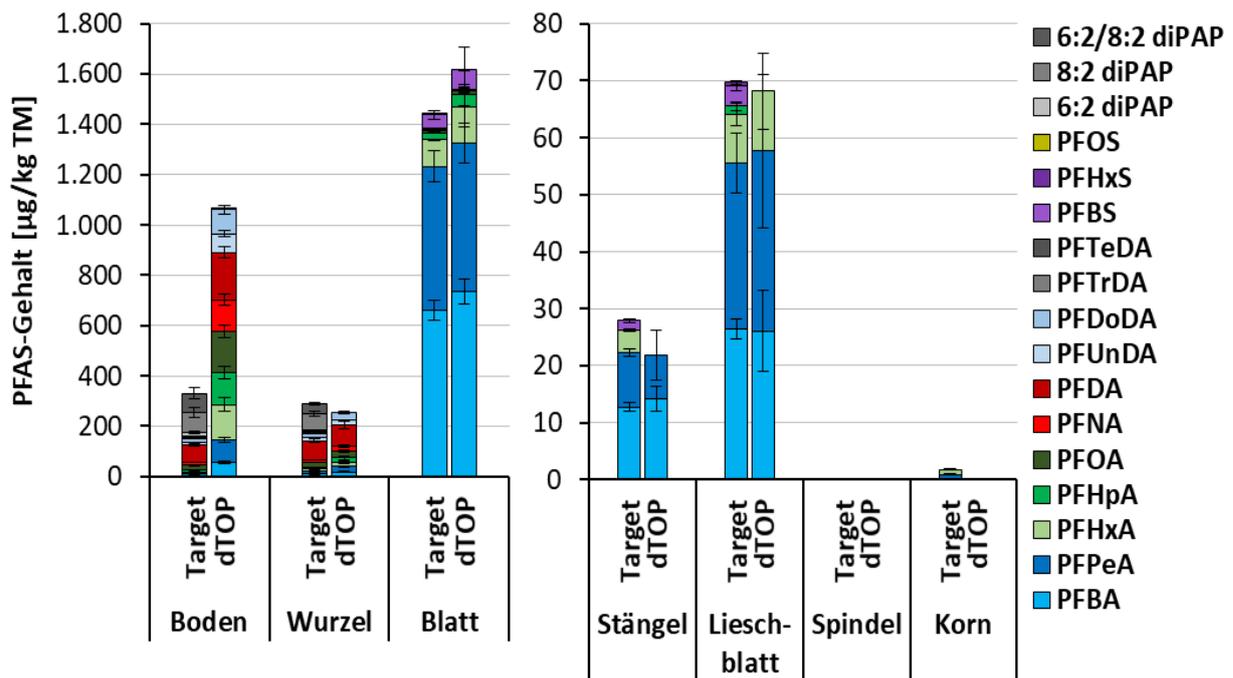


Abb. 41: PFAS-Gehalte in allen untersuchten Kompartimenten des Boden-Pflanze-Systems im Aufwuchsversuch nach Versuchsende. Dargestellt sind die analytischen Ergebnisse der Versuchsvariante mit dem PFAS-belasteten Feldboden aus Steinbach. Targetanalytik (je 15 Replikate) und Summenparameterbestimmung (dTOP-Assay, je 10 Replikate) mit Angabe der Standardabweichung. Zu beachten sind die unterschiedlichen Achsenskalierungen.

Wie im Feldboden aus Hügelsheim dominierten PFDA (70 µg/kg TM, 21%), 6:2/8:2 diPAP (78 µg/kg TM, 24%) und 8:2 diPAP (78 µg/kg TM, 24%) die PFAS-Belastung (gesamt: 330 µg/kg TM) im Steinbacher Feldboden nach Versuchsende. Alle weiteren detektierten PFAS wurden in Gehalten von maximal 20 µg/kg TM nachgewiesen. Die Anwesenheit größerer Mengen von Vorläufersubstanzen konnten mittels dTOP-Assay festgestellt werden. Durch die Oxidation erhöhte sich der Gesamt-PFAS-Gehalt in der Probe um den Faktor 3 auf 1.100 µg/kg TM. Die Bildung sehr langkettiger PFCAs (PFDA bis PFTeDA) legt das Vorliegen von Präkursoren mit Alkylketten, die diejenigen der per Targetmethode quantifizierten diPAPs hinsichtlich ihrer Länge übersteigen, nahe.

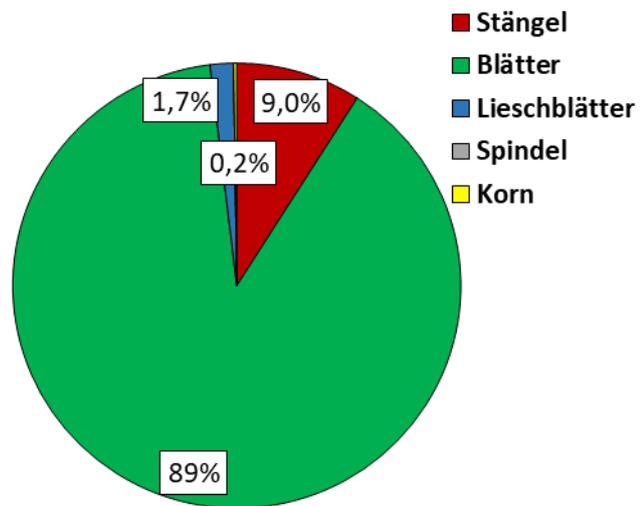
Wie im Boden stellten PFDA (76 µg/kg TM, 26%), 6:2/8:2 diPAP (40 µg/kg TM, 14%) und 8:2 diPAP (64 µg/kg TM, 22%) die größten Anteile an der Belastung in der Matrix Wurzel (gesamt: 290 µg/kg TM) dar. Zudem konnten alle bereits im Boden quantifizierten Substanzen

auch in der Wurzel in geringen Mengen ($< 20 \mu\text{g}/\text{kg TM}$) detektiert werden. Der Nachweis von diPAPs in der Wurzel als Folge einer Substanzaufnahme konnte aufgrund eventuell aufgetretener Anhaftungen an die Wurzeloberfläche nicht eindeutig bestätigt werden. Die nach dem dTOP-Assay etwa gleichbleibenden PFAS-Gehalte können damit erklärt werden, dass unbekannte oxidierbare Präkursoren nicht oder kaum aus dem Boden in die Wurzel aufgenommen worden sind.

In den Blättern konnte mit $1.400 \mu\text{g}/\text{kg TM}$ der höchste PFAS-Gehalt unter allen untersuchten Kompartimenten festgestellt werden. Dieser Gehalt setzte sich vorwiegend aus PFBA ($660 \mu\text{g}/\text{kg TM}$, 46%) und PFPeA ($570 \mu\text{g}/\text{kg TM}$, 40%) zusammen, während die PFCAs PFHxA ($110 \mu\text{g}/\text{kg TM}$, 7,2%) bis PFDA ($4,1 \mu\text{g}/\text{kg TM}$, 0,3%) in abnehmenden Gehalten detektiert worden sind. Zusätzlich wurden PFBS ($55 \mu\text{g}/\text{kg TM}$, 3,8%) und PFHxS ($2,2 \mu\text{g}/\text{kg TM}$, 0,2%) nachgewiesen. DiPAPs wurden nicht in die Blätter aufgenommen ($< \text{LOQ}$). Nach durchgeführtem dTOP-Assay konnte ein minimaler Anstieg des Gesamtgehaltes in den Blättern von $1.440 \mu\text{g}/\text{kg TM}$ auf $1.620 \mu\text{g}/\text{kg TM}$ bei gleichbleibender relativer Zusammensetzung der detektierten PFAS beobachtet werden.

Die Gehalte in den Lieschblättern ($70 \mu\text{g}/\text{kg TM}$) und Stängeln ($28 \mu\text{g}/\text{kg TM}$) lagen gegenüber den Blättern stark erniedrigt. Zudem wurden nur die kurzkettigen PFCAs (PFBA, PFPeA und PFHxA) sowie PFBS und PFHxS nachgewiesen. Eine Aufnahme längerkettiger PFCAs (ab PFHpA) wurde nicht detektiert. In den Körnern wurden Spuren ($< 1 \mu\text{g}/\text{kg TM}$) von PFPeA und PFHxA detektiert, während in den Spindeln kein Nachweis oberhalb des LOQs möglich war.

Wie auch in der Versuchsvariante mit Feldboden aus Hügelsheim wurde auch für die Variante mit Feldboden aus Steinbach keine molare Bilanzierung durchgeführt. Daher ist in Abb. 42 die relative Verteilung der Stoffmenge in den oberirdischen Kompartimenten des Mais dargestellt. Unter Einbezug der Massen der einzelnen Kompartimente zeigt sich, dass sich 89% der aufgenommenen Stoffmenge in den Blättern befand und nur 11% in den restlichen vier Pflanzenteilen. In den Stängeln konnten 9,0% der aufgenommenen Stoffmenge detektiert werden, in den



Feldboden Steinbach

Abb. 42: Relative Verteilung der molaren PFAS-Gehalte in den oberirdischen Pflanzenteilen der Maispflanzen, die auf dem Feldboden aus Steinbach unter kontrollierten Bedingungen gewachsen sind.

Lieschblättern 1,7% und in den Körnern 0,2%. Es erfolgte keine PFAS-Aufnahme in die Spindeln. Diese Verteilung in der auf Steinbacher Feldboden gewachsenen Pflanze unterscheidet sich kaum von den Werten der Hügelsheim-Variante.

6.5 Aufwuchsversuch im Freiland

Im Aufwuchsversuch unter Feldbedingungen wurden zwei verschiedene Feldböden aus dem Schadensfall Rastatt/Baden-Baden (Baden-Württemberg) vor Ort mit Mais bepflanzt und sowohl der Boden in zwei Tiefen als auch die pflanzlichen Kompartimente nach der Ernte auf ihre PFAS-Gehalte hin untersucht. Die Pflanzung des Mais geschah in zwei aufeinander folgenden Jahren (Erntejahre 2019 und 2020). Die Bestimmung der Gehalte fand sowohl mittels Targetanalytik als auch mittels dTOP-Assay statt.

6.5.1 Feldboden aus Hügelsheim

In der Versuchsvariante mit Feldboden aus Hügelsheim konnten nach der Maisernte 2019 verschiedene PFCAs, diPAPs sowie PFOS in den untersuchten Kompartimenten der vier Versuchspflanzen nachgewiesen werden. In Abb. 43 sind die analytischen Ergebnisse der Targetmethode für alle vier Replikate separat dargestellt. Für die Spindelprobe von Replikat B konnte keine PFAS-Quantifizierung vorgenommen werden, da die Probe beim Versand zerstört wurde.

Es zeigte sich, dass sich die PFAS-Gehalte innerhalb der vier Replikate stark voneinander unterschieden. So wies Replikat B im Boden (0 – 30 cm) eine Gesamtbelastung von 460 µg/kg TM auf, während diese Werte für die Replikate C und D weniger als halb so hoch lagen (je 190 µg/kg TM). Die relative Verteilung der verschiedenen PFAS untereinander war jedoch in allen Bodenproben ähnlich mit einem hohen diPAP- und PFDA-Anteil nebst geringeren Gehalten weiterer PFCAs sowie PFOS. Dieses Muster war auch für die tieferliegende Bodenschicht (30 – 60 cm) erkennbar mit durchgehend geringeren Gehalten im Vergleich zum Oberboden. In den pflanzlichen Kompartimenten konnten mit Ausnahme der Blätter keine oder vergleichsweise geringe PFAS-Gehalte bestimmt werden. Wie auch im Boden wurde in den Blättern von Replikat B die höchsten PFAS-Gehalte nachgewiesen mit einem Gesamtgehalt von über 2.000 µg/kg TM. Hierbei bildeten die kurzkettigen PFCAs PFBA und PFPeA den größten Anteil. Für die Replikate C und D ergaben sich auch für dieses Kompartiment deutlich geringere Gehalte (670 – 710 µg/kg TM) als für Replikat B.

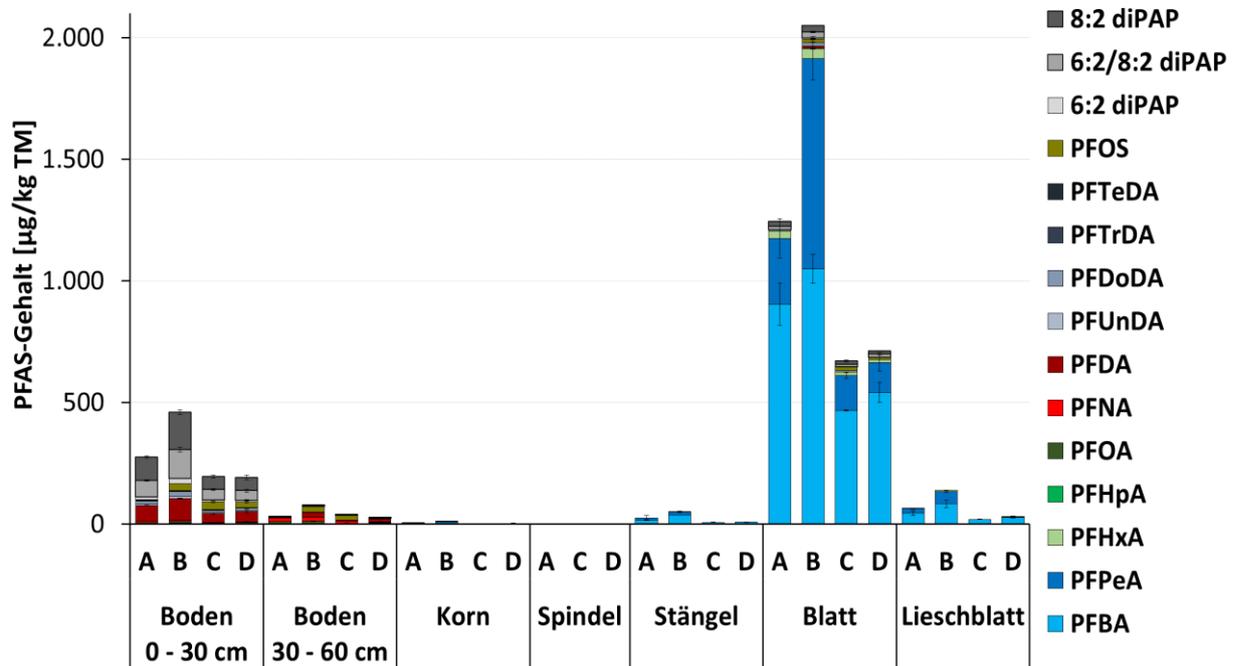


Abb. 43: PFAS-Gehalte in allen untersuchten Kompartimenten des Boden-Pflanze-Systems im Feldversuch der Variante Hügelsheim nach der Ernte (Erntejahr 2019). Individuelle Darstellung der vier experimentellen Replikate. Analytische Gehaltsbestimmung per Targetmethode (je Triplikat). Darstellung von Mittelwert und Standardabweichung.

Beim Vergleich der vier Kompartimente, in denen bedeutende PFAS-Gehalte quantifiziert werden konnten (Oberboden, Unterboden, Blatt und Lieschblatt), fällt das sich wiederholende Konzentrationsmuster auf. Replik B wies stets die höchsten Gesamtgehalte auf, gefolgt von Replik A und schlussendlich den Replikaten C und D auf etwa gleichem Gehaltslevel. Hieraus kann eine direkte Abhängigkeit der PFAS-Aufnahme in die Pflanze von der im Boden vorkommenden PFAS-Belastung abgeleitet werden. Die unterschiedlichen PFAS-Gehalte in den vier Replikaten des Ober- und Unterbodens können auf eine hohe Heterogenität der PFAS-Belastung innerhalb der Versuchspartizelle zurückgeführt werden.

Trotz der beobachteten Unterschiede der jeweils vier Replikate eines Versuchskompartiments sollen im Folgenden die arithmetisch gemittelten PFAS-Gehalte aller untersuchter Proben dargestellt und diskutiert werden. Hierdurch wird an Übersichtlichkeit gewonnen, die insbesondere beim Methodenvergleich (Targetmethode gegenüber dTOP-Assay) sinnvoll ist.

Entsprechend sind in Abb. 44 die analytischen Ergebnisse der Targetanalytik und der Summenparameterbestimmung aller Matrices innerhalb der Versuchsvariante Hügelsheim des Erntejahres 2019 dargestellt.

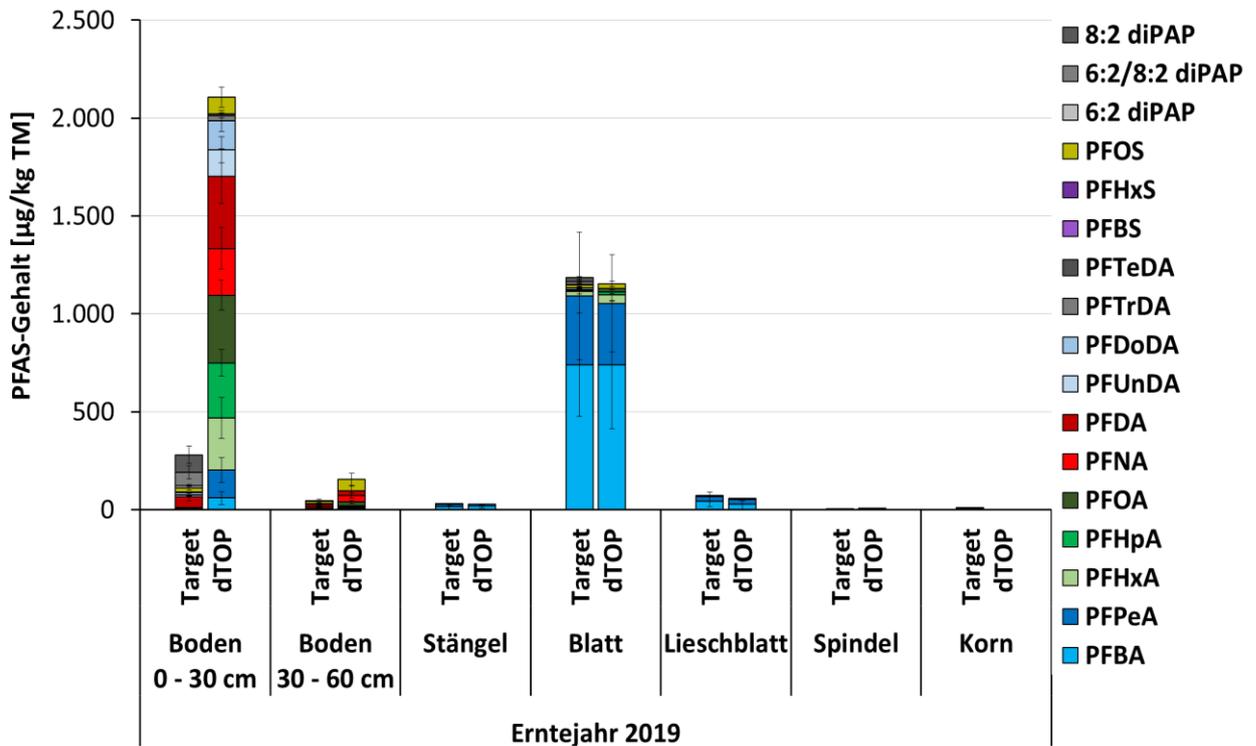


Abb. 44: PFAS-Gehalte in allen untersuchten Kompartimenten des Boden-Pflanze-Systems im Feldversuch der Variante Hügelsheim nach der Ernte (Erntejahr 2019). Targetmethode (je 12 Replikate) und Summenparameterbestimmung (dTOP-Assay, je vier Replikate). Darstellung von Mittelwert und Standardabweichung

Die per Targetmethode quantifizierten PFAS im Boden (0 – 30 cm) setzten sich vorwiegend aus den langkettigen PFCAs mit Kettenlängen von C₈ bis C₁₂ und den drei untersuchten diPAPs (6:2 diPAP, 6:2/8:2 diPAP und 8:2 diPAP) zusammen. Die höchsten Gehalte entfielen hierbei auf PFDA (58 µg/kg TM) und 8:2 diPAP (89 µg/kg TM). Die PFCAs mit den Kettenlängen C₄ bis C₉ sowie C₁₃ und C₁₄ konnten ebenfalls in allen Bodenproben (0 – 30 cm) nachgewiesen werden, allerdings lediglich in Gehalten von unter 5 µg/kg TM. Außer PFOS (22 µg/kg TM) wurden keine PFASs detektiert. Auch alle sonstigen PFAS-Gruppen, für die eine Validierung erfolgte (FTSs, FOSAs und etherbasierte PFAS; vgl. Tab. 7) wurden im Oberboden nicht nachgewiesen, ebenso wenig in den anderen untersuchten Matrices. Insgesamt lagen die per

Targetmethode quantifizierten PFAS-Gehalte im Hügelsheimer Feldboden (0 – 30 cm) im Erntejahr 2019 bei 280 µg/kg TM.

Im Vergleich zum Oberboden waren die PFAS-Gehalte im Unterboden (30 – 60 cm) deutlich erniedrigt. So lag der Gesamt-PFAS-Gehalt bei lediglich 45 µg/kg TM. Auch die Zusammensetzung der PFAS war vom Oberboden verschieden. So stellten PFOA (5,6 µg/kg TM), PFNA (10 µg/kg TM) und PFDA (10 µg/kg TM) einen großen Anteil der PFAS im Unterboden dar, während PFCAs mit Kettenlängen von C₄ bis C₇ und von C₁₁ bis C₁₄ entweder in Gehalten knapp oberhalb des LOQs (0,5 – 1,2 µg/kg TM) oder gar nicht (< LOQ) quantifiziert werden konnten. Der Gehalt an PFOS im Unterboden lag bei 11 µg/kg TM, der Gehalt aller drei quantifizierten diPAPs knapp oberhalb des LOQs.

Im Maiskorn und der Spindel wurden geringe Mengen PFBA nachgewiesen (1,7– 3,1 µg/kg TM), während der Nachweis von PFPeA (4,4 µg/kg TM) und PFHxA (1,6 µg/kg TM) nur im Korn oberhalb des LOQs erfolgte. PFCAs mit längeren Ketten, PFSAs oder PAPs wurden hier nicht nachgewiesen. Eine ähnliche PFAS-Verteilung ergab sich für die Stängel und die Lieschblätter, in denen ebenfalls PFBA als Hauptkomponente und vereinzelt PFPeA und PFHxA quantifiziert werden konnten. Der PFBA-Gehalt lag gegenüber dem Korn und der Spindel jeweils höher (Stängel: 16 µg/kg TM, Lieschblatt: 43 µg/kg TM).

Die höchsten PFAS-Gehalte im untersuchten System konnten in den Blättern nachgewiesen werden. Hier stellten PFBA (740 µg/kg TM) und PFPeA (350 µg/kg TM) den Hauptanteil der gesamten PFAS-Belastung dar, daneben lagen geringere Gehalte von PFHxA, 6:2/8:2 diPAP und 8:2 diPAP mit jeweils weniger als 25 µg/kg TM vor. Andere PFAS konnten in geringeren Gehalten nur in einzelnen Replikaten quantifiziert werden.

Beim Vergleich der Ergebnisse des dTOP-Assays mit den Ergebnissen der Targetanalytik fällt auf, dass sich insbesondere die PFAS-Gehalte im Boden stark unterscheiden. Wurden im Oberboden (0 – 30 cm) per Targetmethode noch Gesamt-PFAS-Gehalte von 280 µg/kg TM bestimmt, lagen diese nach der Oxidation der Proben bereits bei 2.100 µg/kg TM. Dies entspricht mehr als einer Versiebenfachung des Ursprungsgehaltes. Zudem ist aus der obigen Abbildung ersichtlich, dass nach der Oxidation neben den bereits per Targetmethode nachgewiesenen Gehalten von langkettigen PFCAs (insbesondere PFDA) auch höhere Mengen

von kurzkettigen PFCAs (C₄ bis C₉), sehr langkettigen PFCAs (C₁₁ bis C₁₄) sowie PFOS vorlagen. Dies kann einerseits auf die Bildung von PFCAs aus Präkursoren während des dTOP-Assays zurückgeführt werden, andererseits kann auch die vollständige Oxidation des organischen Materials in der Probematrix zu einer Freisetzung von PFCAs führen, die zuvor fest an den organischen Anteil des Bodens gebunden waren.

Der Nachweis von diPAPs war nach der Durchführung des dTOP-Assays aufgrund deren Oxidierbarkeit nicht möglich. Die bestimmten PFCA-Gehalte nach dem dTOP-Assay ließen sich nicht allein auf den oxidativen Abbau der vorliegenden diPAPs zurückführen, hierfür war ihr ursprünglicher Gehalt im Boden zu gering. Zudem war eine oxidative Bildung von langkettigen PFCAs (> C₉) aus den drei nachgewiesenen diPAPs nicht möglich. Es mussten folglich weitere Präkursoren im Boden vorliegen, die mittels der durchgeführten Targetmethode nicht erfasst werden konnten.

Auch im Unterboden (30 – 60 cm) nahmen die Gehalte aller nachgewiesenen PFAS durch die Oxidation zu. Die Summe der PFCAs und PFSA lag nach dem dTOP-Assay bei 160 µg/kg TM, was einer Erhöhung um den Faktor 3,5 im Vergleich mit der Targetanalytik entspricht. Die PFCAs mit Kettenlängen von C₄ bis C₇ sowie von C₁₁ bis C₁₄ wurden im Gegensatz zur Targetanalytik nur in wenigen einzelnen Replikaten nachgewiesen, was durch den höheren LOQ des dTOP-Assays (5 µg/kg TM) im Vergleich zur Targetmethode (0,5 µg/kg TM) erklärt werden kann.

Im Gegensatz zur Untersuchung der Böden konnten in den einzelnen Pflanzenteilen keine erheblichen Unterschiede vor und nach der Oxidation hinsichtlich der PFAS-Gehalte festgestellt werden. Dies lässt darauf schließen, dass die Maispflanze keine oder kaum Präkursoren aufnimmt. Auch in den pflanzlichen Kompartimenten konnten niedrige PFAS-Gehalte von unter 5 µg/kg TM nicht quantifiziert werden.

Im zweiten Erntejahr 2020 unterschieden sich die PFAS-Gehalte in den einzelnen untersuchten Kompartimenten stark von denen im ersten Erntejahr 2019 (Abb. 45).

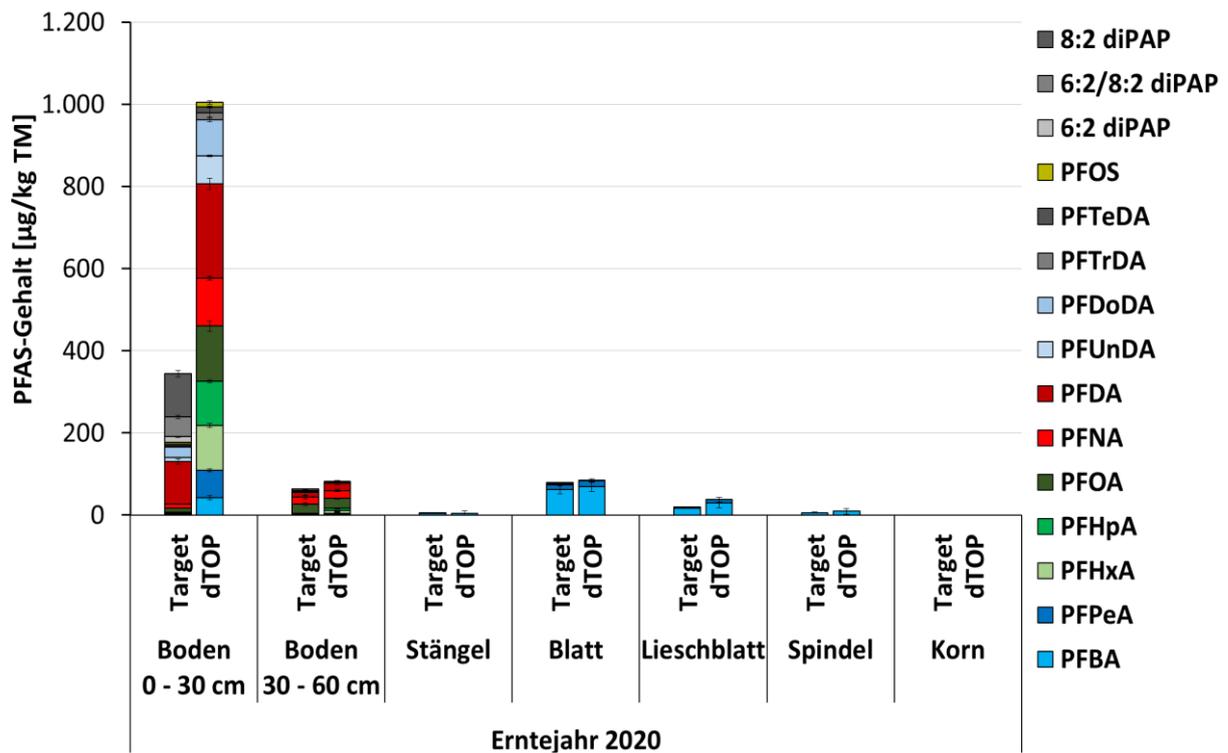


Abb. 45: PFAS-Gehalte in allen untersuchten Kompartimenten des Boden-Pflanze-Systems im Feldversuch der Variante Hügelsheim nach der Ernte (Erntejahr 2020). Targetmethode (je 12 Replikate) und Summenparameterbestimmung (dTOP-Assay, je vier Replikate). Darstellung von Mittelwert und Standardabweichung.

Während sich die per Targetmethode bestimmten Gehalte und die relative Zusammensetzung der PFAS im Ober- und Unterboden des Feldbodens Hügelsheim im Erntejahr 2020 kaum von den bestimmten Gehalten 2019 unterschieden, waren in den verschiedenen pflanzlichen Matrices mehrere Unterschiede erkennbar. Waren die detektierten PFAS-Gehalte in den Blättern 2019 noch die höchsten im gesamten System (1.200 µg/kg TM), so lagen sie 2020 deutlich niedriger bei lediglich 69 µg/kg TM. Somit lagen sie deutlich unter den detektierten Gehalten im Oberboden (340 µg/kg TM) und etwa gleichauf mit jenen im Unterboden (63 µg/kg TM). Die PFAS-Zusammensetzung in den Blättern blieb derweil unverändert; PFBA stellte den größten Anteil an der Gesamt-PFAS-Menge, zusätzlich wurden geringe Gehalte von PFPeA detektiert. Auch die Gehalte in den Lieschblättern (20 µg/kg TM) lagen gegenüber jenen aus dem Erntejahr 2019 (71 µg/kg TM) deutlich niedriger. In den Spindeln und Stängeln der Pflanze konnten geringe Gehalte von PFBA quantifiziert werden (Spindel: 6,3 µg/kg TM;

Stängel: 3,8 µg/kg TM). Nur in einem Replikat (Replikat D) konnten geringe Gehalte von PFPeA (1,8 µg/kg TM) nachgewiesen werden, andere PFAS lagen in diesen Kompartimenten nicht in quantifizierbarer Menge vor. Im untersuchten Korn wurden keine PFAS detektiert.

Nach der Totaloxidation durch das dTOP-Assay konnte, wie bereits für das Erntejahr 2019 beschrieben, eine Erhöhung der PFAS-Gehalte im untersuchten Feldboden festgestellt werden, während die PFAS-Gehalte in den Pflanzenteilen im Vergleich zur Targetanalytik nicht anstiegen. Im Oberboden stiegen die Gesamt-PFAS-Gehalte im zweiten Erntejahr von 344 µg/kg TM (Target) auf 1.000 µg/kg TM (dTOP-Assay) an, was einer Erhöhung um den Faktor 2,9 entspricht. Im Unterboden erfolgte analog eine Erhöhung der Gehalte durch die Totaloxidation von 63 µg/kg TM auf 84 µg/kg TM (Faktor 1,3). Ein direkter Vergleich mit den Faktoren der Gehaltsveränderung des ersten Erntejahres ist nicht möglich, da die Pflanzungen auf unterschiedlichen Parzellen des Versuchsfeldes durchgeführt wurden und es somit aufgrund der Heterogenität der PFAS-Belastung im Feldboden keine einheitlichen Versuchsbedingungen gab.

6.5.2 Feldboden aus Steinbach

Im Steinbacher Feldboden konnten im ersten Erntejahr 2019, wie auch im Feldboden in Hügelsheim, hauptsächlich langkettige PFCAs (C₈ bis C₁₂) sowie diPAPs (6:2 diPAP, 6:2/8:2 diPAP und 8:2 diPAP) im Oberboden (0 – 30 cm) nachgewiesen werden (Abb. 46). Die relative Zusammensetzung der PFAS entsprach hierbei jener im Hügelsheimer Feldboden, allerdings lagen die per Targetanalytik bestimmten Gehalte etwas höher (500 µg/kg TM). Alle im Unterboden (30 – 60 cm) und den pflanzlichen Kompartimenten Stängel und Lieschblatt detektierten PFAS unterschieden sich kaum von den Ergebnissen des Versuchs mit dem Hügelsheimer Feldboden. Lediglich die in den Blättern detektierten PFAS-Gehalte, hauptsächlich PFBA (1.000 µg/kg TM) und PFPeA (610 µg/kg TM), lagen gegenüber dem anderen Versuchsboden erhöht. Das Korn und die Spindel waren erneut PFAS-frei.

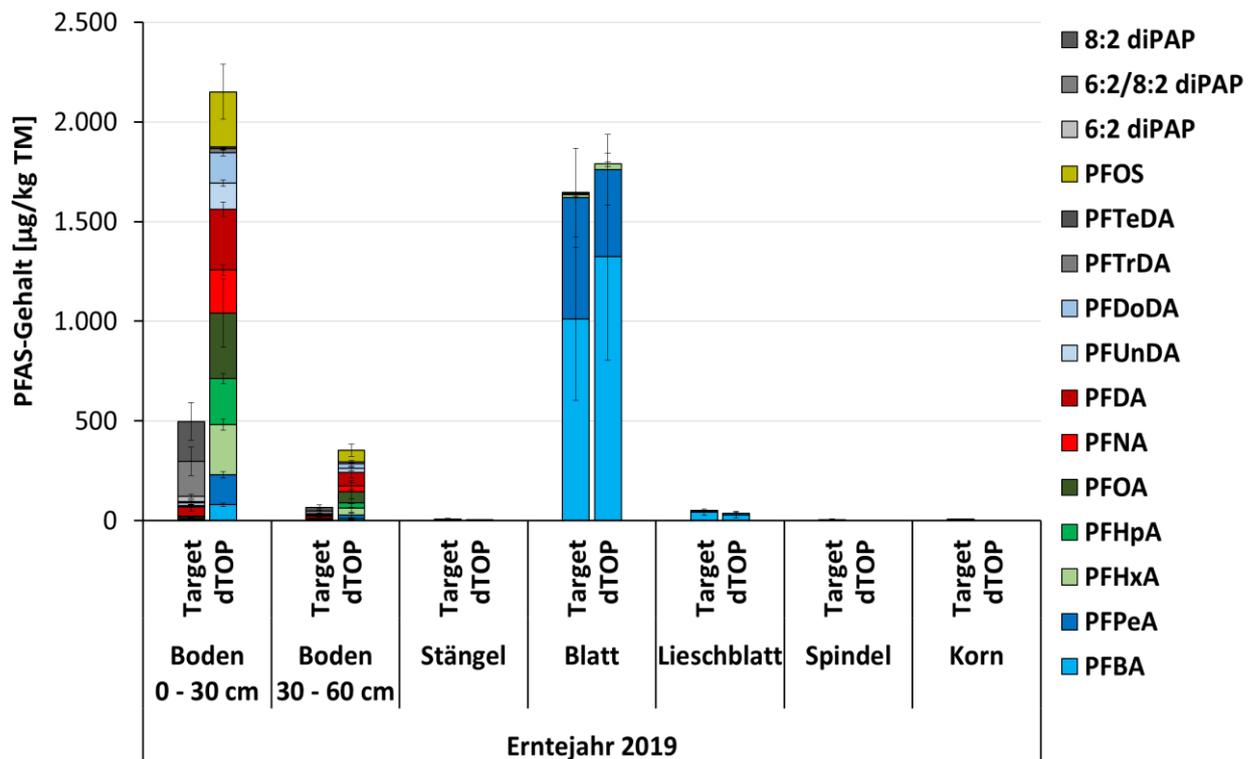


Abb. 46: PFAS-Gehalte in allen untersuchten Kompartimenten des Boden-Pflanze-Systems im Feldversuch der Variante Steinbach nach der Ernte (Erntejahr 2019). Targetmethode (je 12 Replikate) und Summenparameterbestimmung (dTOP-Assay, je vier Replikate). Darstellung von Mittelwert und Standardabweichung.

Nach der Durchführung des dTOP-Assays waren auch im Falle des Steinbacher Versuchsbodens die PFAS-Gehalte im Boden durch die Oxidation stark angestiegen (Oberboden: Faktor 4, Unterboden: Faktor 5). Es kam zur Bildung von PFCAs verschiedener Kettenlänge (C_4 bis C_{14}) aus im Boden vorliegenden Präkursoren. Wie auch schon im Hügelsheimer Feldboden konnten die per Targetanalytik detektierten diPAPs nicht allein für solch hohe Gehalte an Oxidationsprodukten verantwortlich sein, wodurch auf ein großes Depot an unbekanntem und mit der verwendeten Targetmethode nicht quantifizierbaren Vorläufersubstanzen geschlossen werden kann. Der fehlende Anstieg der PFAS-Gehalte in den pflanzlichen Kompartimenten deutet darauf hin, dass auch aus dem Steinbacher Feldboden keine Präkursoren während der Vegetationsperiode in die Maispflanze aufgenommen werden.

In den untersuchten Proben, die im Erntejahr 2020 in der Versuchsvariante auf Feldboden in Steinbach gewonnen wurden, konnten folgende PFAS-Gehalte detektiert werden (Abb. 47):

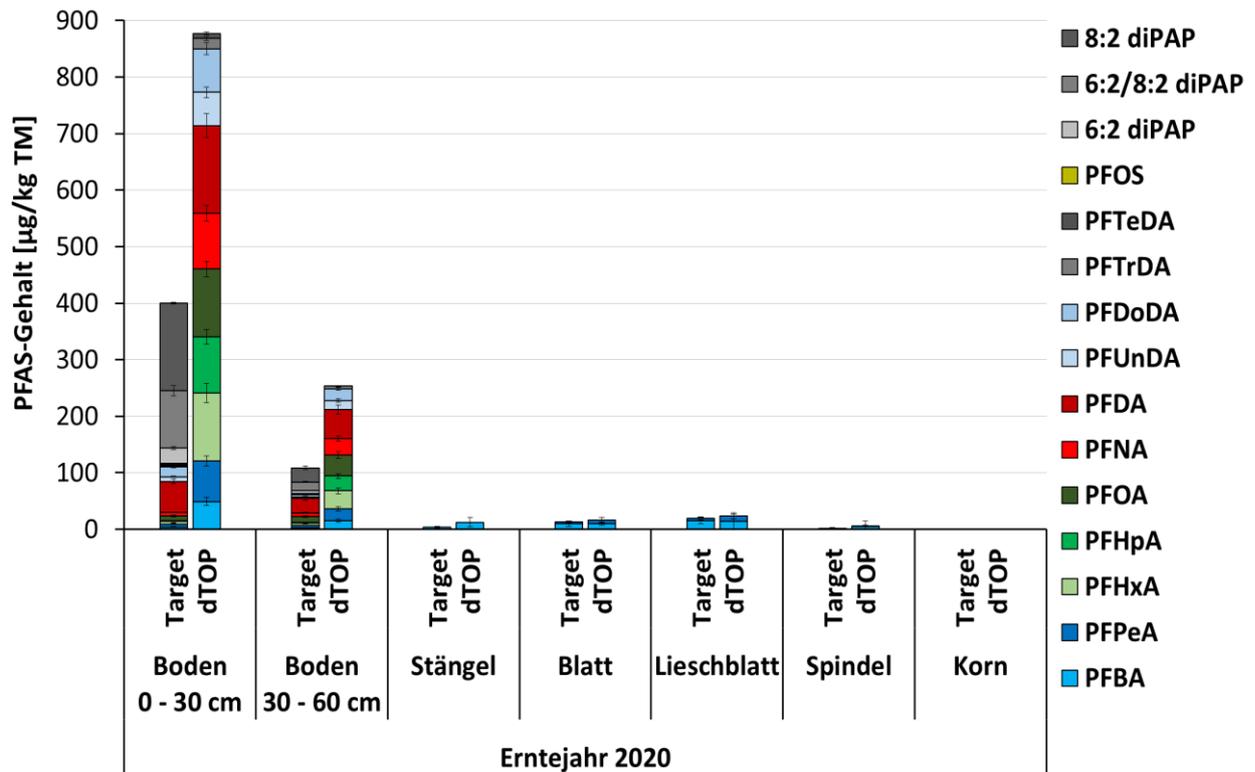


Abb. 47: PFAS-Gehalte in allen untersuchten Kompartimenten des Boden-Pflanze-Systems im Feldversuch der Variante Steinbach nach der Ernte (Erntejahr 2020). Targetmethode (je 12 Replikate) und Summenparameterbestimmung (dTOP-Assay, je vier Replikate). Darstellung von Mittelwert und Standardabweichung.

Erneut waren die Gehalte im Oberboden höher als im Unterboden und als dominante PFAS-Spezies wurden diPAPs und langkettige PFCAs nachgewiesen. Wie für die Maiskompartimente aus Hügelsheim bereits festgestellt wurde, lagen die PFAS-Gehalte in den pflanzlichen Kompartimenten deutlich unterhalb jener des Vorjahres. Hier wurden im Lieschblatt höhere Gehalte an PFCAs (vorwiegend PFBA und PFPeA) quantifiziert ($20 \mu\text{g}/\text{kg TM}$) als in den Blättern ($13 \mu\text{g}/\text{kg TM}$). Im Korn, der Spindel und dem Stängel der Pflanzen wurden Gehalte im Bereich von $< \text{LOQ}$ bis $3,8 \mu\text{g}/\text{kg TM}$ quantifiziert.

Nach der Oxidation mittels dTOP-Assay stiegen auch im Feldboden des Erntejahres 2020 die PFAS-Gehalte unter Abbau aller oxidierbarer Präkursoren zu PFCAs verschiedener Kettenlänge. Die Summe aller nach der Oxidation detektierten PFCAs im Oberboden lag bei 880 µg/kg TM. Im Gegensatz zum Feldboden aus Hügelsheim konnte kein PFOS nachgewiesen werden, lediglich PFCAs mit Kettenlängen zwischen C₄ und C₁₄. Durch die Oxidation kam es etwa zur Verdoppelung der Gesamt-PFAS-Gehalte im Oberboden, während für das Erntejahr 2019 noch eine Versiebenfachung berechnet wurde.

Auch im Unterboden (30 – 60 cm) lag der Faktor der Zunahme detektierbarer PFAS während der Oxidation bei etwa 2, hier lagen folglich PFCAs und Präkursoren im ähnlichen Verhältnis zueinander vor wie im Oberboden. Dies unterschied sich vom Versuchsjahr 2019, in dem das Verhältnis von per Targetmethode erfassbaren PFAS zu dem nach dem dTOP-Assay bestimmten Gesamt-PFAS-Gehalt im Oberboden bei 4, im Unterboden bei 5 lag. Somit schienen sich die PFAS-Gehalte im Feldboden aus den beiden Versuchsjahren nicht nur hinsichtlich ihrer absoluten PFAS-Belastung, sondern ebenfalls hinsichtlich ihrer PFAS-Zusammensetzung zu unterscheiden.

7 Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Umweltverhalten verschiedener per- und polyfluorierter Alkylsubstanzen, einschließlich der beiden Präkursoren 6:2 diPAP und 8:2 diPAP, in Hinblick auf die Wirkungspfade Boden – Sickerwasser und Boden – Maispflanze untersucht. Für die Betrachtung jedes Wirkungspfads wurde je ein Versuchsaufbau unter kontrollierten Bedingungen und ein Versuchsaufbau im Freiland gewählt. Im Folgenden sollen die verwendeten analytischen Methoden sowie die Ergebnisse aus allen vier Versuchen zunächst separat diskutiert werden, gefolgt von einer versuchsübergreifenden Diskussion und einem Ausblick auf künftige Forschungsansätze.

7.1 Analytische Methoden

Die in dieser Arbeit verwendete Targetmethode konnte als ausreichend effizient und stabil für die Extraktion von diversen PFAS bestätigt werden. Die Validierung erfolgte dabei in Anlehnung an die in der SANCO-Richtlinie SANCO/3029/99 [164] gesetzten Grenzen (vgl. Tab. 18). Dabei kamen für viele PFAS spezifische isotoopenmarkierte interne Standards zum Einsatz, über die eventuelle Matrixeffekte oder unvollständige Extraktionsraten ausgeglichen werden konnten. Für mehrere Präkursoren ohne individuellen internen Standard – beispielsweise *N*-Ethylperfluorooctansulfonamid (N-EtFOSA) oder *N*-Ethylperfluorooctansulfonamidoessigsäure (N-EtFOSAA) – konnte insbesondere bei Anwesenheit von komplexen Probenmatrices keine entsprechende Validierung erreicht werden. Da diese Substanzen in dieser Arbeit nicht von Relevanz waren, wurden die Verluste nicht weiterverfolgt. Es unterstreicht die Vorteile des Einsatzes spezifischer isotoopenmarkierter interner Standards für jeden zu untersuchenden Analyten.

Die in dieser Arbeit verwendete Targetmethode für Wasserproben wies einen LOQ von 0,5 µg/L auf. Dieser Wert wurde ohne eine vorherige Aufkonzentrierung der Probe erreicht, wodurch sowohl der zeitliche Aufwand für die Probenaufarbeitung als auch die Kosten für zusätzliche Laborartikel (etwa SPE-Kartuschen) minimiert wurden. Eine Aufkonzentrierung der Wasserproben aus den Lysimeter- und Bodensäulenversuchen war aufgrund der hohen Applikationsmengen beziehungsweise der hohen PFAS-Belastungen in den Feldeböden aus der

Schadensfallregion Rastatt/Baden-Baden nicht notwendig. Hier wurden ausreichend hohe PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser erreicht, um sie mit der verwendeten Methode quantifizieren zu können.

Im Falle niedrigerer PFAS-Konzentrationen in Wässern ist die Anwendung der verwendeten Methode ohne vorherigen Aufkonzentrierungsschritt nicht zielführend. So legt etwa EU-Richtlinie 2020/2184 (Richtlinie über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch) fest, dass eine Maximalkonzentration von 0,1 µg PFAS („Summe der PFAS“) pro Liter Trinkwasser nicht überschritten werden darf. Dabei wird die „Summe der PFAS“ als Summe der PFCAs und PFSAs der Kettenlängen C₄ bis C₁₃ definiert und umfasst folglich 20 Verbindungen. Zusätzlich existiert ein Grenzwert von 0,5 µg/L für „PFAS gesamt“, was als die Gesamtheit aller per- und polyfluorierter Alkylverbindungen definiert wird. Dieser Parameterwert tritt laut Richtlinie jedoch erst in Kraft, sobald entsprechende Leitlinien für die Analytik festgelegt worden sind. Eine Umsetzung der Richtlinie in nationales Recht hat in den Mitgliedsstaaten der Europäischen Union bis zum 12. Januar 2023 zu erfolgen, wobei für die notwendigen Maßnahmen zur Überwachung von PFAS eine Übergangsfrist bis zum 12. Januar 2026 gilt [165]. Bei Verwendung der in dieser Arbeit beschriebenen Targetmethode mit einem LOQ von 0,5 µg/L wäre eine Aussage zu Über- oder Unterschreitungen der definierten Grenzwerte nicht möglich, weshalb in diesem Fall analytischen Methoden mit Aufkonzentrierungsschritten eingesetzt werden müssten. Die Verwendung von WAX-SPE-Kartuschen wäre hierbei eine Option, da sich diese bereits im Zuge der Untersuchungen von festen Proben mittels dTOP-Assay als für die PFAS-Analytik geeignet erwiesen haben.

Auch das dTOP-Assay konnte in beiden in dieser Arbeit verwendeten Ausführungen – für Wasserproben und für feste Matrices – an die Matrices angepasst und validiert werden (vgl. Tab. 19). Durch die dabei ablaufende Totaloxidation der Probenmatrix sowie die Oxidation diverser Vorläuferverbindungen kann das dTOP-Assay als nützliches Instrument zur Abschätzung von PFAS-Belastungen über die per Targetmethode quantifizierbaren Substanzen hinaus angesehen werden. In dieser Arbeit wurden jedoch auch die Grenzen der Methode ersichtlich. Obwohl die Validierung des dTOP-Assays mit Bodenmatrix erfolgreich abgeschlossen werden konnte, war sowohl im Bodensäulenversuch als auch im Pflanzversuch mit PFAA-Applikationen insbesondere für die langkettigen PFAAs keine lückenlose

Bilanzierung möglich. Als eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung kann das irreversible Binden der Analyten an die Matrix angeführt werden. Dies wird im Allgemeinen als Bildung von nicht-extrahierbaren Rückständen (NER, *non-extractable residues*) bezeichnet [166,167]. Da bei der Totaloxidation jegliche organische Materie aufgeschlossen wird, legt dies die Bindung an anorganische Matrixbestandteile nahe.

Neben der unvollständigen Extraktion durch mögliche NER-Bildung stellen auch lückenhafte Umsatzquoten von Präkursoren in ihre entsprechenden stabilen Abbauprodukten bei der Oxidation eine Grenze der dTOP-Methode dar. In allen Teilprojekten dieser Arbeit konnte festgestellt werden, dass 6:2 diPAP und 8:2 diPAP, die per Targetmethode quantifiziert wurden, nicht zu einer molar äquivalenten Menge an PFCAs oxidiert werden konnten. Der molare Unterbefund wurde bereits von Houtz und Sedlak [151] sowie von Göckener *et al.* [158] beobachtet. Bei der Oxidation von 6:2 diPAP ohne Matrix wurden hier Transformationsraten von 61% bzw. 40,8% ermittelt, für 8:2 diPAP Raten von 72,5% bzw. 46,2%. Die prozentualen Werte beziehen sich hierbei auf die maximal mögliche molare PFCA-Bildung nach durchgeführter Totaloxidation (= 100%).

Eine Erklärung für die Minderbefunde ist in der Literatur nicht beschrieben. Ein denkbarer Erklärungsansatz wäre die Bildung von Oxidationsprodukten, die mit der verwendeten Methode nicht erfasst werden können. Hierzu könnten beispielsweise stabile ungesättigte PFCAs oder unvollständig oxidierte Verbindungen zählen, für die keine analytischen Standards zur Verfügung stehen. Hierdurch ist eine Quantifizierung nicht möglich. Ebenso ist die Bildung ultra-kurzkettiger PFCAs möglich, die sich durch ihre kurzen perfluorierten Alkylketten mit Kettenlängen $< C_4$ auszeichnen. Sie werden aufgrund ihrer schwachen Wechselwirkungen mit dem verwendeten LC-Säulenmaterial kaum retardiert und können somit nicht analysiert werden. Die Bildung der ultra-kurzkettigen PFCAs Trifluoressigsäure (TFA, C_2) und Perfluorpropansäure (PFPrA, C_3) konnte von Janda *et al.* [153] für die Oxidation von 6:2/8:2 diPAP nachgewiesen werden, war jedoch im Vergleich zu den längerkettigen Reaktionsprodukten minimal. Daher wurde von einer Untersuchung der Bildung ultra-kurzkettiger PFCAs in dieser Arbeit abgesehen. Die Bildung flüchtiger Verbindungen während der Oxidation, deren Nachweis mit den eingesetzten analytischen Methoden nicht möglich wäre, ist ebenfalls denkbar. Das Anlagern von Präkursoren oder Oxidationsprodukten an die

Gefäßwandungen während des Oxidationsprozesses wird hingegen als nicht wahrscheinlich eingeschätzt, da die Zugabe von internen Standards entsprechende Effekte abbilden würde.

Die beschriebenen Grenzen der Summenparametermethode legen nahe, dass das dTOP-Assay zwar als sinnvolles Instrument zur besseren Abschätzung von PFAS-Belastungen in verschiedenen Matrices angesehen werden kann, die unvollständigen Umsatzraten erlauben jedoch keine Aussagen über den exakten Präkursorgehalt in einer Probe. Zudem wird eine unbekannte Anzahl an PFAS durch das dTOP-Assay nicht erfasst, so beispielsweise nicht oxidierbare PFAS ohne eigenen analytischen Standard oder Präkursoren, die nicht zu PFCAs oder PFSAAs abgebaut werden. Auch können die neben den monomeren PFAS vorkommenden PFAS-Polymere nicht durch die verwendete Methode quantifiziert werden, da sie hochmolekular und beständig gegenüber thermischer, physikalischer oder chemischer Belastung sind [168]. Lediglich durch oxidative Prozesse abspaltbare Seitenketten von PFAS-Polymeren können durch das dTOP-Assay theoretisch erfasst werden [169]. So untersuchten Liagkouridis *et al.* [170] mit polymeren PFAS imprägnierte Textilien und konnten nachweisen, dass die Totaloxidation der Textilien zu einer Freisetzung von PFAAs verschiedener Kettenlängen führte. Die Durchführung von TF-Bestimmungen vor und nach dem dTOP-Assay ergaben jedoch bei zwei von drei untersuchten Textilien keine signifikante Minderung des Fluorgehaltes der Probe. Daher leiteten die Autoren eine unvollständige Freisetzung von Seitenketten aus den PFAS-Polymeren durch das dTOP-Assay ab. Die Anwendung des dTOP-Assays für die Quantifizierung von PFAS-Polymeren bedarf folglich weiterer Forschung.

Trotz verschiedener Analytikmethoden (Target- und Summenparametermethoden) zur Quantifizierung von PFAS ist eine sowohl qualitativ als auch quantitativ umfassende Betrachtung aufgrund der hohen Zahl an bekannten PFAS-Verbindungen schwierig umzusetzen. Für diverse bekannte Einzelsubstanzen sind weder analytische Standards noch isotopenmarkierte interne Standards verfügbar. Hierdurch wird eine Substanzidentifikation erschwert und eine Quantifizierung ist gar nicht oder nur semi-quantitativ möglich. Hinzu kommt potentiell eine unbestimmte Anzahl an unbekanntem Verbindungen, deren Strukturen der wissenschaftlichen Gemeinschaft noch nicht bekannt sind. Sie können zwar durch Summenparametermethoden – etwa eine Totalfluorbestimmung – erfasst, jedoch nicht strukturell identifiziert oder quantifiziert werden. Somit ist es ratsam, weiterhin neben

etablierten Targetmethoden auch das dTOP-Assay und/oder weitere Summenparameter (z.B. EOF oder AOF) durchzuführen, um ein vollständigeres Bild über PFAS-Kontaminationen von zu untersuchenden Proben zu erhalten.

7.2 Lysimeterversuch im Freiland

In einer Variante des Lysimeterversuchs, in der PFAS-freie Böden als Versuchskontrollen eingesetzt wurden, konnten keine PFAS im Sickerwasser der Lysimeter oberhalb des LOQs von 0,5 µg/L detektiert werden. Ein möglicher Substanzeintrag in das Versuchssystem ausgehend von externen Quellen – etwa über das Regenwasser oder Wind – kann folglich gegenüber den hohen Applikationsmengen im Lysimeterversuch als vernachlässigbar klein angenommen werden. Diese Einschätzung kann jedoch nicht auf natürliche Flächen übertragen werden, da hier bereits geringe Substanzdepositionen zu einer Erhöhung des PFAS-Gehalts im Boden und schließlich zu höheren PFAS-Konzentrationen im Grundwasser führen könnten. Unter Bezug auf EU-Richtlinie 2020/2184 könnten Grenzwerte für PFAS-Konzentrationen in Wässern überschritten werden, die nur mittels Analytikmethoden mit niedrigeren LOQs nachgewiesen werden könnten (vgl. Kapitel 7.1) [165].

Aus den im Laufe der zweijährigen Versuchsdauer gemessenen Sickerwasservolumina ist ersichtlich, dass im ersten Winter (2019/2020) weitaus mehr Wasser aufgefangen werden konnte als im Winter 2020/21 (vgl. Abb. 11). Dies entspricht den Erwartungen, da von der Wetterstation vor Ort im ersten Jahr höhere Niederschlagsmengen detektiert wurden als im Folgejahr (vgl. Abb. 48, Anhang). Die kumulierten Sickerwasservolumina beider Referenzlysimeter entwickelten sich trotz unterschiedlicher Bodenparameter (vgl. Tab. 16, Anhang) über den zweijährigen Versuchsverlauf hinweg auf vergleichbare Weise. Eine initial angenommene verstärkte Sickerwasserbildung im Lysimeter mit Forchheimer Feldboden konnte nicht beobachtet werden. Diese Annahme beruhte auf dem erhöhten Sandgehalt von 73,1% (Augustenberger Feldboden: 35,1%), wodurch von einer geringeren Wasserhaltekapazität des Bodens und einem schnelleren Durchfluss von auftreffendem Niederschlag ausgegangen wurde [171]. Auch die Sickerwasservolumina der weiteren Lysimetervarianten (diPAP-Applikationsvarianten und belastete Feldböden) entwickelten sich

analog, unabhängig von den erhobenen Bodencharakteristika (Korngrößenverteilung, pH-Wert und organischer Kohlenstoffgehalt). Eine mögliche Erklärung für dennoch aufgetretene Unterschiede hinsichtlich der Sickerwasservolumina können inhomogene Bodenpackungen sein. Durch das manuelle Komprimieren des Bodens zu Versuchsbeginn kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich Bereiche mit höherer und Bereiche mit niedrigerer Dichte ergeben haben. Hierdurch könnte der Sickerwasserfluss durch die Bodenschichten hindurch nicht gleichmäßig verlaufen sein. Ebenfalls konnte nach den Sommermonaten beobachtet werden, dass sich der Boden aufgrund der Trockenheit in mehreren Lysimetern teilweise von den Wandungen gelöst hatte. Somit war in diesen Fällen ein Abfluss des Niederschlags am Versuchsboden vorbei möglich, bis sich der Boden durch die Aufnahme zusätzlichen Niederschlags wieder ausdehnte. Um die Bodenstruktur in den Lysimetern intakt zu halten, wurden diese temporären Hohlräume nicht aufgefüllt.

In einer Versuchsvariante, in der 6:2 diPAP- und 8:2 diPAP-haltige Böden eingesetzt worden sind, wurde das Verhalten der beiden Substanzen im System Boden unter naturnahen Bedingungen untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass beide diPAPs im Laufe des Versuchszeitraums von zwei Jahren teilweise zu PFCAs verschiedener Kettenlängen abgebaut wurden (vgl. Kapitel 6.2.3 und 0). Hierbei kam es zur Bildung von PFPeA und PFHxA neben geringeren Mengen von PFBA und PFHpA aus 6:2 diPAP. Diese Degradationsprodukte wurden auch von Scheurer *et al.* [172] in einem Boden-Pflanze-System nachgewiesen, während Lee *et al.* [17] zusätzlich die beiden FTCA 6:2 FTCA und 5:3 FTCA sowie die beiden ungesättigten Fluortelomercarbonsäuren (FTUCAs) 6:2 FTUCA und 5:3 FTUCA nachweisen konnten. Diese Substanzen waren nicht Teil des Substanzspektrums dieser Arbeit. Als weitere Produkte aus dem Abbau von 6:2 diPAP wurden von Lee *et al.* [20] und Liu und Liu [22] in Versuchen ohne Pflanzen 6:2 monoPAP, 6:2 FTOH und der sekundäre Fluortelomeralkohol (sFTOH) 5:2 sFTOH nachgewiesen. All diese detektierten Verbindungen, die in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht wurden, gelten als Zwischenprodukte des 6:2 diPAP-Abbaus und setzen sich final zu PFCAs verschiedener Kettenlängen um [20].

Der Abbau von 8:2 diPAP resultierte in der Bildung von PFOA als Hauptabbauprodukt und kleineren Mengen von PFCAs der Kettenlängen C₄ bis C₇. In Studien von Liu und Liu [22] und Bizkarguenaga *et al.* [18] wurde ebenfalls PFOA als wesentliches Degradationsprodukt neben

geringeren Gehalten von PFHxA und PFHpA identifiziert. Zusätzlich zu den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen konnte der Abbau von 8:2 diPAP zu 8:2 monoPAP, 8:2 FTUCA, 8:2 FTCA, 7:3 FTCA und 7:2 sFTOH als Zwischenabbauprodukte beobachtet werden.

Die diPAPs waren im Boden praktisch immobil und wurden kaum in tieferliegende Bodenschichten verlagert. Für Böden mit ähnlichen Bodencharakteristika kann folglich angenommen werden, dass ein Austrag dieser beiden Verbindungen in das Grundwasser erst bei Betrachtung längerer Zeiträume (schätzungsweise mehrerer Jahrzehnte) eintreten wird. Im Gegensatz hierzu waren die gebildeten PFCAs innerhalb des Bodensystems mobil, sodass sie im Sickerwasser der Lysimeter nachgewiesen werden konnten. Der Nachweis der PFCAs im zeitlichen Verlauf war dabei abhängig von der Länge der Alkylkette, sodass die kurzkettigen PFCAs vor den längerkettigen PFCAs detektiert werden konnten. Dies kann damit erklärt werden, dass Substanzen mit langer Alkylkette stärker durch das Sediment retardiert wurden und somit später aus dem Versuchssystem austraten. Dies ist bereits in der Literatur für PFAA-Applikationen beschrieben [173]. Eine tiefergehende Diskussion zur Elution von PFAAs ist in Kapitel 7.3 im Zuge der Bodensäulenversuche dargelegt.

Im Jahresverlauf wurde in beiden Versuchsjahren eine Zu- und Abnahme der PFCA-Konzentrationen im Eluat beobachtet. So stiegen die Konzentrationen nach den Sommermonaten des ersten Versuchsjahres innerhalb weniger Wochen stark an, um anschließend bis zum Ende des Winters auf beinahe LOQ-Niveau abzusinken. Dies deutet auf eine nahezu vollständige Auswaschung der gebildeten PFCAs mit dem Sickerwasser im Laufe des Winters hin. Der anschließende Konzentrationsanstieg nach mehreren Sommermonaten ohne Sickerwasserneubildung weist auf einen diPAP-Abbau während dieses Zeitraums hin. Dieser kann möglicherweise auf die höheren Temperaturen im Bodensystem und die damit einhergehende erhöhte mikrobiologische Aktivität zurückgeführt werden. Die Aktivität von Mikroorganismen wurde in Studien von Lee *et al.* [20] als essentiell für den Abbau von monoPAPs verschiedener Kettenlängen und 6:2 diPAP in Klärschlämmen identifiziert. Unter sterilen Versuchsbedingungen konnte von den Autoren hingegen innerhalb eines Versuchszeitraums von 92 Tagen kein 6:2 diPAP-Abbau nachgewiesen werden [20]. Folglich kann der Einfluss nicht-mikrobieller Abbaupfade auf die 6:2 diPAP-Degradation – mindestens für den ersten Abbauschritt – als gering angenommen werden. Der anschließende Austrag der

gebildeten PFCAs mit dem Sickerwasser trat in den Herbstmonaten durch die höhere Niederschlagsrate ein.

Eine lückenlose Bilanzierung der Stoffmengen war in keiner der beiden diPAP-Applikationsvarianten möglich. In der 6:2 diPAP-Variante lag die molare Wiederfindung bei 59,8%, in der 8:2 diPAP-Variante bei 80,3% (Tab. 13). Diese Minderbefunde können auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden: Zum einen ist die in dieser Arbeit verwendete Analytik nicht imstande, die ultra-kurzkettigen PFCAs TFA und PFPrA zu quantifizieren. Das ubiquitäre Vorkommen dieser Substanzen ist in mehreren Studien beschrieben, ebenso ihr großer Anteil an der Gesamt-PFAS-Belastung verschiedener untersuchter Proben [174-176]. Da es sich bei den PFCAs um eine homologe Reihe handelt, ist für TFA und PFPrA eine Bildung aus Vorläufersubstanzen analog zu den PFCAs mit Kettenlängen $\geq C_4$ denkbar, wenngleich keine Studien zur Bildung von ultra-kurzkettigen PFCAs aus diPAPs unter naturnahen Bedingungen vorliegen. Sollte dies der Fall sein, so kann zumindest ein Teil des Minderbefundes hierdurch erklärt werden. Für weitere Produkte aus dem Abbau von 6:2 diPAP – etwa 6:2 FTOH [20] – ist die Möglichkeit zu berücksichtigen, das Bodensystem während der Versuchsdauer durch Verflüchtigung zu verlassen [88,90]. Ebenfalls in Betracht kommen starke Wechselwirkungen zwischen den Analyten und Bodenbestandteilen, die durch die verwendeten Analytikmethoden (Targetmethode und dTOP-Assay) nicht gelöst werden können. Die Adsorption von Analyten an Matrixbestandteile wurde in der Validierung der analytischen Methoden nicht abgebildet, da die Einwirkzeit der applizierten methanolischen Lösung vor der Probenaufarbeitung nur wenige Minuten dauerte und somit nicht mit den Prozessen in den Lysimetersystemen vergleichbar war. Erst eine – in dieser Arbeit nicht durchgeführte – Gesamtfluorbestimmung per Aufschlussverfahren würde NER in die Stoffmengenbilanzierung aufnehmen, jedoch würden hierdurch auch jegliche Strukturinformationen verloren gehen.

Neben der Bildung von NER kann auch ein Anlagern der PFAS an Oberflächen des Versuchssystems, insbesondere an die Wandungen des Lysimeters, nicht ausgeschlossen werden. Zusätzlich sind Adsorptionen an verwendete Materialien (beispielsweise Pipetten und Glaskolben zur Bereitung der wässrigen Applikationslösungen, etc.) möglich, da diese Oberflächen nicht gesondert auf PFAS untersucht worden sind. Aus der Literatur geht hervor,

dass PFAS zur Adsorption auf diversen Oberflächen neigen, wenngleich Aussagen über Vergleiche zwischen verschiedenen Materialien nicht einheitlich sind. So wird in einer analytischen Methode der *United States Environmental Protection Agency* (US-EPA) für die PFAS-Analytik von Wasserproben ausdrücklich vom Gebrauch von Glaswaren abgeraten, die mit der zu untersuchenden Probe in Kontakt kommen. Empfohlen wird der Einsatz von Materialien aus PP [177]. In Studien von Zenobio *et al.* [178] und Point *et al.* [179] wurde hingegen beobachtet, dass die Lagerung von PFAS-haltigen wässrigen Lösungen in Glasgefäßen zu höheren Wiederfindungen führt als bei Lagerung in Kunststoffgefäßen (PP, Polyethylen, Polyethylenterephthalat). Aufgrund dieser gegensätzlichen Aussagen ist eine Abschätzung der Substanzadsorption an die in dieser Arbeit verwendeten Materialien nur schwer durchführbar.

Neben den Einzelsubstanzverhalten von 6:2 diPAP und 8:2 diPAP wurden auch reale Feldböden aus der Schadensfallregion Rastatt/Baden-Baden in den Lysimetersystemen untersucht. In beiden Böden (Hügelsheim und Steinbach) konnten nach Versuchsende verschiedene PFCAs (C₄ bis C₁₄) und diPAPs (6:2 diPAP, 6:2/8:2 diPAP und 8:2 diPAP) sowie PFOS detektiert werden (vgl. Kapitel 6.2.5). Dabei erfolgte der Nachweis von PFOS, der diPAPs und der PFCAs der Kettenlängen C₉ bis C₁₄ in den oberen Bodenschichten, was auf eine starke Retardation und eine damit einhergehende Immobilität dieser langkettigen Substanzen zurückgeführt werden kann. Die PFCAs der Kettenlängen C₄ bis C₈ wurden aufgrund der höheren Mobilität nur in niedrigen Gehalten im Boden detektiert.

Besonders hervorzuheben ist die erhöhte Detektion der diPAPs in den Böden nach Beendigung des Lysimeterversuchs im Vergleich zum Versuchsbeginn. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die diPAP-Bildung aus Präkursoren. Für diPAPs ist lediglich die Substanzklasse der Polyfluoralkylphosphattriester (triPAPs) als Vorläufersubstanzen bekannt. Differenzierte Untersuchungen zum triPAP-Abbau, etwa zum Produktspektrum oder zeitlichen Entwicklungen in naturnahen Versuchssystemen, sind in der Literatur nicht beschrieben, allerdings konnten einzelne Vertreter bereits in ausgewählten Matrices detektiert werden [27,180]. In einer Studie von Nürnberg *et al.* [7] wurden geringe Mengen von 6:2 triPAP sowie das qualitative Vorliegen weiterer triPAPs in einer Bodenprobe nachgewiesen. Bei dem untersuchten Boden handelte es sich um einen mit Papierschlämmen behandelten Feldboden

aus Baden-Württemberg, der den in dieser Arbeit untersuchten Feldböden (Hügelsheim und Steinbach) nahekommt. Somit kann auch in diesen beiden Feldböden das Vorliegen von triPAPs als Präkursoren der diPAPs vermutet werden. Eine weitere mögliche Erklärung für die erhöhten diPAP-Gehalte im Boden zu Versuchsende ist die Freisetzung aus Papierfasern. Diese Fasern können auch noch Jahre nach der Auftragung der Papierschlämme auf die Felder in der Schadensfallregion Rastatt/Baden-Baden in den entsprechenden Feldböden nachgewiesen werden [181]. Es ist denkbar, dass ein Teil der PFAS aus der ursprünglichen Beschichtung des Papiers erst mit der Zeit – eventuell verstärkt durch dessen allmählichen Verrottungsprozess – freigesetzt wird. Sollte diese Annahme zutreffen, wird dies den ohnehin bereits mehrere Jahre dauernden Abbauvorgang der nachgewiesenen diPAPs zu PFCAs zusätzlich um die Zeit der Freisetzung aus den Papierfasern verlängern. Somit wären die in dieser Arbeit errechneten Halbwertszeiten für den Abbau von 6:2 diPAP und 8:2 diPAP unter naturnahen Versuchsbedingungen (vgl. Kapitel 6.2.3 und Kapitel 0) nicht direkt auf die Verhältnisse in der Schadensfallregion übertragbar.

Nach Durchführung des dTOP-Assays wurden gegenüber der Targetanalytik erhöhte Gesamt-PFAS-Gehalte quantifiziert, was auf ein Vorliegen unbekannter zu PFCAs oxidierbarer Präkursoren hindeutet. Da für die wenigsten Präkursoren analytische Nachweismöglichkeiten bestehen, erschwert dies die Gefahrenabschätzung der vorliegenden Bodenkontamination erheblich. Zwar bietet das dTOP-Assay die Möglichkeit, die Gesamtbelastung in einer Matrix umfassender abzuschätzen, es kann aber aufgrund der unvollständigen Umsetzungsraten und der Beschränkung auf durch Oxidationsprozesse in PFCAs umsetzbare Präkursoren nicht als allumfassender PFAS-Summenparameter angesehen werden.

In den Sickerwässern beider Feldboden-Varianten wurden während des zweijährigen Versuchszeitraums ausschließlich PFCAs der Kettenlängen C₄ bis C₈ oberhalb des LOQs detektiert. Die in den Böden detektierten langkettigen PFCAs (C₉ bis C₁₄), sowie die diPAPs und PFOS wurden aufgrund der Retardationsprozesse im Boden nicht in messbaren Konzentrationen in das Sickerwasser ausgespült, verlagerten sich jedoch in geringem Maße in die zu Versuchsbeginn noch PFAS-freien Unterbodenschichten. Dies macht deutlich, dass der Stofftransport für die langkettigen Verbindungen zwar langsam stattfindet, sie jedoch nicht vollständig immobil im Bodensystem vorliegen. Es kann geschlussfolgert werden, dass eine

Grundwassergefährdung im Fall der realen Schadensfälle in Baden-Württemberg in naher Zukunft vorwiegend durch den Eintrag kurz- und mittellangkettiger PFCAs ausgeht. Die vorliegende Gesamtmasse an bekannten und unbekanntem Präkursoren in den oberen Bodenschichten fungiert dabei als PFAS-Reservoir mit einer steten Freisetzung von mobilen PFCAs. Die langkettigen PFCAs werden erst bei Betrachtung von längeren Zeiträumen vermehrt zum Gesamteintrag in das Grundwasser beitragen. Dass auch mehrere Jahre nach der Kontamination der Feldeböden mit belasteten Papierschlämmen hohe Präkursorergehalte in den oberen Bodenschichten nachgewiesen werden können, lässt einen langen Fortbestand des Schadensfalls und der damit einhergehenden Grundwassergefährdung erahnen.

Die Migration von PFCAs verschiedener Kettenlängen in den auf den Lysimetern gepflanzten Grasbewuchs zeigt einen weiteren vom Boden ausgehenden PFAS-Transport in andere Systemkompartimente auf. Das Gras wies hohe Gesamt-PFAS-Gehalte von bis zu 7.900 µg/kg TM (6:2 diPAP-Applikation, Erntejahr 2019) auf, was einer Aufkonzentrierung bezogen auf den PFAS-Gehalt im Lysimeter (Applikationsgehalt zu Versuchsbeginn: 2 mg/kg TM) entspricht. Aufgrund der geringen absoluten Masse des Bewuchses im Vergleich zur Gesamtmasse des Bodens in den Lysimetern waren die relativen Aufnahmequoten jedoch vernachlässigbar gering. Dennoch muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass die Aufnahme von PFAS in das Gras eine Möglichkeit darstellt, PFAS in die Nahrungskette einzutragen. Dies kann beispielsweise durch das direkte Grasens von Vieh auf belasteten Flächen oder durch die Trocknung des Grases und die anschließende Verfütterung von Heu an Nutztieren geschehen. Eine tiefergehende Betrachtung dieses Wirkungspfades ist den Diskussionen der beiden Pflanzversuche mit Mais (Kapitel 7.4 und 7.5) zu entnehmen.

7.3 Bodensäulenversuch unter kontrollierten Bedingungen

In einem im Labormaßstab durchgeführten Bodensäulenversuch wurde das Verhalten verschiedener PFAS im Wirkungspfad Boden – Sickerwasser unter kontrollierten Bedingungen untersucht. Bei Applikationen von zehn PFAAs, darunter sieben PFCAs der Kettenlängen C₄ bis C₁₀ sowie drei PFASs (C₄, C₆ und C₈), wurde eine Kettenlängenabhängigkeit des Substanzaustrags nachgewiesen (vgl. Kapitel 6.3.1 und 6.3.2). Kurzkettige Säuren eluierten

dabei schneller aus den Bodensäulen als ihre längerkettigen Analoga. Der geringe bzw. nicht vorhandene Stoffaustrag langkettiger PFAAs mit dem Sickerwasser kann auf eine starke Retardation durch den umgebenden Boden zurückgeführt werden kann, der nicht auf die kurzkettigen Säuren zutrifft [173].

Beim Vergleich der PFCAs mit den PFSAAs wurde eine Abhängigkeit des Elutionsverhaltens von der funktionellen Gruppe beobachtet. PFCAs eluierten hierbei frühzeitiger als ihre auf die Anzahl der perfluorierten Kohlenstoffatome in der Alkylkette bezogenen PFSA-Kettenlängenanaloga. Es kann folglich davon ausgegangen werden, dass die Sulfonsäurefunktion stärkere Sorptionseigenschaften gegenüber dem im Bodensäulenversuch verwendeten Boden aufweist als die Carboxylfunktion der PFCAs. Die Abhängigkeit der Elution von PFAS von der vorliegenden funktionellen Gruppe ist bereits in der Literatur diskutiert worden, allerdings meist am Beispiel von nur zwei Kettenlängenäquivalenten [173,182]. Dies bedeutet für Schadensfälle mit einem hohen Anteil von PFSAAs oder PFSA-Präkursoren eine langsamere Verlagerung aus den oberen Bodenschichten, was einerseits in geringeren PFSA-Konzentrationen im Grundwasser, andererseits in einem länger bestehenden Eintrag in die Umwelt resultiert.

Neben dem Vergleich der Applikationssubstanzen kann durch zwei Versuchsvarianten mit verschiedenen Grundböden auch der Einfluss von Bodenparametern auf das Elutionsverhalten von PFAAs untersucht werden. Für den verwendeten Feldboden aus Forchheim ergab sich ein geringeres Retardationspotential als für den Feldboden aus Augustenberg. Beim Vergleich der jeweiligen Bodenparameter (vgl. Tab. 16) zeichnet sich der Augustenberger Feldboden gegenüber dem Feldboden aus Forchheim durch einen höheren pH-Wert ($\text{pH } 7,0 > \text{pH } 5,6$), einen niedrigeren Anteil an organischem Kohlenstoff ($0,8\% < 1,1\%$) und eine feinere Sedimentkörnung aus. Hieraus ist begünstigte PFAA-Elution bei hohen pH-Werten und niedrigen Gehalten organischen Kohlenstoffs (*SOM, soil organic matter*) bedingt ableitbar. Diese Annahme wird durch diverse Studien gestützt, in denen eine Erhöhung der Sorptivität von PFAAs bei steigender Länge der perfluorierten Alkylkette, bei fallendem pH-Wert sowie bei steigendem Gehalt organischen Kohlenstoffs im Boden beschrieben wurde [183-186]. Der Einfluss des SOM-Gehaltes wird in der Literatur insbesondere auf die Bindung an Huminstoffe im Boden zurückgeführt [183,187]. Es ist jedoch zu beachten, dass auf Basis

von lediglich zwei Böden nur sehr bedingt Aussagen über den Einfluss des Bodens auf die Elution von PFAAs getroffen werden können. Zudem ist ein Einfluss weiterer Faktoren möglich, die im Zuge der Bodencharakterisierung für diese Studie nicht erfasst worden sind. Zu diesen Faktoren gehören etwa das vorliegende Mikroporenvolumen [188] oder die Kationensummengehalte im Boden [183,188,189]. Sowohl große Mikroporenvolumina als auch hohe Gehalte von verschiedenen Kationen (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+}) hatten in den genannten Studien eine erhöhte Sorption von PFCAs an Bodenpartikel und folglich eine retardierte Elution zur Folge. Der Einfluss der Kationengehalte im Boden auf die Sorption von PFAS wurde von Campos Pereira *et al.* [183] vorwiegend für PFCAs mit Kettenlängen von C_5 bis C_8 beobachtet, während für längerkettige PFCAs (Kettenlängen $\geq \text{C}_9$) andere Bodenparameter (pH-Wert, SOM-Gehalt) an Bedeutung überwogen. Den Bodeneigenschaften werden jedoch geringere Effekte auf die Sorption von PFAS zugeschrieben als den chemisch-strukturellen Eigenschaften der Analyten selbst (Kettenlänge, funktionelle Gruppe, Grad der Fluorierung, etc.) [182,188].

Bei der Bilanzierung der zehn untersuchten PFAAs konnten die PFCAs der Kettenlängen C_4 bis C_7 je zu (beinahe) 100% ihrer Applikationsmenge im Sickerwasser wiedergefunden werden, während diese Rate ab PFOA abnahm. Die Substanzwiederfindung in der Matrix Boden führte bei den langkettigen PFCAs jedoch nicht zur Schließung der Massenlücke, sodass die Gesamtwiederfindung im Versuchssystem für PFOA, PFNA und PFDA unvollständig ist. Auch die Anwendung des dTOP-Assays resultierte nicht in einer Erhöhung der Wiederfindungsrate, wodurch das Vorliegen von Bindungen zwischen PFCAs und organischen Bodenbestandteilen als unwahrscheinlich eingestuft werden kann. Ein Abbau der ursprünglich applizierten PFCAs ist aufgrund ihrer bekannten Persistenz nicht möglich [1,3]. Als ein möglicher Erklärungsansatz kann die Bildung von NER angeführt werden, wodurch die im Boden enthaltenen PFCAs nicht mit den verwendeten analytischen Methoden extrahiert und quantifiziert werden konnten [166,167]. Weitergehende Methoden mit Aufschlussschritten stellen bei zukünftigen Untersuchungen eine Möglichkeit der umfassenderen Erfassung der PFAS-Belastung dar. Zudem ist an dieser Stelle die mögliche Substanzadsorption an Oberflächen des Versuchssystems – in diesem Fall insbesondere an die Wandungen der Bodensäulen und der Lagergefäße – zu erwähnen. Wie bereits in Kapitel 7.2 erläutert wurde, sind die Aussagen zur

PFAS-Adsorption an verschiedene Materialien in der Literatur nicht eindeutig [177-179]. Aus diesem Grund ist der genaue Einfluss der verwendeten Materialien auf die Wiederfindungen der Analyten an dieser Stelle nicht abschätzbar. Im Allgemeinen wird jedoch eine höhere Adsorption von langkettigen PFAS an Oberflächen verglichen mit kurzkettigen PFAS beschrieben [178,179]. Dies entspricht den Beobachtungen in der Stoffmengenbilanzierung der PFAA-Applikation, bei der insbesondere für die langkettigen PFAAs verminderte Gesamtwiederfindungen erhalten wurden. Folglich kann die Adsorption langkettiger PFAAs an die Oberflächen des Versuchssystems als eine mögliche Erklärung für den Minderbefund in der Substanzbilanzierung angesehen werden.

Im Boden des Säulenversuchs mit einer diPAP-Applikation konnten die beiden Applikationssubstanzen 6:2 diPAP und 8:2 diPAP nach Versuchsende in den obersten Schichten detektiert werden (vgl. Kapitel 6.3.3 und 6.3.4). Ein Nachweis in den darunterliegenden Bodenschichten war nur in geringen Mengen nahe dem LOQ möglich. Dieses Stoffverhalten ist demjenigen im Lysimeterversuch ähnlich und kann auf den weitestgehend immobilen Charakter der beiden Substanzen zurückgeführt werden. Aufgrund der längeren Alkylketten und der höheren Molekülmasse ist gar von einer verstärkten Bindung von 8:2 diPAP an die Bodenpartikel auszugehen. Hieraus folgt ein in noch geringerem Maße stattfindender Stofftransport durch den Bodenhorizont hindurch. Ebenso kann eine womöglich geringere Wasserlöslichkeit von 8:2 diPAP im Vergleich mit 6:2 diPAP einen Transport durch den Bodenhorizont vermindern. Aufgrund der fehlenden Daten zu den Wasserlöslichkeiten beider Substanzen beruht diese Annahme jedoch alleinig auf den längeren perfluorierten Alkylketten von 8:2 diPAP, die im Allgemeinen hydrophobe Eigenschaften aufweisen und somit zu einer verminderten Wasserlöslichkeit führen [6]. Für den Schadensfall in Baden-Württemberg ergibt daraus, dass kurz- und mittelfristig keine erhöhte Auswaschung der in den Feldböden enthaltenen diPAPs in das Grundwasser erwartet wird.

Wie bereits in den Lysimeterversuchen mit einer 6:2 diPAP- oder 8:2 diPAP-Applikation waren auch die Stoffmengenbilanzierungen der entsprechenden Bodensäulenversuche nicht lückenlos. Die Gesamtwiederfindung in der 6:2 diPAP-Variante lag bei 49,2%, diejenige in der 8:2 diPAP-Variante bei 85,3%. Als Erklärungsansätze für die Stoffmengendifferenz kommen

erneut die Bildung nicht quantifizierbarer PFAS, etwa ultra-kurzkettige PFCAs, flüchtige Verbindungen oder Abbauintermediate infrage. Ebenso kann die Bildung von NER weder ausgeschlossen noch bestätigt werden. Auch Adsorptionseffekte an die verwendeten Versuchsmaterialien (Säulenwandungen, etc.) sind möglich.

In den Bodensäulen, die mit realen Feldböden aus dem Schadensfall Rastatt/Baden-Baden befüllt wurden, konnten im Sickerwasser PFCAs der Kettenlängen C₄ bis C₈ detektiert werden, während die zusätzlich im Boden vorliegenden längerkettigen PFCAs (C₉ bis C₁₄) nicht eluiert worden sind (vgl. Kapitel 6.3.5). Dies entspricht den Beobachtungen aus dem Lysimeterversuch. Nach Erreichen der jeweiligen Maximalkonzentrationen im Sickerwasser nahmen die Konzentrationen der detektierten PFCA stetig auf ein weitgehend konstantes Konzentrationslevel oberhalb des LOQs ab. Dies macht eine kontinuierliche PFCA-Neubildung aus vorliegenden Präkursoren und eine folgende Auswaschung deutlich. Mittels dTOP-Assay konnte bestätigt werden, dass keine zu PFCAs oxidierbaren Präkursoren in bedeutenden Mengen in das Sickerwasser gelangten. Die nachgewiesenen Präkursoren (6:2 diPAP, 6:2/8:2 diPAP und 8:2 diPAP) konnten nach der zweijährigen Versuchszeit aufgrund ihrer Immobilität noch immer in den obersten Schichten der Bodensäulen detektiert werden. Ein Stofftransport in tiefere Bodenschichten war nur in geringem Ausmaß zu beobachten. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Präkursoren wie auch die langkettigen PFCAs erst bei Betrachtung deutlich längerer Zeiträume von mehreren Jahren oder gar Jahrzehnten zum direkten PFAS-Eintrag in das Grundwasser in der Schadensfallregion Rastatt/Baden-Baden beitragen werden. Die Gefahr für das Grundwasser und folglich weitere Umweltkompartimente geht kurz- und mittelfristig vorwiegend von den kurzkettigen PFCAs als Abbauprodukte der Präkursoren aus. Da die untersuchten diPAPs auch noch Jahre nach der Auftragung auf die Felder in hohen Gehalten im Boden nachgewiesen werden können, muss ein noch viele Jahre andauernder Substanzabbau angenommen werden. Folglich ist für den Schadensfall Rastatt/Baden-Baden von noch lange fortwährenden Umweltproblemen auszugehen.

7.4 Aufwuchsversuch unter kontrollierten Bedingungen

In einem Aufwuchsversuch mit Maispflanzen wurde das Verhalten verschiedener PFAS im Wirkungspfad Boden – Pflanze unter kontrollierten Bedingungen untersucht.

Bei einer Applikation von zehn PFAAs (PFCAs der Kettenlängen C₄ bis C₁₀ sowie PFBS, PFHxS und PFOS) wurde beobachtet, dass insbesondere die kurzkettigen PFAAs in die Maispflanzen übergangen, während längerkettige PFAAs vornehmlich im Boden verblieben (vgl. Kapitel 6.4.1 und 6.4.2). Innerhalb der Pflanze akkumulierten die aufgenommenen Substanzen hauptsächlich in den Blättern, während die Körner deutlich geringere PFAS-Gehalte aufwiesen.

Die bevorzugte Aufnahme kurzkettiger gegenüber langkettigen PFAS ist bereits in Studien mit anderen Pflanzkulturen beobachtet worden [67,70,190,191]. Als Erklärung wird unter anderem eine Diskriminierung langkettiger PFAAs bei der aktiven Aufnahme in Pflanzen durch Transportproteine angebracht [192], da die Aufnahme in die Pflanze sowohl durch passive Stoffaufnahme mit dem Wasserstrom als auch durch aktiven Transport über Transportproteine erfolgt [71,190,192-194]. Auch beim passiven Transport mit dem Wasserstrom werden kurzkettige PFAAs bevorzugt aufgenommen, was mit ihren hohen Wasserlöslichkeiten und der damit einhergehenden Mobilität erklärt werden kann. Die Wasserlöslichkeiten der applizierten PFAAs sind in Tab.17 (Anhang) dargestellt. Die kurzkettigen Säuren PFBA, PFPeA und PFBS weisen Wasserlöslichkeiten von 6,9 – 49 g/L auf, wodurch auf ein Vorliegen dieser Substanzen im Boden in vorwiegend gelöster Form angenommen werden kann [195]. Da in den Blättern und in geringerem Maße auch in den anderen oberirdischen Kompartimenten eine Transpiration stattfindet, über die die Maispflanze Wasser an die Umgebung abgibt, reichern sich die aufgenommenen PFAAs vermehrt in den Blättern an [18,192,196]. Eine Verflüchtigung mit dem Wasser wird durch die niedrigere Flüchtigkeit der PFAS verhindert [195].

Die nachgewiesene PFAS-Aufnahme in den Mais, die vornehmlich für die kurzkettigen PFAAs beobachtet werden konnte, legt den Anbau von Pflanzen auf kontaminierten Böden zwecks Phytosanierung nahe. Das dahinterstehende allgemeine Ziel ist der Übergang von Kontaminanten aus dem Boden in den pflanzlichen Aufwuchs. Durch ein anschließendes

Entfernen der angebauten Pflanzen können Gebiete mit verschiedenen Umweltbelastungen gereinigt und wieder für die Landwirtschaft nutzbar gemacht werden. Im Falle der untersuchten Boden-Pflanze-Systeme unter kontrollierten Bedingungen handelte es sich allerdings nicht um eine naturnahe Untersuchung, weshalb die Ergebnisse nicht direkt auf reale Schadensfälle übertragen werden können. So wurden im Aufwuchsversuch Mitscherlich-Gefäße verwendet, in denen die Maiswurzeln über die gesamte Vegetationsperiode in direkten Kontakt mit den applizierten PFAAs kamen. Eine Auswaschung der mobilen kurzkettigen Substanzen war nicht möglich, da das gebildete Sickerwasser als Gießwasser erneut auf den Boden aufgegeben worden ist. Somit war eine Stoffaufnahme über den gesamten Versuchszeitraum möglich. Im Gegensatz dazu wäre es unter natürlichen Bedingungen zu einer deutlich erhöhten Auswaschung der kurzkettigen PFAAs in tiefere Bodenschichten gekommen, wodurch die Aufnahme durch die Pflanzen limitiert worden wäre. Zudem wurde in dieser Versuchsvariante eine Mischung aus zehn PFAAs verwendet, wengleich in vielen realen Schadensfällen eine weite Bandbreite an PFAS nachgewiesen werden konnten. Näheres ist der Diskussion der Aufwuchsversuche mit Feldböden aus Hügelsheim und Steinbach (Kapitel 7.5) zu entnehmen.

Wie bereits im Bodensäulenversuch mit einer PFAA-Applikation auf zwei verschiedene Grundböden kann auch im Aufwuchsversuch der Einfluss der Bodeneigenschaften auf die Stoffaufnahme in die Pflanze diskutiert werden. Es ist jedoch erneut darauf hinzuweisen, dass aufgrund der geringen Anzahl an Bodenvarianten keine konkreten Aussagen über den Zusammenhang zwischen in dieser Studie erhobenen Bodenparametern und der Elution von PFAAs getroffen werden können.

Die PFAA-Aufnahmerate aus dem dotierten Augustenberger Feldboden in die angepflanzten Maispflanzen lag niedriger als jene aus dem dotierten Feldboden aus Forchheim. Bei einem Vergleich der Bodenparameter beider Böden (Tab. 16, Anhang) ist ein Unterschied im SOM-Anteil erkennbar (Forchheim: 1,1%, Augustenberg: 0,8%), der in diversen Studien als Parameter mit entscheidendem Einfluss auf die Bindung von PFAS an Bodenpartikel identifiziert wurde. In diesen Studien wird ein hoher Anteil organischer Materie im Boden mit einer verminderten Aufnahme in die Pflanze in Zusammenhang gebracht. Dies wird mit dem Binden von PFAS durch SOM und eine dadurch verminderte Verfügbarkeit für die Pflanze

erklärt [183,186,197]. Campos Pereira *et al.* [183] und Gagliano *et al.* [187] konnten eine direkte Korrelation zwischen SOM-Anteil im Boden und der Sorption von PFAAs an den umgebenden Boden in Abhängigkeit von deren Kettenlänge nachweisen. Für PFAAs ab einer Kettenlänge von C₆ wurde eine ansteigende Adsorptionsrate mit steigender Kettenlänge festgestellt, während dieser Effekt für kürzerkettige Alkylsäuren nicht beobachtet wurde. Die höhere Aufnahme von PFAAs in diejenigen Pflanzen, die auf Forchheimer Feldboden gewachsen sind, steht im Widerspruch zum in der Literatur beobachteten Zusammenhang zwischen hoher PFAA-Aufnahme und niedrigem SOM-Gehalt. Es muss jedoch beachtet werden, dass die Matrix Boden ein komplexes System ist, in dem neben dem SOM-Gehalt auch weitere Faktoren die Substanzaufnahme in Pflanzen beeinflussen können. So sind beispielsweise sowohl der Einfluss des pH-Werts als auch der mikrobiellen Aktivität im Boden auf die PFAA-Aufnahme in Pflanzen beschrieben [198-200].

In den Versuchsvarianten, in denen Böden mit 6:2 diPAP oder 8:2 diPAP dotiert und anschließend bepflanzt wurden, konnten nach der Ernte Abbauprodukte der diPAPs in den verschiedenen Systemkompartimenten detektiert werden (vgl. Kapitel 6.4.3 und 6.4.4). Hierbei handelte es sich um die PFCAs der Kettenlängen C₄ bis C₇ (6:2 diPAP-Applikation) bzw. C₄ bis C₈ (8:2 diPAP-Applikation). Die Aufnahme in die Maispflanzen erfolgte erneut vornehmlich in die Blätter, während insbesondere die Aufnahme in Körner und Spindeln deutlich geringer war. Somit konnte ein Abbau der applizierten diPAPs und eine darauffolgende Aufnahme durch die Pflanzen bewiesen werden.

Die Aufnahme von 6:2 diPAP in die Maisblätter zeigte eine direkte Aufnahme von Präkursoren in die Pflanzen ohne vorherigen Abbauschritt, was in einer Studie von Lee *et al.* [17] bereits beschrieben wurde. Hier wurden PFAS-haltige Klärschlämme in Boden eingearbeitet und Gestutzter Schneckenklee (*Medicago truncatula*) sowie Riesenkürbis (*Cucurbita maxima*) gepflanzt. Nach der Ernte konnte in beiden Pflanzen 6:2 diPAP nachgewiesen werden, sowohl in der oberirdischen Gesamtpflanze als auch separat in den Kürbisfrüchten. Neben der tatsächlichen diPAP-Aufnahme muss aber auch die Möglichkeit eines äußerlichen Anhaftens von diPAPs an den Pflanzen berücksichtigt werden. Dies könnte sowohl über den Transport von PFAS-haltigen Bodenpartikeln durch Wind als auch durch Spritzwasser beim Auftreffen

von Niederschlag auf den belasteten Boden geschehen. Da die pflanzlichen Kompartimente nach der Ernte nicht gewaschen wurden, sind diese Möglichkeiten nicht auszuschließen.

Die Aufnahme von 8:2 diPAP in Blätter konnte in einer Studie von Bizkarguenaga *et al.* [18] nachgewiesen werden. In dieser Studie wurden Karotten (*Daucus carota* ssp. *sativus*, Sorte: Chantenay) auf einem 8:2 diPAP-haltigen Kompost-Boden-Gemisch (Gehalt im Boden zu Versuchsbeginn: 500 µg/kg FM) angepflanzt und nach der Ernte auf PFAS untersucht. In der Pflanze konnte 8:2 diPAP nach der Ernte nachgewiesen werden, sowohl in der Wurzelschale als auch in den Blättern. Im geschälten Rest der Wurzel war keine Quantifizierung von 8:2 diPAP oberhalb des LOQs möglich, weshalb die tatsächliche Aufnahme von 8:2 diPAP in die Pflanze nicht zweifelsfrei bestätigt werden konnte. Es bestand auch in dieser Studie die Möglichkeit einer oberflächlichen Kontamination der Wurzel und der Blätter durch 8:2 diPAP-haltige Bodenpartikel, die sich an der Matrix hätten anlagern können. Auch der in derselben Studie nachgewiesene 8:2 diPAP-Gehalt in Salat (*Lactuca sativa*, Sorte: Batavia Golden Spring) konnte nicht zweifelsfrei durch eine Aufnahme über die Wurzel erklärt werden.

In den Maispflanzen, die unter kontrollierten Bedingungen auf realen Feldböden aus dem Schadensfall Rastatt/Baden-Baden gewachsen waren, konnten PFCAs der Kettenlängen C₄ bis C₁₀ detektiert werden, während längerkettige PFCAs sowie diPAPs und andere Präkursoren im Boden zurückgeblieben waren (vgl. Kapitel 6.4.5 und 6.4.6). Der Nachweis einer großen Menge unbekannter Präkursoren im Boden zu Versuchsende konnte mittels dTOP-Assay bestätigt werden. Hierbei erhöhten sich die Gesamt-PFAS-Gehalte gegenüber den Gehalten, die per Targetmethode bestimmt wurden. Die Aufnahme von PFAS erfolgte hauptsächlich in die Blätter, während in Spindeln und Körnern kaum PFAS nachgewiesen wurden. Da es sich bei den verwendeten Mitscherlich-Gefäßen um geschlossene Systeme handelte, war eine Auswaschung von mobilen kurzkettigen PFCAs nicht möglich und die Maiswurzeln wiesen eine längere Kontaktzeit mit den applizierten PFAS auf. Somit ist von höheren Aufnahmeraten in die Pflanze auszugehen als in natürlichen Systemen. Hieraus folgt eine begrenzte Vergleichbarkeit zwischen den Voraussetzungen des Pflanzversuchs unter kontrollierten Bedingungen und den realen Begebenheiten in den Regionen des Schadensfalls Rastatt/Baden-Baden.

7.5 Aufwuchsversuch im Freiland

In einem Aufwuchsversuch im Freiland wurde das Verhalten verschiedener PFAS im Wirkungspfad Boden – Maispflanze unter realen Bedingungen untersucht (vgl. Kapitel 6.5.1 und 6.5.2). Die Pflanzung der Kultur erfolgte dabei in zwei aufeinanderfolgenden Jahren (2019 und 2020).

In den vor Ort genommenen Bodenproben konnten große Unterschiede zwischen den jeweils vier Versuchsreplikaten sowohl im Ober- (0 – 30 cm) als auch im Unterboden (30 – 60 cm) nachgewiesen werden. Diese Inhomogenitäten konnten bereits in vorausgegangenen Jahren bei Bodenuntersuchungen im Zuge anderer Anbauversuche auf denselben Feldflächen beobachtet werden [51]. Beim Vergleich der beiden untersuchten Feldeböden (Hügelsheim und Steinbach) miteinander waren die gemittelten PFAS-Gehalte und relativen Zusammensetzungen allerdings miteinander vergleichbar. Es lagen PFCAs der Kettenlängen C₄ bis C₁₄, einzelne PFSA, diPAPs sowie weitere per dTOP-Assay nachgewiesene Präkursoren im Boden vor. Dabei wurden PFAS hauptsächlich in der obersten Bodenschicht (0 – 30 cm, Summengehalt: 280 – 497 µg/kg TM) detektiert, während in der darunterliegenden Schicht (30 – 60 cm) weitaus niedrigere Gehalte (Summengehalt: 45,1 – 109 µg/kg TM) quantifiziert wurden. Dies traf insbesondere für langkettige PFCAs, diPAPs sowie die unbekanntenen Präkursoren zu. Hieraus ist eine Immobilität dieser Substanzen im Boden ableitbar, wodurch ein verstärktes Auswaschungspotential in das Grundwasser in naher Zukunft als unwahrscheinlich angenommen werden kann. Über andere Eintragspfade stellen diese Substanzen jedoch trotzdem eine potentielle Umweltgefahr dar. So konnten Grønnestad *et al.* [201] nachweisen, dass Regenwürmer (*Eisenia fetida*) und Waldwühlmäuse (*Myodes glareolus*) insbesondere langkettige PFCAs aus den sie umgebenden PFAS-haltigen Böden aufnahmen. Hierbei erreichten beide Tierarten gegenüber dem Boden Biomagnifikationsfaktoren von > 1, was eine Anreicherung von PFAS in den Versuchstieren beweist. Da beide Arten als Beutetiere für größere Jäger dienen, besteht die Gefahr eines PFAS-Transports entlang diverser Nahrungsketten, wie er bereits in der Literatur beschrieben wurde [202-204].

Im Gegensatz zu den langkettigen PFCAs wurden kurzkettige PFCAs in beiden untersuchten Bodenschichten nur in geringen Gehalten nachgewiesen. Da in anderen Versuchen dieser Studie ein Abbau von 6:2 diPAP und 8:2 diPAP in ebenjene PFCAs nachgewiesen werden konnte, ist von einer Auswaschung und einem daraus resultierenden Eintrag in das Grundwasser aufgrund der erhöhten Mobilität von PFCAs mit kürzeren Alkylketten auszugehen. Der Nachweis von diPAPs sowie weiterer oxidierbarer Präkursoren mehr als zehn Jahre nach deren Aufbringung auf badische Feldböden unterstreicht trotz ihrer Abbaubarkeit in PFCAs ihre Stabilität. Somit ist von einem dauerhaften Problem der PFAS-Kontamination von Grundwasser, Umwelt und Menschen aufgrund der steten Neubildung mobiler Abbauprodukte auszugehen.

Im zweiten Erntejahr waren geringe Unterschiede hinsichtlich der per Targetanalytik und per dTOP-Assay bestimmten PFAS-Gehalte in beiden Feldböden im Vergleich zum ersten Erntejahr erkennbar. Dies ist damit erklärbar, dass im zweiten Erntejahr entsprechend der landwirtschaftlichen Praxis der Fruchtfolge andere Parzellen der Felder für den Anbau der Maispflanzen gewählt wurden. Aufgrund der bereits erwähnten Heterogenität der PFAS-Belastung innerhalb der Versuchsfelder des Schadensfalls [51] waren die Versuchsbedingungen folglich in den beiden Erntejahren nicht identisch, jedoch trotzdem vergleichbar.

Im Versuchsjahr 2019 kam es zu einer hohen PFAS-Aufnahme in die Maispflanzen, vornehmlich in die Blätter. Die Körner waren nur gering belastet. Bei den hauptsächlich aufgenommenen PFCAs handelte es sich um PFBA und PFPeA. Demgegenüber konnten im Erntejahr 2020 deutlich geringere PFAS-Gehalte in den verschiedenen pflanzlichen Kompartimenten nachgewiesen werden, obwohl die Böden in beiden Versuchsjahren ähnlich stark belastet waren. Eine mögliche Erklärung für die geringe PFAS-Aufnahme in die Maispflanzen sind die unterschiedlichen klimatischen Gegebenheiten während beider Erntejahre: Das Erntejahr 2020 zeichnete sich durch eine deutlich geringere Niederschlagsrate aus. An der nächstgelegenen Wetterstation Baden-Baden-Geroldsau (12 km Luftlinie von Hügelshausen und 6 km Luftlinie von Steinbach entfernt) fielen in den Monaten April bis September 2019 577,4 L/m² Niederschlag, während im Folgejahr lediglich 405,2 L/m² gemessen wurden (vgl. Abb. 49) [205]. Aufgrund der geringeren Niederschlagsmenge war die

Wasseraufnahme in die Pflanze verringert. Da PFAS – insbesondere kurzkettige PFCAs – vornehmlich über den Wasserstrom in Pflanzen aufgenommen und dort akkumuliert werden [206], können trockene Gegebenheiten während der Wachstumsperiode zu einer geringeren PFAS-Aufnahme geführt haben.

Aus der nachgewiesenen PFAS-Aufnahme in die Maispflanzen ergeben sich mehrere Konsequenzen für den landwirtschaftlichen Anbau auf mit PFAAs kontaminierten Feldflächen. Sowohl bei der Nutzung der Maiskörner als Lebensmittel als auch durch die Verfütterung der gesamten Pflanze an Nutztiere kommt es zu einem PFAA-Eintrag in die Nahrungskette. Trotz der geringen Akkumulationsraten in den Körnern sind nachteilige Effekte auf die menschliche Gesundheit bei direktem Maisverzehr in üblichen Mengen nicht auszuschließen. Da für die vermehrt aufgenommenen kurzkettigen PFAAs – insbesondere PFBA und PFPeA – bisher keine Grenzwerte für die tägliche Aufnahme bestehen, ist eine genaue Betrachtung schwierig. An dieser Stelle soll daher der von der EFSA für die Summe von vier PFAAs (PFOA, PFNA, PFHxS und PFOS) abgeleitete TWI-Wert von 4,4 ng/kg Körpergewicht pro Woche [112] auf die in den Maiskörnern detektierten PFCAs (PFBA, PFPeA, PFHxA und PFDA) angewendet werden. Dieses Vorgehen basiert nicht auf dem tatsächlichen toxikologischen Verhalten der vier PFCAs, sondern soll allein der Einordnung der PFAS-Belastungen im Mais dienen.

Werden ähnliche toxikologische Eigenschaften vorausgesetzt, darf eine Person mit einem Körpergewicht von 80 kg wöchentlich 352 ng PFAS (Summe aus PFBA, PFPeA, PFHxA und PFDA) aufnehmen, um lebenslang keine negativen gesundheitlichen Effekte befürchten zu müssen. Die Belastung in den Maiskörnern lag in Hügelsheim bei 7,6 µg/kg FM (10,1 µg/kg TM) und in Steinbach bei 4,6 µg/kg FM (6,1 µg/kg TM). Bei einem durchschnittlichen Maisverzehr in Deutschland von 244 g pro Woche [207] (Stand 2019, Summe von Mais und verarbeiteten Maisprodukten) ergibt sich bei ausschließlichen Verzehr von Mais aus der Schadensfallregion eine wöchentliche Aufnahme von 1.850 ng PFAS (Hügelsheim) bzw. 1.120 ng PFAS (Steinbach). Der TWI von 352 ng würde folglich um den Faktor 5 (Hügelsheim) bzw. den Faktor 3 (Steinbach) überschritten. Bei den quantifizierten PFAS-Gehalten wäre lediglich ein wöchentlicher Verzehr von 47 g Mais aus Hügelsheim oder 77 g Mais aus Steinbach empfohlen. Hierdurch wäre der TWI allerdings bereits ausgeschöpft

und eine Aufnahme von PFAS aus anderen Quellen wäre nicht mehr möglich, ohne den Grenzwert zu überschreiten.

Diese Ergebnisse zeigen eine weitere Problematik auf: Obwohl die Gehalte der vier in den Maiskörnern nachgewiesenen PFCAs im niedrigen $\mu\text{g}/\text{kg}$ -Bereich und damit nur unwesentlich über dem LOQ von $0,5 \mu\text{g}/\text{kg TM}$ lagen, wurde der angenommene EFSA-Grenzwert überschritten. Selbst bei Vorliegen aller vier Substanzen auf LOQ-Level (Summe: $2 \mu\text{g}/\text{kg TM}$), würde der Grenzwert minimal überschritten werden (Faktor 1,04). Folglich können auch PFAS-Gehalte nahe dem LOQ oder sogar darunter bei regelmäßigem Verzehr zu negativen gesundheitlichen Effekten führen oder zu ihnen anteilig beitragen. Dies trifft auch für den Feldversuch im Jahr 2020 zu, in dem keine PFAS-Gehalte oberhalb des LOQs in den Körnern des auf den belasteten Feldflächen in Hügelsheim und Steinbach gewachsenen Mais nachgewiesen werden konnten. Es ist weder ein Ausschluss noch eine Bestätigung einer potentiellen Gesundheitsgefahr bei dem Verzehr der entsprechenden Maiskörner möglich. Hieraus leitet sich die Notwendigkeit ab, die verwendeten Analytikmethoden zu optimieren und die LOQ-Level zu senken. Hierdurch könnten auch geringe PFAS-Gehalte, die derzeit als „< LOQ“ angegeben werden müssen, quantifiziert und in die Risikobewertung des untersuchten Lebensmittels aufgenommen werden. Eine detailliertere Beurteilung der Gesundheitsgefahr ausgehend von PFAS in Lebensmitteln würde somit erreicht werden.

Die menschliche PFAS-Belastung durch den Verzehr tierischer Produkte nach vorheriger Verfütterung PFAS-haltigen Futters ist noch weitaus schwieriger abzuschätzen. Ausgehend von der oberirdischen Gesamtpflanze kommt es entweder direkt zur Verfütterung an Nutztiere oder zunächst zu einer Silierung. Da in beiden Fällen die Blätter mit eingesetzt werden, liegt der Ausgangsgehalt von PFAS zu Beginn des Wirkungspfads gegenüber dem direkten menschlichen Verzehr der Körner erhöht, insbesondere durch die Gehalte der kurzkettigen PFCAs PFBA und PFPeA. Die Einflüsse einer Silierung auf die PFAS-Gehalte in Pflanzenproben sind noch nicht untersucht. Da jedoch ausschließlich persistente PFAAs in die Maispflanzen im Freilandversuch aufgenommen worden sind, ist nicht von einem großen Einfluss dieses Konservierungsverfahrens für Futtermittel auf die PFAS-Belastung auszugehen.

Verschiedene Tierstudien mit Rindern zeigten eine PFAS-Aufnahme durch die Verfütterung PFAS-belasteten Futters. Anschließend kam es substanzabhängig zur Verteilung im Tier und zur Ausscheidung mit der Milch oder Urin. So konnten Lupton *et al.* [208] mittels radioaktiv markierter PFOA nachweisen, dass die Substanz zwar in das Rind aufgenommen wurde, anschließend aber innerhalb von neun Tagen vollständig über den Urin ausgeschieden worden war. Als Halbwertszeit für PFOA im Blutplasma wurden $19,2 \pm 3,3$ h bestimmt. Folglich ist nur ein geringer Beitrag an der totalen humanen PFOA-Belastung durch den Verzehr von Rindfleisch anzunehmen. In einer Studie von Kowalczyk *et al.* [209] wurden neben PFOA zusätzlich PFBS, PFHxS und PFOS untersucht. Hierbei wurden Kühe vier Wochen lang mit PFAA-belastetem Futter gefüttert und über den gesamten Zeitraum Plasma- und Milchproben genommen. Nach der Versuchszeit wurde die Hälfte der Versuchstiere geschlachtet und die Gewebe auf PFAS untersucht, während die andere Hälfte der Tiere weitere 21 Tage mit PFAS-freiem Futter gefüttert wurde. Es zeigte sich, dass PFBS und PFOA zwar während der Fütterungszeit mit belastetem Futter im Plasma nachgewiesen werden konnten (PFBS: $1,8 \pm 0,8$ µg/L, PFOA: $8,6 \pm 4,2$ µg/L), ein Nachweis in der Milch war aber nur in einzelnen Proben oberhalb der Nachweisgrenze (*limit of detection*, LOD) von $0,1$ µg/L möglich. Nach der Versuchszeit wurde der höchste PFBS-Gehalt in der Niere ($1,0 \pm 0,3$ µg/kg FM) und der höchste PFOA-Gehalt in der Leber ($10,1 \pm 1,9$ µg/kg FM) nachgewiesen. Im Gegensatz dazu war für PFHxS und PFOS ein erhöhter Übergang in die Milch zu beobachten, über die 14% (PFOS) bzw. 2,5% (PFHxS) der aufgenommenen Substanz von den Tieren ausgeschieden wurde. Beide PFASs waren zudem nach der Schlachtung in den Muskel- und Organgewebe der Tiere in erhöhten Konzentrationen messbar mit Maximalgehalten von $98,2 \pm 30,8$ µg/kg FM PFHxS in der Niere und 3.964 ± 1.035 µg/kg FM PFOS in der Leber.

Es kann geschlussfolgert werden, dass der Verzehr von Milch und Rindfleisch von mit PFAS-belastetem Futter gefütterten Tieren zur PFAS-Exposition der Bevölkerung beitragen kann und somit als potentiell gesundheitliches Risiko angesehen werden muss. Von länger-kettigen PFASs (etwa PFHxS und PFOS) scheint dabei aufgrund ihres Bioakkumulationsvermögens im Rind eine größere Gefahr für die Bevölkerung auszugehen als von kurz-kettigen PFASs (etwa PFBS) oder PFCAs (etwa PFOA) [108,109]. Für andere PFAS, einschließlich der im Freilandversuch hauptsächlich in den Mais aufgenommenen PFCAs PFBA und PFPeA, liegen

keine entsprechenden Studien vor. Für diese Substanzen kann lediglich abgeschätzt werden, dass sie aufgrund ihrer kurzen perfluorierten Alkylkette und der vorliegenden Carboxyl-Kopfgruppe schneller von Nutztieren ausgeschieden werden und der Übergang von PFAS auf den Menschen durch den Verzehr tierischer Lebensmittel damit geringer ist.

7.6 Versuchsübergreifende Diskussion

In dieser Arbeit wurde das Verhalten von verschiedenen PFAS in den Wirkungspfaden Boden – Sickerwasser und Boden – Maispflanze untersucht.

Unabhängig vom Versuchsaufbau konnten PFCAs als Hauptabbauprodukte der beiden untersuchten diPAPs in allen Teilarbeiten dieser Arbeit identifiziert werden. Dabei baute sich 6:2 diPAP zu PFCAs der Kettenlängen C₄ bis C₇ ab, was den Erkenntnissen aus mehreren Studien, in denen dieselben PFCAs als Hauptprodukte nachgewiesen wurden [17,19], entspricht. Für den Abbau von 8:2 diPAP wurden PFCAs der Kettenlängen C₄ bis C₈ als Hauptabbauprodukte identifiziert. PFNA konnte im Gegensatz zu einer Studie von Bizkarguenaga *et al.* [18] nicht als Abbauprodukt nachgewiesen werden. In der genannten Studie entstand PFNA jedoch auch lediglich in minimalen Gehalten im Vergleich zu den PFCAs der Kettenlängen C₄ bis C₈ (PFOA > PFHpA > PFHxA > PFPeA > PFBA > PFNA). Es ist für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Bodensysteme somit denkbar, dass eine PFNA-Bildung aus 8:2 diPAP in einem zu geringen Maße stattfand, um mit den verwendeten analytischen Methoden detektiert werden zu können. Diese Annahme wird dadurch unterstrichen, dass gemäß Bizkarguenaga *et al.* [18] PFBA in höherem Maße als PFNA gebildet wird, jedoch in den durchgeführten Versuchen bereits nur in geringen Gehalten nahe dem LOQ im Boden und Sickerwasser nachgewiesen werden konnte.

Die gebildeten PFCAs wurden im Bodensäulenversuch mit dem Sickerwasser ausgewaschen. Nach Erreichen eines Maximums im Eluat fielen die Konzentrationen zunächst ab, um anschließend in konstant niedriger Konzentration detektiert zu werden. Diese Kontinuität konnte nur im Säulenversuch unter kontrollierten Bedingungen, nicht jedoch im Lysimeterversuch beobachtet werden. Dies ist mit der konstanten Temperatur im Labor sowie der kontinuierlichen Bewässerung erklärbar. Im Gegensatz dazu kam es im Lysimeterversuch

zu Abhängigkeiten des Stoffabbaus von den jahreszeitlichen Gegebenheiten (Temperatur und Niederschlag), was in jährlich steigenden und wieder fallenden Konzentrationskurven resultierte. Folglich sind die beiden durchgeführten Versuche mit diPAPs zwar hinsichtlich der gebildeten Transformationsprodukte vergleichbar, im Fall des Elutionsverhaltens im zeitlichen Verlauf wird jedoch die Grenze der Vergleichbarkeit erreicht.

Die Abbaugeschwindigkeit von 6:2 diPAP unterscheidet sich zwischen dem Lysimeterversuch und dem Bodensäulenversuch. Während für den Abbau im Boden der Lysimeter ein DT_{50} -Wert von 507 Tagen berechnet wurde, liegt dieser in den Bodensäulen bei lediglich 182 Tagen. Der schnellere Abbau von 6:2 diPAP im Bodensäulenversuch im Vergleich zum Lysimeterversuch kann möglicherweise mit der konstanten Umgebungstemperatur im Labor und der gleichbleibenden Bodenfeuchte erklärt werden. Hierdurch werden potentiell bessere Bedingungen für einen Abbau der Substanzen durch Mikroorganismen geschaffen als im Freilandlysimeter, bei dem es im Jahresverlauf zu starken Temperaturschwankungen und einem Wechsel zwischen feuchten und trockenen Perioden kommt. Für den Abbau von 8:2 diPAP scheint dieser Erklärungsansatz nicht zuzutreffen, da die Abbaugeschwindigkeiten hier im Gegensatz zum 6:2 diPAP-Abbau in beiden Versuchssetups vergleichbar waren. Es wurden DT_{50} -Werte von 677 Tagen (Lysimeterversuch) und 630 Tagen (Bodensäulenversuch) berechnet. Scheinbar haben die Unterschiede in den Umgebungsparametern (v.a. Temperatur und Bodenfeuchte) keinen allzu großen Einfluss auf die Abbaugeschwindigkeiten gehabt zu haben. Aufgrund der Komplexität der Matrix Boden muss generell davon ausgegangen werden, dass diverse Faktoren (biotisch und abiotisch) den Abbau von Präkursoren beeinflussen können. Aufgrund der geringen Anzahl an Versuchssetups in der vorliegenden Arbeit kann der jeweilige Einfluss nicht differenziert betrachtet werden.

Die berechneten Halbwertszeiten unterscheiden sich von Ergebnissen anderer Studien. So geben Liu und Liu [22] für den Abbau von 6:2 diPAP einen DT_{50} -Wert von 12 Tagen an, während er für den 8:2 diPAP-Abbau über 1000 Tage beträgt. In der Studie wurde ein semi-dynamischer Reaktoransatz im Labormaßstab gewählt, in dem methanolische diPAP-Lösungen auf natürliche Böden aufgetragen wurden. Das System wurde anschließend für 112 Tage inkubiert. Als Kontrollen wurde sterile Böden eingesetzt, in denen kein diPAP-Abbau beobachtet wurde. Trotz des unterschiedlichen Versuchssetups zeigt sich in der Studie wie

auch in der vorliegenden Arbeit der schnellere Abbau von 6:2 diPAP im Vergleich zu 8:2 diPAP. In einer Studie von Lee *et al.* [17] wurde eine Halbwertszeit von 6:2 diPAP von 60 Tagen in einer Mikrokosmosstudie mit Gestutztem Schneckenklee (*Medicago truncatula*) ermittelt. Eventuelle Einflüsse der Temperatur, des Wassergehaltes und dem Vorliegen von Mikroorganismen im System sind aus diesen Studien nicht ableitbar.

In beiden Versuchsvarianten wurde 6:2 diPAP schneller abgebaut als 8:2 diPAP, was auf die kürzeren polyfluorierten Alkylketten, das niedrigere Molekulargewicht, die höhere Wasserlöslichkeit sowie die damit einhergehende höhere Verfügbarkeit für Mikroorganismen zurückgeführt werden kann [22]. Die mikrobiologische Aktivität wurde von Lee *et al.* [20] als Einflussfaktor auf den Abbau von diPAPs identifiziert. Der schnellere Abbau von 6:2 diPAP in Kombination mit kürzerkettigen Transformationsprodukten resultiert im Vergleich zum 8:2 diPAP-Abbau in einem sowohl zeitlich schneller ablaufenden als auch hinsichtlich der Gesamtmasse umfassenderen PFAS-Austrag aus dem Bodensystem mit dem Sickerwasser. Folglich kann abgeleitet werden, dass Bodenkontaminationen mit 6:2 diPAP kurzfristig zu höheren PFCA-Konzentrationen im Grundwasser führen, während Belastungen mit dem längeren Analogon 8:2 diPAP in zeitlich länger bestehenden Grundwasserkontaminationen resultieren.

Es konnte gezeigt werden, dass beide untersuchten diPAPs innerhalb der oberen Bodenschicht ein immobiles Verhalten aufweisen und nicht mit dem Sickerwasser in tiefere Bodenschichten vorlagert werden. Allerdings bestand ein Substanzabbau von 6:2 diPAP und 8:2 diPAP zu PFCAs verschiedener Kettenlängen. Der diPAP-Abbau war dabei abhängig von Temperatur und Bodenfeuchtigkeit. Eine Auswaschung von PFCAs in Abhängigkeit von der Kettenlänge wurde beobachtet und konnte als Eintragspfad in das Grundwasser identifiziert werden. Da Grundwasser als Quelle für Trinkwasser sowie zur Bewässerung von Nutzpflanzen genutzt wird, ist die Exposition von Menschen und Nutztieren gegenüber PFAS gegeben. Gleichzeitig ist die PFAA-Aufnahme in Nutzpflanzen durch die Anpflanzung auf kontaminierten Feldflächen gegeben. Durch den direkten Verzehr des Mais sowie den indirekten Verzehr von tierischen Produkten ist eine weitere Möglichkeit der Humanbelastung gegeben. Die geringen Abbauraten beider diPAPs unter natürlichen Bedingungen lässt auf einen lang andauernden Bestand des PFAS-Schadensfalls in Rastatt/Baden-Baden schließen, der schlussendlich in einer

potentiellen Exposition der umgebenden Natur, der landwirtschaftlichen Flächen sowie der Bevölkerung resultiert.

Im Vergleich mit den unter kontrollierten Bedingungen in Mitscherlich-Gefäßen gewachsenen Maispflanzen lagen im Freiland – bei nahezu gleicher Belastung im Boden – deutlich geringere Aufnahmeleistungen in die pflanzlichen Kompartimente vor. Dies kann durch den Unterschied zwischen offenem und geschlossenem Versuchssystem erklärt werden. Während im Freiland durch Abbauprozesse gebildete PFCAs bei ausreichend Niederschlag in tiefere Bodenschichten und letztendlich in das Grundwasser transportiert und somit aus dem Gesamtsystem eliminiert werden können, ist dies in einem geschlossenen Pflanzgefäß nicht möglich. Da insbesondere die kurzkettenigen PFCAs von der Pflanze aufgenommen werden, ergeben sich hieraus geringere PFCa-Belastungen in Maispflanzen im Freiland.

Die konstante Bodenfeuchte in den Mitscherlich-Gefäßen des Versuchs unter kontrollierten Bedingungen kann zudem die mikrobiologische Aktivität positiv beeinflusst haben, die nach Lee *et al.* [20] als essentieller Einfluss auf den Abbau von diPAPs anzusehen ist. Die folglich verstärkte PFCa-Bildung führt zu einer höheren Belastung der Pflanze. Zudem liegt bei einer hohen Bodenfeuchte ein größerer Anteil der PFAS in gelöster Form vor, was die passive Stoffaufnahme in den Mais mit dem Wasserstrom unterstützt [71,193]. Diese Unterschiede hinsichtlich der Transportwege im Boden sowie der Stoffaufnahme in die Pflanze lassen eine nur begrenzt mögliche Vergleichbarkeit zwischen Pflanzversuchen im Freiland und unter kontrollierten Bedingungen in einem Treibhaus ableiten.

Zusammenfassend wurden in dieser Arbeit diverse Aspekte des Verhaltens von 6:2 diPAP und 8:2 diPAP als Vorläuferverbindungen von persistenten PFAAs ausgehend von der Matrix Boden beleuchtet. Neben der Elution der gebildeten Degradationsprodukte in das Sickerwasser konnte die Substanzaufnahme in landwirtschaftlich relevante Nutzpflanzen am Beispiel des Mais nachgewiesen werden. Für den Schadensfall in der Region Rastatt/Baden-Baden legen die Untersuchungsergebnisse nahe, dass die dort vorliegende Belastung des Bodens mit verschiedensten bekannten und unbekanntem PFAS noch über einen langen Zeitraum Bestand haben wird. Dabei ist von einer anhaltenden Grundwassergefährdung durch den steten Präkursorenabbau und die darauffolgende Elution von PFCAs verschiedener

Kettenlängen in das Grundwasser auszugehen. Bei einem Anbau von Nutzpflanzen auf den belasteten Feldflächen ist eine Substanzaufnahme in die Pflanze möglich, die – sei es durch den direkten menschlichen Verzehr oder die Verfütterung an Nutztiere im Zuge der Lebensmittelproduktion – zu einer Erhöhung der PFAS-Exposition der Bevölkerung führen kann.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass Laborstudien und Studien unter naturnahen Bedingungen wichtige Werkzeuge zur Erforschung des Verhaltens von PFAS in den natürlichen Wirkungspfaden Boden – Sickerwasser und Boden – Nutzpflanze sind. Ausgehend von den Studienergebnissen lassen sich hierbei generelle Aussagen über 1.) den Substanzabbau von diPAPs als Beispiel für eine hohe Zahl bekannter und unbekannter Präkursoren, 2.) den Transport von PFCAs als Produkte der diPAP-Degradation mit dem Sickerwasser und 3.) die Möglichkeit der PFAS-Aufnahme in Maispflanzen sowie die Substanzverteilung innerhalb der Pflanzen treffen. Die Formulierung genauer Vorhersagen – auch im Hinblick auf den Schadensfall in Baden-Württemberg – ist ausgehend von Laborstudien jedoch schwierig. Dies liegt an der Komplexität des in der Realität vorliegenden Systems aus Boden, Wasser und Pflanzen, das sich nicht exakt in Studien unter (semi-)kontrollierten Bedingungen darstellen lässt. Weitere natürliche Einflussparameter – etwa die Atmosphäre oder mikro- und makrobiologisches Leben – wurden in dieser Arbeit ebenfalls nicht umfassend abgebildet. Folglich ist weitere Forschung notwendig, um das Wirken von PFAS in bestehenden Schadensfällen tiefergehend zu ergründen und schlussendlich Maßnahmen zum Umwelt- und Bevölkerungsschutz ableiten zu können.

8 Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen weiteren Forschungsbedarf im Bereich der Untersuchung des Umweltverhaltens verschiedener PFAS in unterschiedlichen Wirkungspfaden auf.

In dieser Arbeit wurde die Bedeutung von 6:2 diPAP und 8:2 diPAP für die Gesamtbelastung im Schadensfall Rastatt/Baden-Baden deutlich. Angesichts der hohen diPAP-Gehalte in den Feldböden und den von beiden Präkursoren ausgehenden Abbaupfaden hin zu persistenten PFCA's verschiedener Kettenlängen ist ein Einbezug dieser Substanzen in das Analytportfolio von PFAS-Schadenfällen ratsam.

In den bekannten Schadensfällen in Rastatt/Baden-Baden fungiert der Boden als Reservoir für diverse bekannte und unbekannte PFAS. Der Einfluss verschiedener Bodenparameter auf den Abbau von Präkursoren und für den Substanztransport in weitere Systeme ist jedoch nicht hinlänglich erforscht. Derzeit liegen lediglich Studien zur Abhängigkeit von PFAA-Elution aus Bodensäulen und dem Anteil organischen Kohlenstoffs, dem pH-Wert und der Ionenlast im System vor. Hieraus lassen sich jedoch keine Schlüsse auf den Einfluss von Bodenparametern auf den Präkursorenabbau zu, der im Schadensfall essentiell für die Bewertung ist. Da sich die Feldböden verschiedener Schadensfälle jedoch sowohl hinsichtlich ihrer PFAS-Belastung als auch der Eigenschaften des Grundbodens unterscheiden, ist an dieser Stelle weitere Forschung sinnvoll. Dies kann etwa durch Abbaustudien mit verschiedenen Präkursoren in Bodensystemen geschehen, deren Bodenparameter möglichst umfänglich bekannt sind.

Auch die Bildung von NER in mit PFAS belasteten Bodensystemen als mögliche Erklärung für unvollständige Massebilanzierungen ist unvollständig untersucht. So ist zum jetzigen Stand der genaue Bildungsmechanismus unbekannt und eine Identifizierung der gebundenen PFAS nicht möglich. Eine Möglichkeit für Untersuchungen zur Bildung von NER ist der Einsatz radioaktiv (^{14}C) markierter Substanzstandards. Die von diesen Verbindungen ausgehende radioaktive Strahlung ist unabhängig vom Bindungstyp der markierten Substanz messbar. Auch eventuelle Produkte chemischer Reaktionen, die aufgrund fehlender analytischer Standards derzeit nicht erfasst werden können, wären auf diese Weise nachweisbar. Somit könnte eine umfassende Bilanzierung erreicht werden, die neben der Bildung von NER auch

Aufschluss über Abbaureaktionen, Substanztransport im Boden und die Aufnahme in Pflanzen und Tiere geben könnte.

Sowohl in den durchgeführten Lysimeterversuchen im Freiland als auch in den Bodensäulenversuchen unter kontrollierten Bedingungen konnte eine Abhängigkeit der PFAA-Elution von spezifischen Substanzeigenschaften (Kettenlänge und funktionelle Gruppe) nachgewiesen werden. Die untersuchten Präkursoren (6:2 diPAP, 8:2 diPAP sowie eine Mischung verschiedener Vorläufersubstanzen in den belasteten Feldböden) selbst wiesen eine hohe Immobilität auf, sodass sie nach der Versuchszeit von zwei Jahren nicht in tiefere Bodenschichten transportiert worden sind. Dieses Verhalten traf auch auf die langkettigen PFAAs (u.a. PFOS, PFNA und PFDA) zu, die in den dotierten Bodensäulen gar nicht oder nicht vollständig eluiert wurden. Für eine genauere Untersuchung sollten hierfür zeitlich längere Versuchsansätze gewählt werden, um auch das Elutionsverhalten von langkettigen Säuren erfassen zu können. Eine Verlängerung der Versuchszeiten würde zudem den vollständigeren Abbau der untersuchten Präkursoren unterstützen, wodurch Rückschlüsse auf den Fortbestand der untersuchten Schadensfälle gezogen werden könnten.

Eine Versuchsverlängerung ist auch im Fall der Aufwuchsversuche im Freiland ratsam. Da die klimatischen Verhältnisse innerhalb einer Vegetationsperiode einen starken Einfluss auf die PFAS-Aufnahme zeigten, sollten Pflanzkulturen über mehrere Jahre angebaut werden, um die Zusammenhänge zwischen Substanzaufnahme und Wetter näher beleuchten zu können. Zur weiterführenden Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf den Abbau der diPAPs oder weiterer Präkursoren sowie der Substanzaufnahme in Pflanzen können Pflanzversuche in Klimakammern durchgeführt werden. Hierbei wird die Temperatur des Versuchssystems während der gesamten Vegetationsperiode konstant gehalten. Bei parallelen Versuchssetups mit verschiedenen Temperaturen können so konkrete Rückschlüsse auf die Temperaturabhängigkeit von Abbau- und Transportmechanismen der eingesetzten Verbindungen gezogen werden.

Zudem ist über die Jahre von einer Veränderung der PFAS-Zusammensetzung im Boden durch den Abbau von Präkursoren, der damit einhergehenden Bildung von Transformationsprodukten und deren Austrag in das Grundwasser auszugehen. Diese

Veränderung wäre durch langfristige regelmäßige Beprobungen von belasteten Feldböden und darauf gewachsenen Nutzpflanzen überwachbar, wie es bereits im Zuge des Vorerntemonitorings auf Flächen des Schadensfalls Rastatt/Baden-Baden mit diversen Kulturen (verschiedene Getreide, Gemüse und Obst) durchgeführt wird [210]. Mit weiteren Studien zum Übergang von PFAS in Nutzpflanzen wäre zudem die Abschätzung der Humanbelastung durch den Verzehr belasteter landwirtschaftlicher Produkte umfassender. Hierbei sollten diverse Nutzpflanzen und der PFAS-Übergang in verschiedene genutzte Kompartimente (Frucht, Wurzel, Blatt, Samen, etc.) in die Betrachtung einbezogen werden. Auch das indirekte Belastungsrisiko durch tierische Produkte ist in Studien zu berücksichtigen. Zum Bevölkerungsschutz sind künftig umfassende Überwachungen von Grundwasser sowie pflanzlichen und tierischen landwirtschaftlichen Erzeugnissen aus Regionen mit bekannten Schadensfällen durchzuführen.

Neben dem Direktverzehr von belasteten Feldfrüchten muss auch die Möglichkeit weiterer Prozessschritte hin zu einem verarbeiteten Lebensmittel bedacht werden. So ist derzeit nicht untersucht, ob oder inwiefern die Verarbeitung von belasteten Maiskörnern zu Produkten wie beispielsweise Maismehl, Popcorn oder Maiskeimöl mit einem PFAS-Übergang vom Ausgangsprodukt in das Lebensmittel einhergeht. Diese Schritte der Lebensmittelproduktion können im Labormaßstab nachgebildet werden, um ein Verständnis der dabei ablaufenden Prozesse zu schaffen.

Zusätzlich zu den in dieser Arbeit vornehmlich untersuchten Präkursoren 6:2 diPAP und 8:2 diPAP müssen künftig weitere Substanzen, deren Umweltverhalten noch nicht intensiv untersucht wurden, in Studien betrachtet werden. Dies kann in Form von kontrollierten Aufwuchsversuchen geschehen, wie sie in dieser Arbeit beschrieben wurden. Durch diese kann das Verhalten einzelner PFAS-Verbindungen im Wirkungspfad Boden – Nutzpflanze individuell untersucht und stoffspezifische Abbau- und Aufnahmearten abgeleitet werden.

Während der Einfluss von ausgewählten PFCAs und PFSAs auf Biota in mehreren Studien diskutiert wurde [114,211-213], fehlt die ökologische Risikobetrachtung (akute und chronische Toxizität, Kanzerogenität, Bioakkumulationsvermögen, etc.) für die meisten Präkursoren, inklusive der Gruppe der diPAPs. Hinzu kommen weitere monomere (Acrylate,

Sulfonamide, etc.) und polymere PFAS-Verbindungen. Diese sind weder hinsichtlich ihrer Abbaumöglichkeiten im Boden, ihres Transports in weitere Systeme noch ihrer toxikologischen Wirkungen untersucht. Da Präkursoren jedoch einen erheblichen Anteil an der Gesamtbelastung in Schadensfällen wie etwa in Rastatt/Baden-Baden haben, müssen sie künftig weitaus intensiver im Hinblick auf ihre Umweltverhalten untersucht werden.

Für die umfassende Betrachtung von mit PFAS belasteten Systemen und davon ausgehenden Wirkungspfaden sind Weiterentwicklungen von analytischen Methoden unerlässlich. Durch die Erweiterung des Analytportfolios um diverse Präkursoren, PFAS-Polymere oder sonstige derzeit nur unzulänglich erfassbare Substanzen wäre die Möglichkeit von individuellen Bewertungen von Schadensfällen gegeben. Für die Untersuchung von Abbaupfaden aus Präkursoren wäre zudem die Entwicklung von gaschromatographischen Methoden für die Detektion und Quantifizierung von flüchtigen Zwischenprodukten sowie deren Anwendung auf naturnahen Bodensystemen sinnvoll. Letztendlich wird an dieser Stelle die Vereinheitlichung bereits bestehender analytischer Methoden empfohlen. Insbesondere das (d)TOP-Assay, das einen guten Überblick über die Gesamtbelastung eines Systems mit PFAS gibt, ist nicht standardisiert, wodurch unterschiedliche Aufarbeitungen zu nur schlecht miteinander vergleichbaren Ergebnissen führen.

9 Literaturverzeichnis

1. Cousins I. T., DeWitt J. C., Glüge J., Goldenman G., Herzke D., Lohmann R., Ng C. A., Scheringer M. and Wang Z.: *The high persistence of PFAS is sufficient for their management as a chemical class*. Environmental Science: Processes & Impacts **2020**, 22, 2307-2312.
2. Lesmeister L., Lange F. T., Breuer J., Biegel-Engler A., Giese E. and Scheurer M.: *Extending the knowledge about PFAS bioaccumulation factors for agricultural plants – A review*. Science of The Total Environment **2021**, 766, 142640.
3. Fenton S. E., Ducatman A., Boobis A., DeWitt J. C., Lau C., Ng C., Smith J. S. and Roberts S. M.: *Per- and Polyfluoroalkyl Substance Toxicity and Human Health Review: Current State of Knowledge and Strategies for Informing Future Research*. Environmental Toxicology and Chemistry **2021**, 40, 606-630.
4. Houtz E. F., Sutton R., Park J.-S. and Sedlak M.: *Poly- and perfluoroalkyl substances in wastewater: Significance of unknown precursors, manufacturing shifts, and likely AFFF impacts*. Water Research **2016**, 95, 142-149.
5. Zhang W., Pang S., Lin Z., Mishra S., Bhatt P. and Chen S.: *Biotransformation of perfluoroalkyl acid precursors from various environmental systems: advances and perspectives*. Environmental Pollution **2021**, 272, 115908.
6. Buck R. C., Franklin J., Berger U., Conder J. M., Cousins I. T., de Voogt P., Jensen A. A., Kannan K., Mabury S. A. and van Leeuwen S. P.: *Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins*. Integr Environ Assess Manag **2011**, 7, 513-41.
7. Nürenberg G., Nödler K., Lange F. T., Carsten S., Huber K. and Scheurer M.: *Nachweis von polyfluorierten Alkylphosphatestern (PAP) und Perfluoroktansulfonamidoethanol-basierten Phosphatestern (SAmPAP) in Böden*. Mitt Umweltchem Ökotox **2018**, 24. Jahrg. 2018/ Nr. 2, 28-32.
8. de Voogt P. and Saez M.: *Analytical chemistry of perfluoroalkylated substances*. Trends in Analytical Chemistry **2006**, 25, 326 - 342.
9. van Leeuwen S. P., Karrman A., van Bavel B., de Boer J. and Lindstrom G.: *Struggle for quality in determination of perfluorinated contaminants in environmental and human samples*. Environ Sci Technol **2006**, 40, 7854-60.
10. Landesamt für Natur Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen: *Verbreitung von PFT in der Umwelt: Ursachen – Untersuchungsstrategie – Ergebnisse – Maßnahmen (LANUV-Fachbericht 34)*. **2011**.
11. Beesoon S., Webster G. M., Shoeib M., Harner T., Benskin J. P. and Martin J. W.: *Isomer profiles of perfluorochemicals in matched maternal, cord, and house dust samples: manufacturing sources and transplacental transfer*. Environ Health Perspect **2011**, 119, 1659-64.

-
12. Bao J., Liu W., Liu L., Jin Y., Dai J., Ran X., Zhang Z. and Tsuda S.: *Perfluorinated compounds in the environment and the blood of residents living near fluorochemical plants in Fuxin, China*. Environ Sci Technol **2011**, 45, 8075-80.
 13. Dinglasan-Panlilio M. J., Prakash S. S. and Baker J. E.: *Perfluorinated compounds in the surface waters of Puget Sound, Washington and Clayoquot and Barkley Sounds, British Columbia*. Marine Pollution Bulletin **2014**, 78, 173-180.
 14. Vereinte Nationen (UN): *Protokoll von Kyoto zum Rahmenübereinkommen der Vereinten Nationen über Klimaänderungen* **1997**.
 15. Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD): *Reconciling Terminology of the Universe of Per- and Polyfluoroalkyl Substances: Recommendations and Practical Guidance*. OECD Environment, Health and Safety Publications **2021**, 61.
 16. Wang Z., Buser A. M., Cousins I. T., Demattio S., Drost W., Johansson O., Ohno K., Patlewicz G., Richard A. M., Walker G. W., White G. S. and Leinala E.: *A New OECD Definition for Per- and Polyfluoroalkyl Substances*. Environmental Science & Technology **2021**, 55, 15575-15578.
 17. Lee H., Tevlin A. G., Mabury S. A. and Mabury S. A.: *Fate of Polyfluoroalkyl Phosphate Diesters and Their Metabolites in Biosolids-Applied Soil: Biodegradation and Plant Uptake in Greenhouse and Field Experiments*. Environmental Science & Technology **2014**, 48, 340-349.
 18. Bizkarguenaga E., Zabaleta I., Prieto A., Fernandez L. A. and Zuloaga O.: *Uptake of 8:2 perfluoroalkyl phosphate diester and its degradation products by carrot and lettuce from compost-amended soil*. Chemosphere **2016**, 152, 309-17.
 19. Benskin J. P., Ikonomou M. G., Gobas F. A., Begley T. H., Woudneh M. B. and Cosgrove J. R.: *Biodegradation of N-ethyl perfluorooctane sulfonamido ethanol (EtFOSE) and EtFOSE-based phosphate diester (SAmPAP diester) in marine sediments*. Environ Sci Technol **2013**, 47, 1381-9.
 20. Lee H., D'Eon J. and Mabury S. A.: *Biodegradation of polyfluoroalkyl phosphates as a source of perfluorinated acids to the environment*. Environ Sci Technol **2010**, 44, 3305-10.
 21. Wang N., Szostek B., Buck R. C., Folsom P. W., Sulecki L. M. and Gannon J. T.: *8-2 fluorotelomer alcohol aerobic soil biodegradation: pathways, metabolites, and metabolite yields*. Chemosphere **2009**, 75, 1089-96.
 22. Liu C. and Liu J.: *Aerobic biotransformation of polyfluoroalkyl phosphate esters (PAPs) in soil*. Environmental Pollution **2016**, 212, 230-237.
 23. Wang Z., Goldenman G., Tugran T., McNeil A. and Jones M.: *Nordic Working Paper: Per- and polyfluoroalkylether substances: identity, production and use*. Nordic Council of Ministers **2020**, NA2020:901.
 24. Bao Y., Huang J., Cagnetta G. and Yu G.: *Removal of F-53B as PFOS alternative in chrome plating wastewater by UV/Sulfite reduction*. Water Research **2019**, 163, 114907.
 25. Ti B., Li L., Liu J. and Chen C.: *Global distribution potential and regional environmental risk of F-53B*. Science of The Total Environment **2018**, 640-641, 1365-1371.
-

26. Buck R. C., Korzeniowski S. H., Laganis E. and Adamsky F.: *Identification and classification of commercially relevant per- and poly-fluoroalkyl substances (PFAS)*. Integrated Environmental Assessment and Management **2021**, 17, 1045-1055.
27. Gebbink W., Ullah S., Sandblom O. and Berger U.: *Polyfluoroalkyl phosphate esters and perfluoroalkyl carboxylic acids in target food samples and packaging—method development and screening*. Environmental Science and Pollution Research **2013**, 20, 7949-7958.
28. Schlummer M., Gruber L., Fiedler D., Kizlauskas M. and Mueller J.: *Detection of fluorotelomer alcohols in indoor environments and their relevance for human exposure*. Environ Int **2013**, 57-58, 42-9.
29. Albers M.: *Analytik und Elimination von perfluorierten Tensiden aus Prozesswässern der Galvanik* Dissertation, Bergische Universität, Wuppertal, **2011**.
30. Washington J. W., Jenkins T. M., Rankin K. and Naile J. E.: *Decades-scale degradation of commercial, side-chain, fluorotelomer-based polymers in soils and water*. Environ Sci Technol **2015**, 49, 915-23.
31. Washington J. W., Naile J. E., Jenkins T. M. and Lynch D. G.: *Characterizing fluorotelomer and polyfluoroalkyl substances in new and aged fluorotelomer-based polymers for degradation studies with GC/MS and LC/MS/MS*. Environ Sci Technol **2014**, 48, 5762-9.
32. D'Agostino L. A. and Mabury S. A.: *Identification of novel fluorinated surfactants in aqueous film forming foams and commercial surfactant concentrates*. Environ Sci Technol **2014**, 48, 121-9.
33. Umweltbundesamt: *Guide: Environmentally responsible use of fluorinated fire-fighting foams*. **2013**.
34. Barzen-Hanson K. A., Roberts S. C., Choyke S., Oetjen K., McAlees A., Riddell N., McCrindle R., Ferguson P. L., Higgins C. P. and Field J. A.: *Discovery of 40 Classes of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Historical Aqueous Film-Forming Foams (AFFFs) and AFFF-Impacted Groundwater*. Environ Sci Technol **2017**, 51, 2047-2057.
35. Schmeisser M. and Satori P.: *Die elektrochemische Fluorierung*. Chemie Ingenieur Technik **1964**, 36, 9-14.
36. Fricke M. and Lahl U.: *Risikobewertung von Perfluortensiden als Beitrag zur aktuellen Diskussion zum REACH-Dossier der EU-Kommission*. Z Umweltchem Ökotox **2005**, 17, 36 - 49.
37. Stahl T., Falk S. and Brunn H.: *Verbreitet, aber kaum bewertet - perfluorierte Alkylsubstanzen*. Nachrichten aus der Chemie **2015**, 63, 557-562.
38. Groffen T., Eens M. and Bervoets L.: *Do concentrations of perfluoroalkylated acids (PFAAs) in isopods reflect concentrations in soil and songbirds? A study using a distance gradient from a fluorochemical plant*. Science of The Total Environment **2019**, 657, 111-123.

-
39. Wang Y., Fu J., Wang T., Liang Y., Pan Y., Cai Y. and Jiang G.: *Distribution of Perfluorooctane Sulfonate and Other Perfluorochemicals in the Ambient Environment around a Manufacturing Facility in China*. Environmental Science & Technology **2010**, 44, 8062-8067.
 40. Anderson R. H., Long G. C., Porter R. C. and Anderson J. K.: *Occurrence of select perfluoroalkyl substances at U.S. Air Force aqueous film-forming foam release sites other than fire-training areas: Field-validation of critical fate and transport properties*. Chemosphere **2016**, 150, 678-685.
 41. Reinikainen J., Perkola N., Äystö L. and Sorvari J.: *The occurrence, distribution, and risks of PFAS at AFFF-impacted sites in Finland*. Science of The Total Environment **2022**, 829, 154237.
 42. Bräunig J., Baduel C., Barnes C. M. and Mueller J. F.: *Leaching and bioavailability of selected perfluoroalkyl acids (PFAAs) from soil contaminated by firefighting activities*. Sci Total Environ **2019**, 646, 471-479.
 43. Høisæter Å., Pfaff A. and Breedveld G. D.: *Leaching and transport of PFAS from aqueous film-forming foam (AFFF) in the unsaturated soil at a firefighting training facility under cold climatic conditions*. Journal of Contaminant Hydrology **2019**, 222, 112-122.
 44. Coggan T. L., Moodie D., Kolobaric A., Szabo D., Shimeta J., Crosbie N. D., Lee E., Fernandes M. and Clarke B. O.: *An investigation into per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in nineteen Australian wastewater treatment plants (WWTPs)*. Heliyon **2019**, 5, e02316.
 45. Semerád J., Hatasová N., Grasserová A., Černá T., Filipová A., Hanč A., Innemanová P., Pivokonský M. and Cajthaml T.: *Screening for 32 per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) including GenX in sludges from 43 WWTPs located in the Czech Republic - Evaluation of potential accumulation in vegetables after application of biosolids*. Chemosphere **2020**, 261, 128018.
 46. Houtz E., Wang M. and Park J.-S.: *Identification and Fate of Aqueous Film Forming Foam Derived Per- and Polyfluoroalkyl Substances in a Wastewater Treatment Plant*. Environmental Science & Technology **2018**, 52, 13212-13221.
 47. Xu B., Liu S., Zhou J. L., Zheng C., Weifeng J., Chen B., Zhang T. and Qiu W.: *PFAS and their substitutes in groundwater: Occurrence, transformation and remediation*. Journal of Hazardous Materials **2021**, 412, 125159.
 48. Hepburn E., Madden C., Szabo D., Coggan T. L., Clarke B. and Currell M.: *Contamination of groundwater with per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) from legacy landfills in an urban re-development precinct*. Environmental Pollution **2019**, 248, 101-113.
 49. Gallen C., Eaglesham G., Drage D., Nguyen T. H. and Mueller J. F.: *A mass estimate of perfluoroalkyl substance (PFAS) release from Australian wastewater treatment plants*. Chemosphere **2018**, 208, 975-983.
 50. Röhler K., Haluska A. A., Susset B., Liu B. and Grathwohl P.: *Long-term behavior of PFAS in contaminated agricultural soils in Germany*. Journal of Contaminant Hydrology **2021**, 241, 103812.
-

-
51. Breuer J., Mechler M., Mokry M. and Zoska M.: *Ergebnisse der Versuche zur landwirtschaftlichen Nutzung von PFC-belasteten Böden*. Landinfo **2018**, 4, 46-49.
 52. Kotthoff M., Fliedner A., Rüdell H., Göckener B., Bücking M., Biegel-Engler A. and Koschorreck J.: *Per- and polyfluoroalkyl substances in the German environment – Levels and patterns in different matrices*. Science of The Total Environment **2020**, 740, 140116.
 53. Söhlmann R., Striegel G. and Lange F. T.: *Die Anwendung der Summenparameter EOF und AOF bei der Untersuchung der Tiefenverlagerung von Perfluoralkyl- und Polyfluoralkylverbindungen (PFAS) in belasteten Böden in Mittelbaden*. Mitt Umweltchem Ökotox **2018**, 24. Jahrg. 2018/ Nr., 89-91.
 54. Skutlarek D., Exner M. and Farber H.: *Perfluorinated surfactants in surface and drinking waters*. Environ Sci Pollut Res Int **2006**, 13, 299-307.
 55. Möller A., Ahrens L., Surm R., Westerveld J., van der Wielern F., Ebinghaus R. and de Voogt P.: *Distribution and sources of polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the River Rhine watershed*. Environmental Pollution **2010**, 158, 3243-3250.
 56. Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen: *Verbreitung von PFT in der Umwelt: Ursachen – Untersuchungsstrategie – Ergebnisse – Maßnahmen*. LANUV-Fachbericht **2011**, 34.
 57. Scott B. F., Spencer C., Lopez E. and Muir D. C. G.: *Perfluorinated Alkyl Acid Concentrations in Canadian Rivers and Creeks*. Water Quality Research Journal **2009**, 44, 263-277.
 58. Junttila V., Vähä E., Perkola N., Räike A., Siimes K., Mehtonen J., Kankaanpää H. and Mannio J.: *PFASs in Finnish Rivers and Fish and the Loading of PFASs to the Baltic Sea*. Water **2019**, 11, 870.
 59. Loos R., Gawlik B. M., Locoro G., Rimaviciute E., Contini S. and Bidoglio G.: *EU Wide Monitoring Survey of Polar Persistent Pollutants in European River Waters*. European Commission, Joint Research Centre. Institute for Environment and Sustainability **2008**.
 60. Wang S., Cai Y., Ma L., Lin X., Li Q., Li Y. and Wang X.: *Perfluoroalkyl substances in water, sediment, and fish from a subtropical river of China: Environmental behaviors and potential risk*. Chemosphere **2022**, 288, 132513.
 61. Colomer-Vidal P., Jiang L., Mei W., Luo C., Lacorte S., Rigol A. and Zhang G.: *Plant uptake of perfluoroalkyl substances in freshwater environments (Dongzhulong and Xiaoqing Rivers, China)*. Journal of Hazardous Materials **2022**, 421, 126768.
 62. Liu Z., Lu Y., Song X., Jones K., Sweetman A. J., Johnson A. C., Zhang M., Lu X. and Su C.: *Multiple crop bioaccumulation and human exposure of perfluoroalkyl substances around a mega fluorochemical industrial park, China: Implication for planting optimization and food safety*. Environment International **2019**, 127, 671-684.
 63. Lan Z., Zhou M., Yao Y. and Sun H.: *Plant uptake and translocation of perfluoroalkyl acids in a wheat–soil system*. Environmental Science and Pollution Research **2018**, 25, 30907-30916.
-

-
64. Zhao S., Fang S., Zhu L., Liu L., Liu Z. and Zhang Y.: *Mutual impacts of wheat (*Triticum aestivum* L.) and earthworms (*Eisenia fetida*) on the bioavailability of perfluoroalkyl substances (PFASs) in soil*. Environmental Pollution **2014**, 184, 495-501.
 65. Krippner J., Falk S., Brunn H., Georgii S., Schubert S. and Stahl T.: *Accumulation Potentials of Perfluoroalkyl Carboxylic Acids (PFCAs) and Perfluoroalkyl Sulfonic Acids (PFSA) in Maize (*Zea mays*)*. Journal of Agricultural and Food Chemistry **2015**, 63, 3646-3653.
 66. Zhang M., Wang P., Lu Y., Lu X., Zhang A., Liu Z., Zhang Y., Khan K. and Sarvajayakesavalu S.: *Bioaccumulation and human exposure of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in vegetables from the largest vegetable production base of China*. Environment International **2020**, 135, 105347.
 67. Li P., Oyang X., Zhao Y., Tu T., Tian X., Li L., Zhao Y., Li J. and Xiao Z.: *Occurrence of perfluorinated compounds in agricultural environment, vegetables, and fruits in regions influenced by a fluorine-chemical industrial park in China*. Chemosphere **2019**, 225, 659-667.
 68. Blaine A. C., Rich C. D., Sedlacko E. M., Hyland K. C., Stushnoff C., Dickenson E. R. V. and Higgins C. P.: *Perfluoroalkyl Acid Uptake in Lettuce (*Lactuca sativa*) and Strawberry (*Fragaria ananassa*) Irrigated with Reclaimed Water*. Environmental Science & Technology **2014**, 48, 14361-14368.
 69. Blaine A. C., Rich C. D., Hundal L. S., Lau C., Mills M. A., Harris K. M. and Higgins C. P.: *Uptake of Perfluoroalkyl Acids into Edible Crops via Land Applied Biosolids: Field and Greenhouse Studies*. Environmental Science & Technology **2013**, 47, 14062-14069.
 70. Krippner J., Brunn H., Falk S., Georgii S., Schubert S. and Stahl T.: *Effects of chain length and pH on the uptake and distribution of perfluoroalkyl substances in maize (*Zea mays*)*. Chemosphere **2014**, 94, 85-90.
 71. Wang T.-T., Ying G.-G., Shi W.-J., Zhao J.-L., Liu Y.-S., Chen J., Ma D.-D. and Xiong Q.: *Uptake and Translocation of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctanesulfonic Acid (PFOS) by Wetland Plants: Tissue- and Cell-Level Distribution Visualization with Desorption Electrospray Ionization Mass Spectrometry (DESI-MS) and Transmission Electron Microscopy Equipped with Energy-Dispersive Spectroscopy (TEM-EDS)*. Environmental Science & Technology **2020**, 54, 6009-6020.
 72. Stahl T., Heyn J., Thiele H., Huther J., Failing K., Georgii S. and Brunn H.: *Carryover of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) from soil to plants*. Arch Environ Contam Toxicol **2009**, 57, 289-98.
 73. Ding G., Wouterse M., Baerselman R. and Peijnenburg W. J. G. M.: *Toxicity of Polyfluorinated and Perfluorinated Compounds to Lettuce (*Lactuca sativa*) and Green Algae (*Pseudokirchneriella subcapitata*)*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology **2012**, 62, 49-55.
 74. Li M. H.: *Toxicity of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid to plants and aquatic invertebrates*. Environ Toxicol **2009**, 24, 95-101.
-

-
75. Fan L., Tang J., Zhang D., Ma M., Wang Y. and Han Y.: *Investigations on the phytotoxicity of perfluorooctanoic acid in Arabidopsis thaliana*. Environmental Science and Pollution Research **2020**, 27, 1131-1143.
 76. Yang X., Ye C., Liu Y. and Zhao F.-J.: *Accumulation and phytotoxicity of perfluorooctanoic acid in the model plant species Arabidopsis thaliana*. Environmental Pollution **2015**, 206, 560-566.
 77. Abercrombie S. A., de Perre C., Choi Y. J., Tornabene B. J., Sepulveda M. S., Lee L. S. and Hoverman J. T.: *Larval amphibians rapidly bioaccumulate poly- and perfluoroalkyl substances*. Ecotoxicol Environ Saf **2019**, 178, 137-145.
 78. Hoa N. T. Q., Lieu T. T., Anh H. Q., Huong N. T. A., Nghia N. T., Chuc N. T., Quang P. D., Vi P. T. and Tuyen L. H.: *Perfluoroalkyl substances (PFAS) in freshwater fish from urban lakes in Hanoi, Vietnam: concentrations, tissue distribution, and implication for risk assessment*. Environ Sci Pollut Res Int **2022**.
 79. Routti H., Krafft B. A., Herzke D., Eisert R. and Oftedal O.: *Perfluoroalkyl substances detected in the world's southernmost marine mammal, the Weddell seal (Leptonychotes weddellii)*. Environ Pollut **2015**, 197, 62-7.
 80. Dietz R., Bossi R., Riget F. F., Sonne C. and Born E. W.: *Increasing perfluoroalkyl contaminants in east greenland polar bears (Ursus maritimus): a new toxic threat to the Arctic bears*. Environ Sci Technol **2008**, 42, 2701-7.
 81. De Silva A. O. and Mabury S. A.: *Isolating isomers of perfluorocarboxylates in polar bears (Ursus maritimus) from two geographical locations*. Environ Sci Technol **2004**, 38, 6538-45.
 82. Essumang D. K., Eshun A., Hogarh J. N., Bentum J. K., Adjei J. K., Negishi J., Nakamichi S., Habibullah-Al-Mamun M. and Masunaga S.: *Perfluoroalkyl acids (PFAAs) in the Pra and Kakum River basins and associated tap water in Ghana*. Sci Total Environ **2017**, 579, 729-735.
 83. Sharma B. M., Bharat G. K., Tayal S., Larssen T., Bečanová J., Karásková P., Whitehead P. G., Futter M. N., Butterfield D. and Nizzetto L.: *Perfluoroalkyl substances (PFAS) in river and ground/drinking water of the Ganges River basin: Emissions and implications for human exposure*. Environmental Pollution **2016**, 208, 704-713.
 84. Thompson J., Eaglesham G. and Mueller J.: *Concentrations of PFOS, PFOA and other perfluorinated alkyl acids in Australian drinking water*. Chemosphere **2011**, 83, 1320-5.
 85. Bao J., Yu W.-J., Liu Y., Wang X., Jin Y.-H. and Dong G.-H.: *Perfluoroalkyl substances in groundwater and home-produced vegetables and eggs around a fluorochemical industrial park in China*. Ecotoxicology and Environmental Safety **2019**, 171, 199-205.
 86. Huset C. A. and M. Barry K.: *Quantitative determination of perfluoroalkyl substances (PFAS) in soil, water, and home garden produce*. MethodsX **2018**, 5, 697-704.
 87. Scher D. P., Kelly J. E., Huset C. A., Barry K. M., Hoffbeck R. W., Yingling V. L. and Messing R. B.: *Occurrence of perfluoroalkyl substances (PFAS) in garden produce at homes with a history of PFAS-contaminated drinking water*. Chemosphere **2018**, 196, 548-555.
-

-
88. Morales-McDevitt M. E., Becanova J., Blum A., Bruton T. A., Vojta S., Woodward M. and Lohmann R.: *The Air That We Breathe: Neutral and Volatile PFAS in Indoor Air*. Environmental Science & Technology Letters **2021**, 8, 897-902.
 89. Zhang B., He Y., Huang Y., Hong D., Yao Y., Wang L., Sun W., Yang B., Huang X., Song S., Bai X., Guo Y., Zhang T. and Sun H.: *Novel and legacy poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in indoor dust from urban, industrial, and e-waste dismantling areas: The emergence of PFAS alternatives in China*. Environmental Pollution **2020**, 263, 114461.
 90. Zheng G., Boor B. E., Schreder E. and Salamova A.: *Indoor exposure to per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the childcare environment*. Environmental Pollution **2020**, 258, 113714.
 91. Holzer J., Goen T., Just P., Reupert R., Rauchfuss K., Kraft M., Muller J. and Wilhelm M.: *Perfluorinated compounds in fish and blood of anglers at Lake Mohne, Sauerland area, Germany*. Environ Sci Technol **2011**, 45, 8046-52.
 92. Göckener B., Weber T., Rüdell H., Bücking M. and Kolossa-Gehring M.: *Human biomonitoring of per- and polyfluoroalkyl substances in German blood plasma samples from 1982 to 2019*. Environment International **2020**, 145, 106123.
 93. Awad R., Zhou Y., Nyberg E., Namazkar S., Yongning W., Xiao Q., Sun Y., Zhu Z., Bergman Å. and Benskin J. P.: *Emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in human milk from Sweden and China*. Environmental Science: Processes & Impacts **2020**, 22, 2023-2030.
 94. Serrano L., Iribarne-Durán L. M., Suárez B., Artacho-Cordón F., Vela-Soria F., Peña-Caballero M., Hurtado J. A., Olea N., Fernández M. F. and Freire C.: *Concentrations of perfluoroalkyl substances in donor breast milk in Southern Spain and their potential determinants*. International Journal of Hygiene and Environmental Health **2021**, 236, 113796.
 95. Zheng G., Schreder E., Dempsey J. C., Uding N., Chu V., Andres G., Sathyanarayana S. and Salamova A.: *Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Breast Milk: Concerning Trends for Current-Use PFAS*. Environmental Science & Technology **2021**, 55, 7510-7520.
 96. Fiedler H. and Sadia M.: *Regional occurrence of perfluoroalkane substances in human milk for the global monitoring plan under the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants during 2016–2019*. Chemosphere **2021**, 277, 130287.
 97. Tornabene B. J., Chislock M. F., Gannon M. E., Sepúlveda M. S. and Hoverman J. T.: *Relative acute toxicity of three per- and polyfluoroalkyl substances on nine species of larval amphibians*. Integrated Environmental Assessment and Management **2021**, 17, 684-690.
 98. Flynn R. W., Hoover G., Iacchetta M., Guffey S., de Perre C., Huerta B., Li W., Hoverman J. T., Lee L. and Sepúlveda M. S.: *Comparative Toxicity of Aquatic Per- and Polyfluoroalkyl Substance Exposure in Three Species of Amphibians*. Environmental Toxicology and Chemistry **2022**.
-

-
99. Gaballah S., Swank A., Sobus J. R., Howey X. M., Schmid J., Catron T., McCord J., Hines E., Strynar M. and Tal T.: *Evaluation of Developmental Toxicity, Developmental Neurotoxicity, and Tissue Dose in Zebrafish Exposed to GenX and Other PFAS*. Environmental Health Perspectives **2020**, 128, 047005.
100. Sinclair G. M., Long S. M. and Jones O. A. H.: *What are the effects of PFAS exposure at environmentally relevant concentrations?* Chemosphere **2020**, 258, 127340.
101. Taylor K. W., Hoffman K., Thayer K. A. and Daniels J. L.: *Polyfluoroalkyl Chemicals and Menopause among Women 20-65 Years of Age (NHANES)*. Environmental Health Perspectives **2014**, 122, 145-150.
102. Lopez-Espinosa M.-J., Fletcher T., Armstrong B., Genser B., Dhataria K., Mondal D., Ducatman A. and Leonardi G.: *Association of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) with Age of Puberty among Children Living near a Chemical Plant*. Environmental Science & Technology **2011**, 45, 8160-8166.
103. Zhou W., Zhang L., Tong C., Fang F., Zhao S., Tian Y., Tao Y. and Zhang J.: *Plasma Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances Concentration and Menstrual Cycle Characteristics in Preconception Women*. Environmental Health Perspectives **2017**, 125, 067012.
104. Tsai M.-S., Lin C.-Y., Lin C.-C., Chen M.-H., Hsu S. H. J., Chien K.-L., Sung F.-C., Chen P.-C. and Su T.-C.: *Association between perfluoroalkyl substances and reproductive hormones in adolescents and young adults*. International Journal of Hygiene and Environmental Health **2015**, 218, 437-443.
105. Di Nisio A., Rocca M. S., Sabovic I., De Rocco Ponce M., Corsini C., Guidolin D., Zanon C., Acquasaliente L., Carosso A. R., De Toni L. and Foresta C.: *Perfluorooctanoic acid alters progesterone activity in human endometrial cells and induces reproductive alterations in young women*. Chemosphere **2020**, 242, 125208.
106. Tsai M.-S., Chang S.-H., Kuo W.-H., Kuo C.-H., Li S.-Y., Wang M.-Y., Chang D.-Y., Lu Y.-S., Huang C.-S., Cheng A.-L., Lin C.-H. and Chen P.-C.: *A case-control study of perfluoroalkyl substances and the risk of breast cancer in Taiwanese women*. Environment International **2020**, 142, 105850.
107. Omoike O. E., Pack R. P., Mamudu H. M., Liu Y. and Wang L.: *A cross-sectional study of the association between perfluorinated chemical exposure and cancers related to deregulation of estrogen receptors*. Environmental Research **2021**, 196, 110329.
108. Conder J. M., Hoke R. A., De Wolf W., Russell M. H. and Buck R. C.: *Are PFCAs bioaccumulative? A critical review and comparison with regulatory criteria and persistent lipophilic compounds*. Environ Sci Technol **2008**, 42, 995-1003.
109. Cousins I. T., DeWitt J. C., Glüge J., Goldenman G., Herzke D., Lohmann R., Miller M., Ng C. A., Scheringer M., Vierke L. and Wang Z.: *Strategies for grouping per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) to protect human and environmental health*. Environmental Science: Processes & Impacts **2020**, 22, 1444-1460.
110. Danish Ministry of the Environment: *Survey of PFOS, PFOA and other perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances. Environmental Project No. 1475. 2013*.
-

-
111. Li Y., Xu Y., Scott K., Lindh C., Jakobsson K. and Fletcher T.: *Half-lives of PFOA, PFPeS, PFHxS, PFHpS and PFOS after end of exposure to contaminated drinking water.* Environmental Epidemiology **2019**, 3, 237.
 112. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain: *Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food.* EFSA J **2020**, 18, e06223.
 113. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM): *Risk to human health related to the presence of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid in food.* EFSA Journal **2018**, 16, 5194.
 114. OECD: *Hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts.* ENV/JM/RD(2002)17/FINAL. **2002**.
 115. Das Europäische Parlament und der Rat der Europäischen Union: *Richtlinie 2006/122/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. Dezember 2006 zur dreißigsten Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Perfluorooctansulfonate).* Official Journal of the European Union **2006**.
 116. Stockholm Convention: *Decision SC-4/17: Listing of perfluorooctane sulfonic acid, its salts and perfluorooctane sulfonyl fluoride.* **2009**.
 117. Das Europäische Parlament und der Rat der Europäischen Union: *Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Chemikalienagentur, zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und zur Aufhebung der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 1488/94 der Kommission, der Richtlinie 76/769/EWG des Rates sowie der Richtlinien 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/EG und 2000/21/EG der Kommission; Anhang XVII; Stand: 07.01.2019.* **2006**.
 118. Das Europäische Parlament und der Rat der Europäischen Union: *Verordnung (EU) 2019/1021 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. Juni 2019 über persistente organische Schadstoffe.* **2019**.
 119. Europäische Kommission: *Verordnung (EU) 2017/1000 der Kommission vom 13. Juni 2017 zur Änderung von Anhang XVII der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH) betreffend Perfluorooctansäure (PFOA), ihre Salze und PFOA-Vorläuferverbindungen.* Amtsblatt der Europäischen Union **2017**, L150/14.
 120. United Nations - Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants: *Proposal to list pentadecafluorooctanoic acid (CAS No: 335-67-1, PFOA, perfluorooctanoic acid), its salts and PFOA-related compounds in Annexes A, B and/or C to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants.* UNEP/POPS/POPRC.11/5 **2015**.
-

-
121. Europäische Kommission: *Delegierte Verordnung (EU) 2020/784 der Kommission vom 8. April 2020 zur Änderung des Anhangs I der Verordnung (EU) 2019/1021 des Europäischen Parlaments und des Rates hinsichtlich der Aufnahme von Perfluorooctansäure (PFOA), ihrer Salze und von PFOA-Vorläuferverbindungen*. Amtsblatt der Europäischen Union **2020**, L188/1.
122. Europäische Kommission: *Verordnung (EU) 2021/1297 der Kommission vom 4. August 2021 zur Änderung des Anhangs XVII der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates hinsichtlich perfluorierter Carbonsäuren mit 9 bis 14 Kohlenstoffatomen in der Kette (C9-C14-PFCA), ihrer Salze und C9-C14-PFCA-verwandter Stoffe*. Amtsblatt der Europäischen Union **2021**, L282/29.
123. European Chemicals Agency: *Annex XV Restriction Report - Proposal for a Restriction: Undecafluorohexanoic acid (PFHxA), its salts and related substances*. **2019**.
124. European Chemicals Agency: *Annex XV Restriction Report - Proposal for a Restriction: Perfluorohexane sulfonic acid (PFHxS), its salts and PFHxS-related substances*. **2019**.
125. Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz: *Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung - DüMV)*. **2012**.
126. Umweltbundesamt: *Stellungnahme: Perfluorierte Verbindungen: Falscher Alarm oder berechtigte Sorge?* **2007**.
127. Europäisches Parlament: *Entschließung des Europäischen Parlaments vom 10. Juli 2020 zu der Nachhaltigkeitsstrategie für Chemikalien (2020/2531(RSP))*. Nachhaltigkeitsstrategie für Chemikalien **2020**, P9_TA(2020)0201.
128. Al Amin M., Sobhani Z., Liu Y., Dharmaraja R., Chadalavada S., Naidu R., Chalker J. M. and Fang C.: *Recent advances in the analysis of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)—A review*. Environmental Technology & Innovation **2020**, 19, 100879.
129. Mulabagal V., Liu L., Qi J., Wilson C. and Hayworth J. S.: *A rapid UHPLC-MS/MS method for simultaneous quantitation of 23 perfluoroalkyl substances (PFAS) in estuarine water*. Talanta **2018**, 190, 95-102.
130. Timshina A., Aristizabal-Henao J. J., Da Silva B. F. and Bowden J. A.: *The last straw: Characterization of per- and polyfluoroalkyl substances in commercially-available plant-based drinking straws*. Chemosphere **2021**, 277, 130238.
131. Gyllenhammar I., Benskin J. P., Sandblom O., Berger U., Ahrens L., Lignell S., Wiberg K. and Glynn A.: *Perfluoroalkyl Acids (PFAAs) in Serum from 2–4-Month-Old Infants: Influence of Maternal Serum Concentration, Gestational Age, Breast-Feeding, and Contaminated Drinking Water*. Environmental Science & Technology **2018**, 52, 7101-7110.
132. Chiesa L. M., Nobile M., Pasquale E., Balzaretto C., Cagnardi P., Tedesco D., Panseri S. and Arioli F.: *Detection of perfluoroalkyl acids and sulphonates in Italian eel samples by HPLC-HRMS Orbitrap*. Chemosphere **2018**, 193, 358-364.
-

-
133. Zhang H., Wen B., Weng W., Ma Y., Hu X., Wu Y., Luo L. and Zhang S.: *Determination of perfluoroalkyl acid isomers in biosolids, biosolids amended soils and plants using ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry*. Journal of Chromatography B **2018**, 1072, 25-33.
134. Aro R., Eriksson U., Kärrman A., Jakobsson K. and Yeung L. W. Y.: *Extractable organofluorine analysis: A way to screen for elevated per- and polyfluoroalkyl substance contamination in humans?* Environment International **2022**, 159, 107035.
135. Awchi M., Gebbink W. A., Berendsen B. J. A., Benskin J. P. and van Leeuwen S. P. J.: *Development, validation, and application of a new method for the quantitative determination of monohydrogen-substituted perfluoroalkyl carboxylic acids (H-PFCAs) in surface water*. Chemosphere **2022**, 287, 132143.
136. Olomukoro A. A., Emmons R. V., Godage N. H., Cudjoe E. and Gionfriddo E.: *Ion exchange solid phase microextraction coupled to liquid chromatography/laminar flow tandem mass spectrometry for the determination of perfluoroalkyl substances in water samples*. Journal of Chromatography A **2021**, 1651, 462335.
137. Wang P., Challis J. K., Luong K. H., Vera T. C. and Wong C. S.: *Calibration of organic-diffusive gradients in thin films (o-DGT) passive samplers for perfluorinated alkyl acids in water*. Chemosphere **2021**, 263, 128325.
138. Xu L., Shi Y., Li C., Song X., Qin Z., Cao D. and Cai Y.: *Discovery of a Novel Polyfluoroalkyl Benzenesulfonic Acid around Oilfields in Northern China*. Environ Sci Technol **2017**, 51, 14173-14181.
139. Johnson J. K., Hoffman C. M., Smith D. A. and Xia Z.: *Advanced Filtration Membranes for the Removal of Perfluoroalkyl Species from Water*. ACS Omega **2019**, 4, 8001-8006.
140. Murray C. C., Vatankhah H., McDonough C. A., Nickerson A., Hedtke T. T., Cath T. Y., Higgins C. P. and Bellona C. L.: *Removal of per- and polyfluoroalkyl substances using super-fine powder activated carbon and ceramic membrane filtration*. Journal of Hazardous Materials **2019**, 366, 160-168.
141. Coggan T. L., Anumol T., Pyke J., Shimeta J. and Clarke B. O.: *A single analytical method for the determination of 53 legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in aqueous matrices*. Analytical and Bioanalytical Chemistry **2019**, 411, 3507-3520.
142. Söregård M., Franke V., Tröger R. and Ahrens L.: *Losses of poly- and perfluoroalkyl substances to syringe filter materials*. Journal of Chromatography A **2020**, 1609, 460430.
143. Baduel C., Mueller J. F., Rotander A., Corfield J. and Gomez-Ramos M. J.: *Discovery of novel per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) at a fire fighting training ground and preliminary investigation of their fate and mobility*. Chemosphere **2017**, 185, 1030-1038.
144. Androulakakis A., Alygizakis N., Gkotsis G., Nika M.-C., Nikolopoulou V., Bizani E., Chadwick E., Cincinelli A., Claßen D., Danielsson S., Dekker R. W. R. J., Duke G., Glowacka N., Jansman H. A. H., Krone O., Martellini T., Movalli P., Persson S., Roos A., O'Rourke E., Siebert U., Treu G., van den Brink N. W., Walker L. A., Deaville R., Slobodnik J. and Thomaidis N. S.: *Determination of 56 per- and polyfluoroalkyl substances in top predators and their prey from Northern Europe by LC-MS/MS*. Chemosphere **2022**, 287, 131775.
-

145. Kwok K. Y., Wang X.-H., Ya M., Li Y., Zhang X.-H., Yamashita N., Lam J. C. W. and Lam P. K. S.: *Occurrence and distribution of conventional and new classes of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the South China Sea*. Journal of Hazardous Materials **2015**, 285, 389-397.
146. Matissek R., Steiner G. and Fischer M., *Lebensmittelanalytik*. 5 ed.; Springer Spektrum: Berlin Heidelberg, **2014**.
147. Gross J. H., *Massenspektrometrie - Ein Lehrbuch*. Springer-Spektrum: Berlin Heidelberg, **2013**.
148. Kromidas S., *Der HPLC-Experte - Möglichkeiten und Grenzen der modernen HPLC*. Wiley-VCH: Weinheim, **2014**; Vol. 1.
149. Scheffler K., Damoc E. and Kellmann M.: *Hochauflösende Massenspektrometrie - Ein neues Werkzeug für die Bioanalytik*. GIT Labor Fachzeitschrift **2011**, 8, 516-517.
150. Makarov A.: *Electrostatic Axially Harmonic Orbital Trapping: A High-Performance Technique of Mass Analysis*. Anal Chem **2000**, 72, 1156-1162.
151. Houtz E. F. and Sedlak D. L.: *Oxidative conversion as a means of detecting precursors to perfluoroalkyl acids in urban runoff*. Environ Sci Technol **2012**, 46, 9342-9.
152. Chinthakindi S., Zhu H. and Kannan K.: *An exploratory analysis of poly- and per-fluoroalkyl substances in pet food packaging from the United States*. Environmental Technology & Innovation **2021**, 21, 101247.
153. Janda J., Nödler K., Scheurer M., Happel O., Nürnberg G., Zwiener C. and Lange F. T.: *Closing the gap – inclusion of ultrashort-chain perfluoroalkyl carboxylic acids in the total oxidizable precursor (TOP) assay protocol*. Environmental Science: Processes & Impacts **2019**, 21, 1926-1935.
154. Rodgers K. M., Swartz C. H., Occhialini J., Bassignani P., McCurdy M. and Schaidler L. A.: *How Well Do Product Labels Indicate the Presence of PFAS in Consumer Items Used by Children and Adolescents?* Environmental Science & Technology **2022**.
155. Mechler M., Steemann F. X., Schneider B., Müller K., Nagel T. and Breuer J.: *Bestimmung des Gehalts von Precursor-Substanzen auf PFC-belasteten Versuchsflächen über den TOP-Assay*. VDLUFA-Schriftenreihe 75 **2018**, 445-451.
156. Martin D., Munoz G., Mejia-Avenidaño S., Duy S. V., Yao Y., Volchek K., Brown C. E., Liu J. and Sauvé S.: *Zwitterionic, cationic, and anionic perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances integrated into total oxidizable precursor assay of contaminated groundwater*. Talanta **2019**, 195, 533-542.
157. Göckener B., Fliedner A., Rüdell H., Fettig I. and Koschorreck J.: *Exploring unknown per- and polyfluoroalkyl substances in the German environment – The total oxidizable precursor assay as helpful tool in research and regulation*. Science of The Total Environment **2021**, 782, 146825.
-

-
158. Göckener B., Eichhorn M., Lämmer R., Kotthoff M., Kowalczyk J., Numata J., Schafft H., Lahrssen-Wiederholt M. and Bücking M.: *Transfer of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) from Feed into the Eggs of Laying Hens. Part 1: Analytical Results Including a Modified Total Oxidizable Precursor Assay*. Journal of Agricultural and Food Chemistry **2020**, 68, 12527-12538.
159. Willach S., Brauch H.-J. and Lange F. T.: *Contribution of selected perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances to the adsorbable organically bound fluorine in German rivers and in a highly contaminated groundwater*. Chemosphere **2016**, 145, 342-350.
160. Wagner A., Raue B., Brauch H.-J., Worch E. and Lange F. T.: *Determination of adsorbable organic fluorine from aqueous environmental samples by adsorption to polystyrene-divinylbenzene based activated carbon and combustion ion chromatography*. Journal of Chromatography A **2013**, 1295, 82-89.
161. Loi E. I., Yeung L. W., Taniyasu S., Lam P. K., Kannan K. and Yamashita N.: *Trophic magnification of poly- and perfluorinated compounds in a subtropical food web*. Environ Sci Technol **2011**, 45, 5506-13.
162. Yeung L. W. Y., De Silva A. O., Loi E. I. H., Marvin C. H., Taniyasu S., Yamashita N., Mabury S. A., Muir D. C. G. and Lam P. K. S.: *Perfluoroalkyl substances and extractable organic fluorine in surface sediments and cores from Lake Ontario*. Environment International **2013**, 59, 389-397.
163. Aro R., Eriksson U., Kärrman A., Reber I. and Yeung L. W. Y.: *Combustion ion chromatography for extractable organofluorine analysis*. iScience **2021**, 24, 102968.
164. European Commission, SANCO/3029/99 rev.4 - *Residues: Guidance for generating and reporting methods of analysis in support of pre-registration data requirements for Annex II (part A, Section 4) and Annex III (part A, Section 5) of Directive 91/414*. Working document. In 2000.
165. Das Europäische Parlament und der Rat der Europäischen Union: *Richtlinie (EU) 2020/2184 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2020 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Neufassung)*. Amtsblatt der Europäischen Union **2020**, L 435/1.
166. McLachlan M. S., Felizeter S., Klein M., Kotthoff M. and De Voogt P.: *Fate of a perfluoroalkyl acid mixture in an agricultural soil studied in lysimeters*. Chemosphere **2019**, 223, 180-187.
167. Zhu X., Song X. and Schwarzbauer J.: *First insights into the formation and long-term dynamic behaviors of nonextractable perfluorooctanesulfonate and its alternative 6:2 chlorinated polyfluorinated ether sulfonate residues in a silty clay soil*. Science of The Total Environment **2021**, 761, 143230.
168. Glüge J., Scheringer M., Cousins I. T., DeWitt J. C., Goldenman G., Herzke D., Lohmann R., Ng C. A., Trier X. and Wang Z.: *An overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)*. Environmental Science: Processes & Impacts **2020**, 22, 2345-2373.
-

-
169. Schellenberger S., Liagkouridis I., Awad R., Khan S., Plassmann M., Peters G., Benskin J. P. and Cousins I. T.: *An Outdoor Aging Study to Investigate the Release of Per- And Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) from Functional Textiles*. Environmental Science & Technology **2022**, 56, 3471-3479.
170. Liagkouridis I., Awad R., Schellenberger S., Plassmann M. M., Cousins I. T. and Benskin J. P.: *Combined Use of Total Fluorine and Oxidative Fingerprinting for Quantitative Determination of Side-Chain Fluorinated Polymers in Textiles*. Environmental Science & Technology Letters **2022**, 9, 30-36.
171. Yu O.-Y., Raichle B. and Sink S.: *Impact of biochar on the water holding capacity of loamy sand soil*. International Journal of Energy and Environmental Engineering **2013**, 4, 44.
172. Scheurer M., Lesmeister L., Breuer J., Boeddinghaus R. S., Schultheiß M., Mechler M., Dobslaw D., Engesser K.-H. and Kuch B.: *Abschlussbericht Erarbeitung von fachlichen Grundlagen für die Ableitung von Bewertungsmaßstäben für weitere bodenrelevante, bisher nicht in der BBodSchV enthaltenen Schadstoffe und Schadstoffgruppen in Böden (Schwerpunkt PFAS) im Wirkungspfad Boden-Pflanze (FLUORTRANSFER)*. Umweltbundesamt Texte **2022**, 77/2022.
173. Gellrich V., Stahl T. and Knepper T. P.: *Behavior of perfluorinated compounds in soils during leaching experiments*. Chemosphere **2012**, 87, 1052-1056.
174. Janda J., Nödler K., Brauch H.-J., Zwiener C. and Lange F. T.: *Robust trace analysis of polar (C2-C8) perfluorinated carboxylic acids by liquid chromatography-tandem mass spectrometry: method development and application to surface water, groundwater and drinking water*. Environmental Science and Pollution Research **2019**, 26, 7326-7336.
175. Scheurer M. and Nödler K.: *Ultrashort-chain perfluoroalkyl substance trifluoroacetate (TFA) in beer and tea – An unintended aqueous extraction*. Food Chemistry **2021**, 351, 129304.
176. Taniyasu S., Kannan K., Yeung L. W., Kwok K. Y., Lam P. K. and Yamashita N.: *Analysis of trifluoroacetic acid and other short-chain perfluorinated acids (C2-C4) in precipitation by liquid chromatography-tandem mass spectrometry: comparison to patterns of long-chain perfluorinated acids (C5-C18)*. Anal Chim Acta **2008**, 619, 221-30.
177. Shoemaker J. and Tettenhorst D.: *Method 537.1: Determination of Selected Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS)*. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment, Washington, DC **2018**.
178. Zenobio J. E., Salawu O. A., Han Z. and Adeleye A. S.: *Adsorption of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) to containers*. Journal of Hazardous Materials Advances **2022**, 7, 100130.
179. Point A. D., Holsen T. M., Fernando S., Hopke P. K. and Crimmins B. S.: *Towards the development of a standardized method for extraction and analysis of PFAS in biological tissues*. Environmental Science: Water Research & Technology **2019**, 5, 1876-1886.
-

-
180. Trier X., Nielsen N. J. and Christensen J. H.: *Structural isomers of polyfluorinated di- and tri-alkylated phosphate ester surfactants present in industrial blends and in microwave popcorn bags*. Environ Sci Pollut Res Int **2011**, 18, 1422-32.
181. Söhlmann R.: *Mitteilung des Umweltamtes Landkreis Rastatt: Aktuelles vom Fall Rastatt vom 21.10.2021*. https://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/pfc/fachtagungen/doc/pfas2021/aktuelles_rastatt.pdf, (letzter Zugriff: 15.09.2022)
182. Kabiri S., Tucker W., Navarro D. A., Bräunig J., Thompson K., Knight E. R., Nguyen T. M. H., Grimison C., Barnes C. M., Higgins C. P., Mueller J. F., Kookana R. S. and McLaughlin M. J.: *Comparing the Leaching Behavior of Per- and Polyfluoroalkyl Substances from Contaminated Soils Using Static and Column Leaching Tests*. Environmental Science & Technology **2022**, 56, 368-378.
183. Campos Pereira H., Ullberg M., Kleja D. B., Gustafsson J. P. and Ahrens L.: *Sorption of perfluoroalkyl substances (PFASs) to an organic soil horizon - Effect of cation composition and pH*. Chemosphere **2018**, 207, 183-191.
184. Li F., Fang X., Zhou Z., Liao X., Zou J., Yuan B. and Sun W.: *Adsorption of perfluorinated acids onto soils: Kinetics, isotherms, and influences of soil properties*. Science of The Total Environment **2019**, 649, 504-514.
185. Qian J., Shen M., Wang P., Wang C., Hou J., Ao Y., Liu J. and Li K.: *Adsorption of perfluorooctane sulfonate on soils: Effects of soil characteristics and phosphate competition*. Chemosphere **2017**, 168, 1383-1388.
186. Milinovic J., Lacorte S., Vidal M. and Rigol A.: *Sorption behaviour of perfluoroalkyl substances in soils*. Science of The Total Environment **2015**, 511, 63-71.
187. Gagliano E., Sgroi M., Falciglia P. P., Vagliasindi F. G. A. and Roccaro P.: *Removal of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) from water by adsorption: Role of PFAS chain length, effect of organic matter and challenges in adsorbent regeneration*. Water Research **2020**, 171, 115381.
188. Nguyen T. M. H., Bräunig J., Thompson K., Thompson J., Kabiri S., Navarro D. A., Kookana R. S., Grimison C., Barnes C. M., Higgins C. P., McLaughlin M. J. and Mueller J. F.: *Influences of Chemical Properties, Soil Properties, and Solution pH on Soil-Water Partitioning Coefficients of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs)*. Environmental Science & Technology **2020**, 54, 15883-15892.
189. Cai W., Navarro D. A., Du J., Ying G., Yang B., McLaughlin M. J. and Kookana R. S.: *Increasing ionic strength and valency of cations enhance sorption through hydrophobic interactions of PFAS with soil surfaces*. Science of The Total Environment **2022**, 817, 152975.
190. Zhang L., Sun H., Wang Q., Chen H., Yao Y., Zhao Z. and Alder A. C.: *Uptake mechanisms of perfluoroalkyl acids with different carbon chain lengths (C2-C8) by wheat (Triticum aestivum L.)*. Science of The Total Environment **2019**, 654, 19-27.
191. Zhang W., Cao H. and Liang Y.: *Plant uptake and soil fractionation of five ether-PFAS in plant-soil systems*. Science of The Total Environment **2021**, 771, 144805.
-

-
192. Felizeter S., McLachlan M. S. and de Voogt P.: *Uptake of Perfluorinated Alkyl Acids by Hydroponically Grown Lettuce (Lactuca sativa)*. Environmental Science & Technology **2012**, 46, 11735-11743.
193. Wang T. T., Ying G. G., He L. Y., Liu Y. S. and Zhao J. L.: *Uptake mechanism, subcellular distribution, and uptake process of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonic acid by wetland plant Alisma orientale*. Sci Total Environ **2020**, 733, 139383.
194. Mei W., Sun H., Song M., Jiang L., Li Y., Lu W., Ying G.-G., Luo C. and Zhang G.: *Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the soil–plant system: Sorption, root uptake, and translocation*. Environment International **2021**, 156, 106642.
195. Kim M., Li L. Y., Grace J. R. and Yue C.: *Selecting reliable physicochemical properties of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) based on molecular descriptors*. Environmental Pollution **2015**, 196, 462-472.
196. Felizeter S., McLachlan M. S. and De Voogt P.: *Root uptake and translocation of perfluorinated alkyl acids by three hydroponically grown crops*. J Agric Food Chem **2014**, 62, 3334-42.
197. Xiang L., Xiao T., Yu P.-F., Zhao H.-M., Mo C.-H., Li Y.-W., Li H., Cai Q.-Y., Zhou D.-M. and Wong M.-H.: *Mechanism and Implication of the Sorption of Perfluorooctanoic Acid by Varying Soil Size Fractions*. Journal of Agricultural and Food Chemistry **2018**, 66, 11569-11579.
198. Zhao H., Guan Y., Zhang G., Zhang Z., Tan F., Quan X. and Chen J.: *Uptake of perfluorooctane sulfonate (PFOS) by wheat (Triticum aestivum L.) plant*. Chemosphere **2013**, 91, 139-144.
199. Butzen M. L., Wilkinson J. T., McGuinness S. R., Amezcua S., Peaslee G. F. and Fein J. B.: *Sorption and desorption behavior of PFOS and PFOA onto a Gram-positive and a Gram-negative bacterial species measured using particle-induced gamma-ray emission (PIGE) spectroscopy*. Chemical Geology **2020**, 552, 119778.
200. Fitzgerald N. J. M., Wargenau A., Sorenson C., Pedersen J., Tufenkji N., Novak P. J. and Simcik M. F.: *Partitioning and Accumulation of Perfluoroalkyl Substances in Model Lipid Bilayers and Bacteria*. Environ Sci Technol **2018**, 52, 10433-10440.
201. Grønnestad R., Vázquez B. P., Arukwe A., Jaspers V. L. B., Jenssen B. M., Karimi M., Lyche J. L. and Krøkje Å.: *Levels, Patterns, and Biomagnification Potential of Perfluoroalkyl Substances in a Terrestrial Food Chain in a Nordic Skiing Area*. Environmental Science & Technology **2019**, 53, 13390-13397.
202. Müller C. E., De Silva A. O., Small J., Williamson M., Wang X., Morris A., Katz S., Gamberg M. and Muir D. C. G.: *Biomagnification of Perfluorinated Compounds in a Remote Terrestrial Food Chain: Lichen–Caribou–Wolf*. Environmental Science & Technology **2011**, 45, 8665-8673.
203. Boisvert G., Sonne C., Rigét F. F., Dietz R. and Letcher R. J.: *Bioaccumulation and biomagnification of perfluoroalkyl acids and precursors in East Greenland polar bears and their ringed seal prey*. Environmental Pollution **2019**, 252, 1335-1343.
-

204. Koch A., Jonsson M., Yeung L. W. Y., Kärrman A., Ahrens L., Ekblad A. and Wang T.: *Per- and Polyfluoroalkyl-Contaminated Freshwater Impacts Adjacent Riparian Food Webs*. Environmental Science & Technology **2020**, 54, 11951-11960.
205. Deutscher Wetterdienst (DWD): *Gemessene Niederschlagsmengen an der Wetterstation Baden-Baden-Geroldsau (Baden-Württemberg)*. https://opendata.dwd.de/climate_environment/CDC/observations_germany/climate/monthly/more_precip/historical/monthswerte_RR_00257_18900101_20211231_hist.zip, (letzter Zugriff: 15.09.2022)
206. Wang W., Rhodes G., Ge J., Yu X. and Li H.: *Uptake and accumulation of per- and polyfluoroalkyl substances in plants*. Chemosphere **2020**, 261, 127584.
207. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO): *Food Balance Report 2019*. <https://www.fao.org/faostat/en/#data/FBS>, (letzter Zugriff: 15.09.2022)
208. Lupton S. J., Huwe J. K., Smith D. J., Dearfield K. L. and Johnston J. J.: *Absorption and Excretion of 14C-Perfluorooctanoic Acid (PFOA) in Angus Cattle (Bos taurus)*. Journal of Agricultural and Food Chemistry **2012**, 60, 1128-1134.
209. Kowalczyk J., Ehlers S., Oberhausen A., Tischer M., Furst P., Schafft H. and Lahrssen-Wiederholt M.: *Absorption, distribution, and milk secretion of the perfluoroalkyl acids PFBS, PFHxS, PFOS, and PFOA by dairy cows fed naturally contaminated feed*. J Agric Food Chem **2013**, 61, 2903-12.
210. Regierungspräsidium Karlsruhe: *Vorerntemonitoring 2016 auf PFC belasteten Flächen: Tendenzen des Vorjahres bestätigen sich*. Pressemitteilung vom 12. September **2016**.
211. Stahl T., Mattern D. and Brunn H.: *Toxicology of perfluorinated compounds*. Environmental Sciences Europe **2011**, 23:38.
212. Giesy J. P., Naile J. E., Khim J. S., Jones P. D. and Newsted J. L.: *Aquatic toxicology of perfluorinated chemicals*. Rev Environ Contam Toxicol **2010**, 1202, 1-52.
213. Goosey E. R.: *Towards understanding the fate of perfluoroalkyl compounds (PFCs) within urban environments: implications for human exposure*. PhD Thesis. University of Birmingham. **2010**.

10 Anhang

10.1 Publikationsliste

Teile der Ergebnisse dieses Forschungsprojektes sind bereits in Form folgender Veröffentlichungen in Fachzeitschriften sowie in Form von Vorträgen und Posterbeiträgen auf Fachkonferenzen publiziert worden:

10.1.1 Veröffentlichungen in Fachzeitschriften

1. Lämmer R., Weidemann E., Göckener B., Stahl T., Breuer J., Kowalczyk J., Just H., Boeddinghaus R. S., Gaßmann M., Kling H.-W. und Bücking M.: *Evaluation of the Transformation and Leaching Behavior of Two Polyfluoroalkyl Phosphate Diesters (diPAPs) in a Field Lysimeter Study*. Journal of agricultural and food chemistry (Veröffentlichung im Reviewprozess).
2. Weidemann E., Lämmer R., Stahl T., Göckener B., Bücking M., Breuer J., Kowalczyk J., Just H., Boeddinghaus R. S. und Gassmann M.: *Leaching and Transformation of Perfluoroalkyl Acids and Polyfluoroalkyl Phosphate Diesters in Unsaturated Soil Column Studies*. Environmental Toxicology and Chemistry, **2022**, 41(9), 2065-2077, DOI: 10.1002/etc.5417.
3. Just H., Göckener B., Lämmer R., Wiedemann-Krantz L., Stahl T., Breuer J., Gassmann M., Weidemann E., Bücking M. und Kowalczyk J.: *Degradation and Plant Transfer Rates of Seven Fluorotelomer Precursors to Perfluoroalkyl Acids and F-53B in a Soil-Plant System with Maize (Zea mays L.)*. Journal of Agricultural and Food Chemistry **2022**, 70, 8920-8930, DOI: 10.1021/acs.jafc.1c06838.
4. Weidemann E., Kowalczyk J., Just H., Breuer J., Göckener B., Lämmer R., Stahl T., Bücking M. und Gaßmann M.: *Welche Prozesse sind für das Umweltverhalten von PFAS im Boden verantwortlich?* Mitt Umweltchem Ökotox **2021**, 1/2021.

10.1.2 Vorträge

1. Lämmer R., Kowalczyk J., Just H., Breuer J., Göckener B., Severin K., Gaßmann M., Weidemann E., Stahl T. und Bücking M.: *Investigating the transfer of polyfluorinated phosphate diesters (diPAPs) into maize plants*, SETAC Europe Conference 2021 (virtuelle Teilnahme).
2. Weidemann E., Lämmer R., Stahl T., Göckener B., Bücking M., Breuer J., Boeddinghaus R. S., Kowalczyk J., Just H. und Gassmann M.: *Transformation and Leaching Behaviour of Polyfluoroalkyl Phosphate Diesters (diPAPs) in Unsaturated Soil Columns*, SETAC Europe Conference 2021 (virtuelle Teilnahme).
3. Lämmer R., Kowalczyk J., Just H., Breuer J., Göckener B., Gaßmann M., Weidemann E., Stahl T. und Bücking M.: *Transfer of Polyfluorinated Phosphate Diesters (diPAPs) in a Plant-Soil System with Maize (Zea Mays)*, SETAC Australia Conference 2021 (virtuelle Teilnahme).
4. Kowalczyk J., Just H., Breuer J., Boeddinghaus R., Bücking M., Göckener B., Lämmer R., Severin K., Gaßmann M. und Weidemann E.: *Projekt PROSPeCT: Untersuchungen zum Sorptions- und Transferverhalten von PFAS im Wirkungspfad Boden-Pflanze*, DECHEMA-Symposium: Strategien zur Boden- und Grundwassersanierung 2021 in Frankfurt.
5. Lämmer R., Kowalczyk J., Just H., Breuer J., Göckener B., Gaßmann M., Weidemann E., Stahl T. und Bücking M.: *Investigating the fate of polyfluorinated phosphate diesters (diPAPs) in a lysimeter system*, SETAC Europe Conference 2022 in Kopenhagen, Dänemark (virtuelle Teilnahme).
6. Weidemann E., Lämmer R., Stahl T., Göckener B., Bücking M., Breuer J., Kowalczyk J., Just H., Boeddinghaus R. S. und Gassmann M.: *Is it possible to describe the behaviour of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) and biodegradable precursors using the MACRO model? – Approach and preliminary results.*, EGU General Assembly 2022 in Wien, Österreich.

10.1.3 Posterbeiträge

1. Weidemann E., Lämmer R., Stahl T., Göckener B., Bücking M., Breuer J., Kowalczyk J., Just H. und Gassmann M.: *Soil Column Experiments to Study Leaching and Transformation Behaviour of 8:2 diPAP and 6:2 diPAP*, EGU General Assembly 2021 (virtuelle Teilnahme).
2. Weidemann E., Lämmer R., Stahl T., Göckener B., Bücking M., Breuer J., Kowalczyk J., Just H., Boeddinghaus R. S. und Gassmann M.: *What Happened to the Molecules? - Results and Molar balances of 6:2 and 8:2 Polyfluoroalkyl Phosphate Diesters (diPAPs) After a Two-Year Soil Column Study Raise Questions*, SETAC Europe Conference 2022 in Kopenhagen, Dänemark.

10.2 Ergänzende Tabellen

Tab. 16: Bodenparameter der verwendeten Feldböden sowie des Referenzbodens Refesol.

Boden	pH-Wert	org. Kohlenstoff	Ton	Schluff	Sand
			(< 2 µm)	(2 - 63 µm)	(63 µm - 2 mm)
	[-]	[%]	[%]	[%]	[%]
Refesol 01-A Oberboden	5,1	0,9	4,9	27,1	68,0
Refesol 01-A Unterboden	4,9	0,2	5,5	4,5	90,0
Augustenberg	7,0	0,8	19,5	45,4	35,1
Forchheim	5,6	1,1	6,1	17,2	73,1
Hügelsheim	6,7	1,2	5,8	11,2	83,0
Steinbach	6,2	1,1	20,1	62,7	17,2

Tab. 17: Wasserlöslichkeiten ausgewählter PFCAs und PFSA's bei 25 °C nach Kim et al. [195].

		Wasserlöslichkeit bei 25 °C	
		[mg/L]	[mmol/L]
PFCAs	PFBA	49.000	251
	PFPeA	9.812	40
	PFHxA	1.893	6,3
	PFHpA	356	1,0
	PFOA	64	0,16
	PFNA	12	0,03
	PFDA	2,1	0,004
PFSA's	PFBS	6.875	25
	PFHxS	236	0,63
	PFOS	7,7	0,02

Tab. 18: Wiederfindungsraten der untersuchten PFAS bei der Methodenvalidierung (Targetmethode) am LOQ (0,5 µg/L bzw. 0,5 µg/kg) und am 10xLOQ (5 µg/L bzw. 5 µg/kg).

Targetmethode	Sickerwasser		Bodenmatrix		holzige Pflanzenteile ¹		blättrige Pflanzenteile ²		stärkehaltige Pflanzenteile ³		
	WDF am LOQ [%]	WDF am 10xLOQ [%]	WDF am LOQ [%]	WDF am 10xLOQ [%]	WDF am LOQ [%]	WDF am 10xLOQ [%]	WDF am LOQ [%]	WDF am 10xLOQ [%]	WDF am LOQ [%]	WDF am 10xLOQ [%]	
PFASs	PFBA	78 ± 1	105 ± 1	105 ± 8	107 ± 7	87 ± 12	75 ± 7	100 ± 11	94 ± 9	100 ± 8	92 ± 2
	PFPeA	118 ± 13	107 ± 4	100 ± 4	97 ± 4	108 ± 10	88 ± 10	106 ± 11	110 ± 9	82 ± 12	101 ± 13
	PFHxA	93 ± 1	105 ± 8	94 ± 8	103 ± 3	102 ± 16	104 ± 3	93 ± 12	95 ± 13	89 ± 14	106 ± 4
	PFHpA	97 ± 2	104 ± 5	95 ± 9	102 ± 2	89 ± 15	102 ± 4	108 ± 12	95 ± 7	91 ± 6	104 ± 3
	PFOA	119 ± 1	106 ± 4	107 ± 15	103 ± 5	99 ± 9	103 ± 5	95 ± 13	99 ± 2	98 ± 8	102 ± 4
	PFNA	95 ± 1	107 ± 2	85 ± 12	98 ± 1	101 ± 7	100 ± 2	78 ± 7	92 ± 3	95 ± 4	102 ± 6
	PFDA	111 ± 1	111 ± 2	92 ± 6	99 ± 1	112 ± 12	100 ± 10	76 ± 6	96 ± 2	85 ± 8	103 ± 3
	PFUnDA	107 ± 1	110 ± 7	98 ± 4	102 ± 2	83 ± 12	103 ± 12	83 ± 11	90 ± 6	85 ± 4	101 ± 3
	PFDoDA	98 ± 1	107 ± 1	92 ± 5	98 ± 3	72 ± 8	104 ± 11	81 ± 13	88 ± 7	93 ± 9	102 ± 3
	PFTTrDA	104 ± 1	120 ± 1	93 ± 10	98 ± 6	86 ± 7	104 ± 12	75 ± 14	94 ± 9	89 ± 6	103 ± 8
PFASs	PFTeDA	92 ± 1	113 ± 1	89 ± 4	96 ± 8	73 ± 7	113 ± 13	84 ± 19	102 ± 9	87 ± 7	111 ± 5
	PFBS	88 ± 8	115 ± 9	84 ± 2	98 ± 1	78 ± 8	98 ± 4	102 ± 10	106 ± 9	78 ± 5	96 ± 5
	PFHxS	98 ± 10	103 ± 4	92 ± 1	99 ± 2	94 ± 6	105 ± 5	104 ± 9	93 ± 7	92 ± 2	101 ± 4
	PFHpS	98 ± 5	98 ± 8	95 ± 9	102 ± 2	114 ± 7	120 ± 6	111 ± 14	120 ± 4	105 ± 4	111 ± 5
	PFOS	82 ± 9	108 ± 8	106 ± 12	99 ± 2	95 ± 10	103 ± 8	102 ± 14	95 ± 4	90 ± 3	100 ± 4
	PFDS	104 ± 7	108 ± 9	82 ± 4	84 ± 11	97 ± 11	113 ± 10	90 ± 17	107 ± 9	96 ± 9	113 ± 4
	6:2 diPAP	108 ± 11	109 ± 6	88 ± 6	96 ± 2	93 ± 5	101 ± 6	85 ± 11	85 ± 8	89 ± 3	97 ± 3
	6:2/8:2 diPAP	75 ± 1	89 ± 5	102 ± 4	109 ± 5	84 ± 8	72 ± 7	88 ± 12	97 ± 11	97 ± 8	103 ± 5
	8:2 diPAP	85 ± 2	108 ± 1	78 ± 9	100 ± 1	94 ± 11	93 ± 19	95 ± 6	104 ± 9	93 ± 9	102 ± 3

¹Wurzel, Stängel und Spindel, ²Blatt und Lieschblatt, ³Korn

Tab. 19: Wiederfindungsraten der untersuchten PFAS bei der Methodenvalidierung (dTOP-Assay) am LOQ (0,5 µg/L bzw. 5 µg/kg) und am 10xLOQ (5 µg/L bzw. 50 µg/kg).

Substanz	Sickerwasser		Bodenmatrix		Pflanzenmatrix		
	WDF am LOQ [%]	WDF am 10xLOQ [%]	WDF am LOQ [%]	WDF am 10xLOQ [%]	WDF am LOQ [%]	WDF am 10xLOQ [%]	
PFCA	PFBA	113 ± 5	97 ± 4	91 ± 11	85 ± 2	110 ± 11	82 ± 6
	PFPeA	100 ± 9	91 ± 4	92 ± 12	84 ± 2	92 ± 11	85 ± 5
	PFHxA	97 ± 8	106 ± 2	85 ± 8	92 ± 2	103 ± 7	91 ± 2
	PFHpA	85 ± 4	96 ± 3	79 ± 5	88 ± 1	85 ± 5	88 ± 1
	PFOA	86 ± 3	93 ± 3	92 ± 4	95 ± 2	100 ± 3	95 ± 3
	PFNA	93 ± 4	97 ± 2	78 ± 8	90 ± 2	77 ± 5	93 ± 4
	PFDA	90 ± 5	96 ± 2	91 ± 9	90 ± 2	81 ± 6	92 ± 4
	PFUnDA	80 ± 8	89 ± 2	101 ± 12	97 ± 3	76 ± 11	96 ± 4
	PFDoDA	94 ± 5	96 ± 2	98 ± 9	113 ± 2	84 ± 8	112 ± 5
	PFTrDA	95 ± 3	111 ± 7	-	-	-	-
	PFTeDA	93 ± 4	98 ± 4	-	-	-	-
	PFBS	93 ± 8	89 ± 4	98 ± 2	101 ± 1	98 ± 2	101 ± 1
	PFHxS	94 ± 2	99 ± 2	95 ± 3	98 ± 1	93 ± 1	98 ± 1
	PFHpS	95 ± 1	98 ± 2	114 ± 8	116 ± 6	104 ± 4	110 ± 9
PFOS	83 ± 3	94 ± 3	94 ± 1	99 ± 1	97 ± 11	98 ± 14	
PFDS	92 ± 2	94 ± 2	-	-	-	-	

10.3 Ergänzende Abbildungen

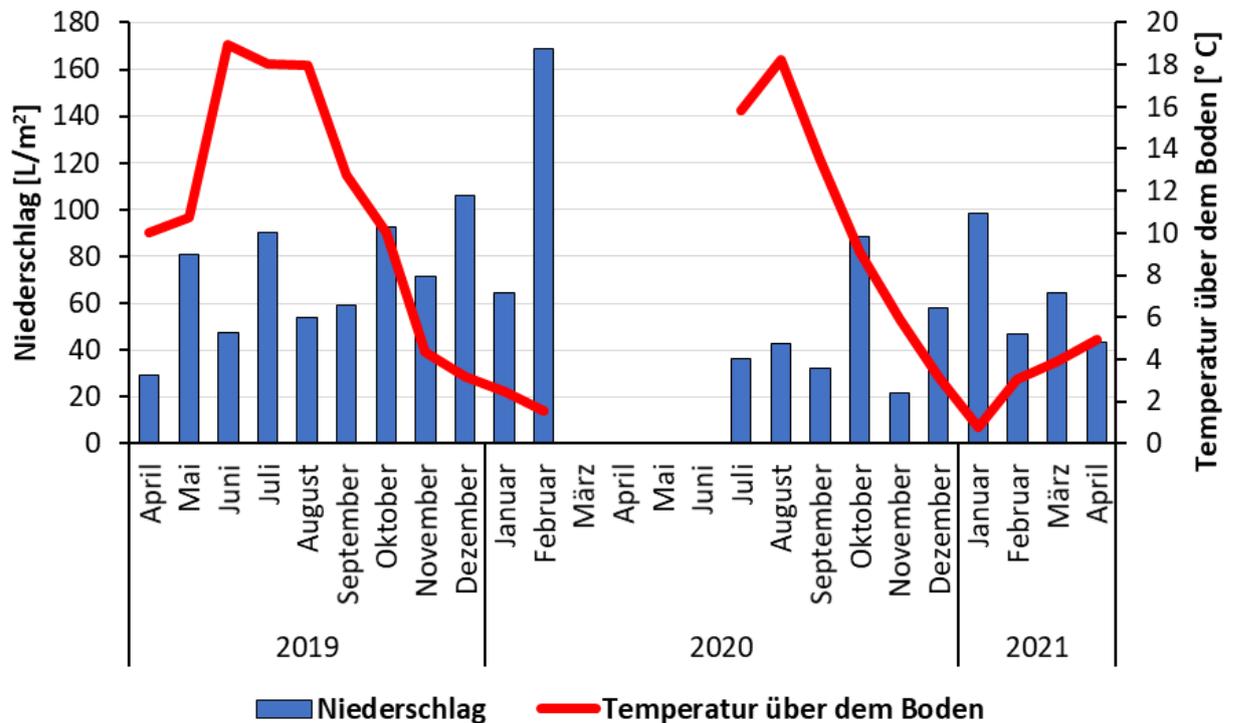


Abb. 48: Aufgezeichnete Wetterdaten (Niederschlag und Temperatur über dem Boden) auf dem Gelände des Fraunhofer IME in Schmallenberg im Zeitraum des Lysimeter-Freilandversuchs. Zu beachten sind die verschiedenen Achsen. In den Monaten März bis Juni 2020 konnten aufgrund eines defekten Messgerätes keine Daten aufgezeichnet werden.

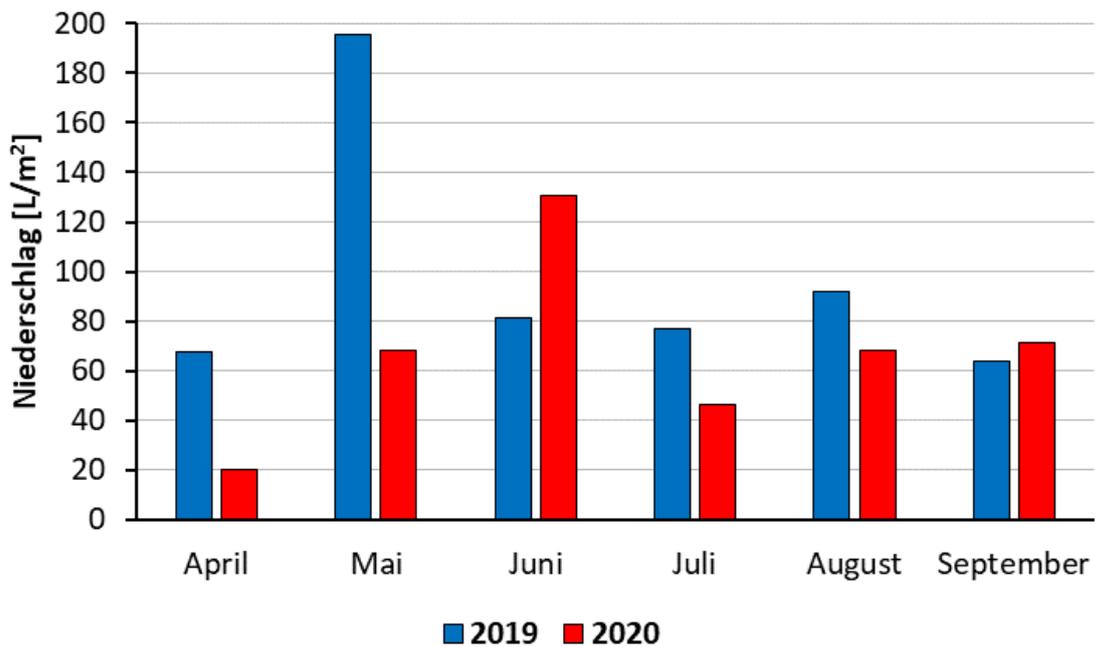


Abb. 49: Niederschlagsmengen in der Region Rastatt/Baden-Baden (Wetterstation Baden-Baden-Geroldsau) während der Erntejahre 2019 und 2020 nach Daten des Deutschen Wetterdienstes (DWD) [197]. Dargestellt sind die Monate innerhalb der Vegetationszeit des Mais (Freilandversuch).

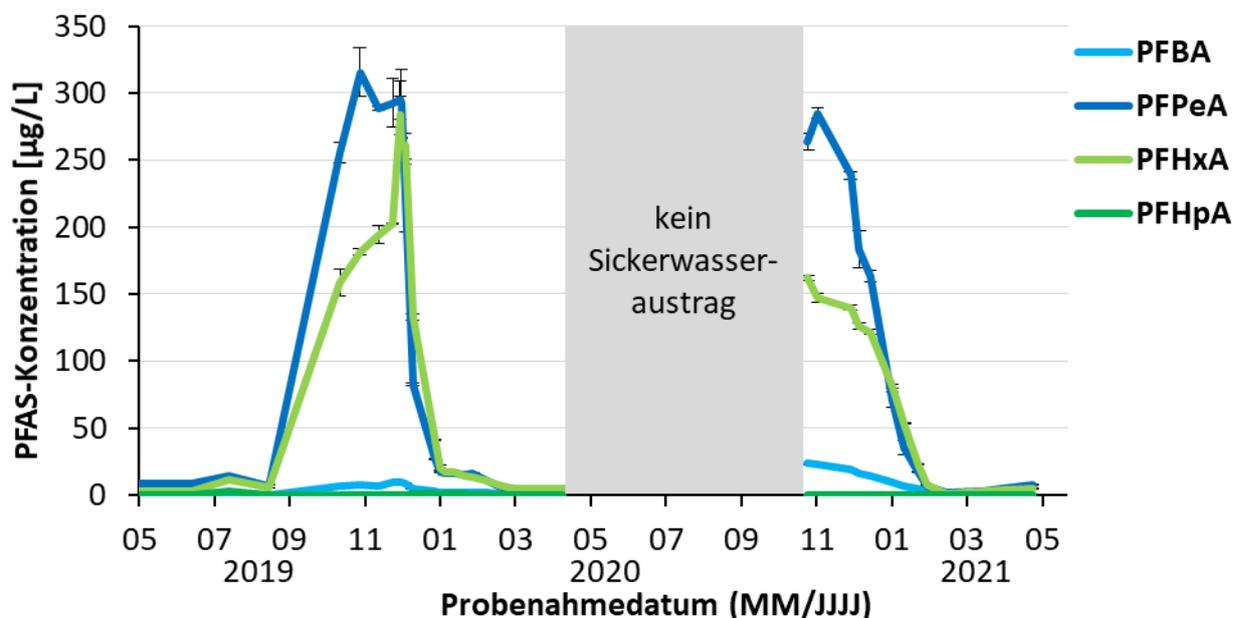


Abb. 50: Entwicklung der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser der Lysimeter mit 6:2 diPAP-Applikation im zeitlichen Verlauf; dTOP-Assay; Mittelwert aus je sechs Replikaten und Standardabweichung.

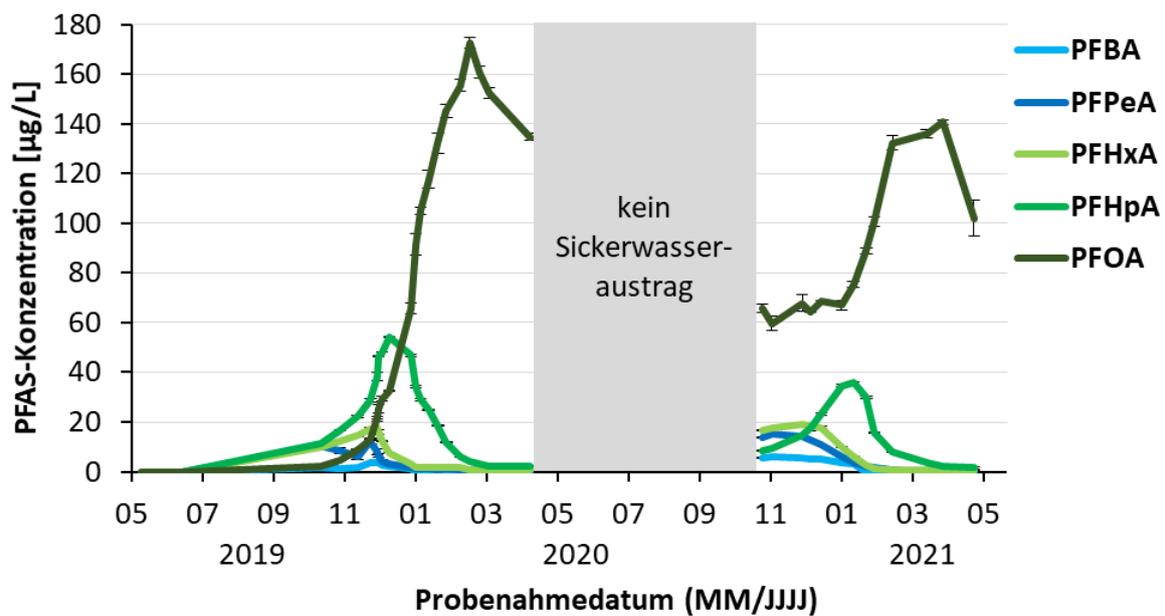


Abb. 51: Entwicklung der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser der Lysimeter mit 8:2 diPAP-Applikation im zeitlichen Verlauf; dTOP-Assay; Mittelwert aus je sechs Replikaten und Standardabweichung.

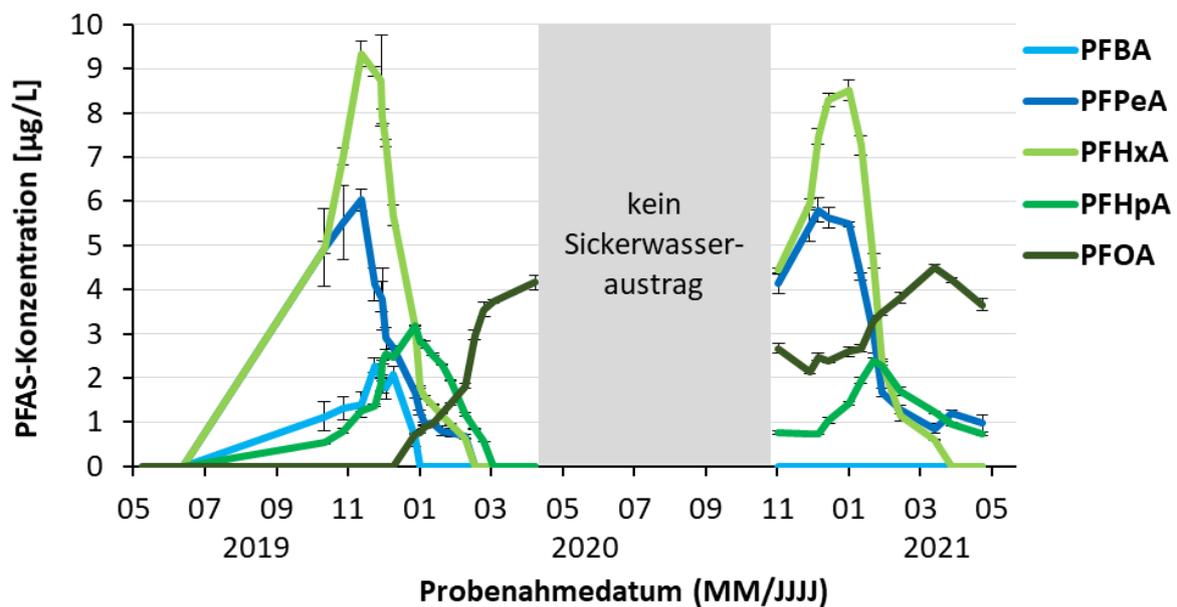


Abb. 52: Entwicklung der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser des Lysimeters mit PFAS-belastetem Feldboden aus Hügelsheim im zeitlichen Verlauf; dTOP-Assay; Mittelwert aus je sechs Replikaten und Standardabweichung.

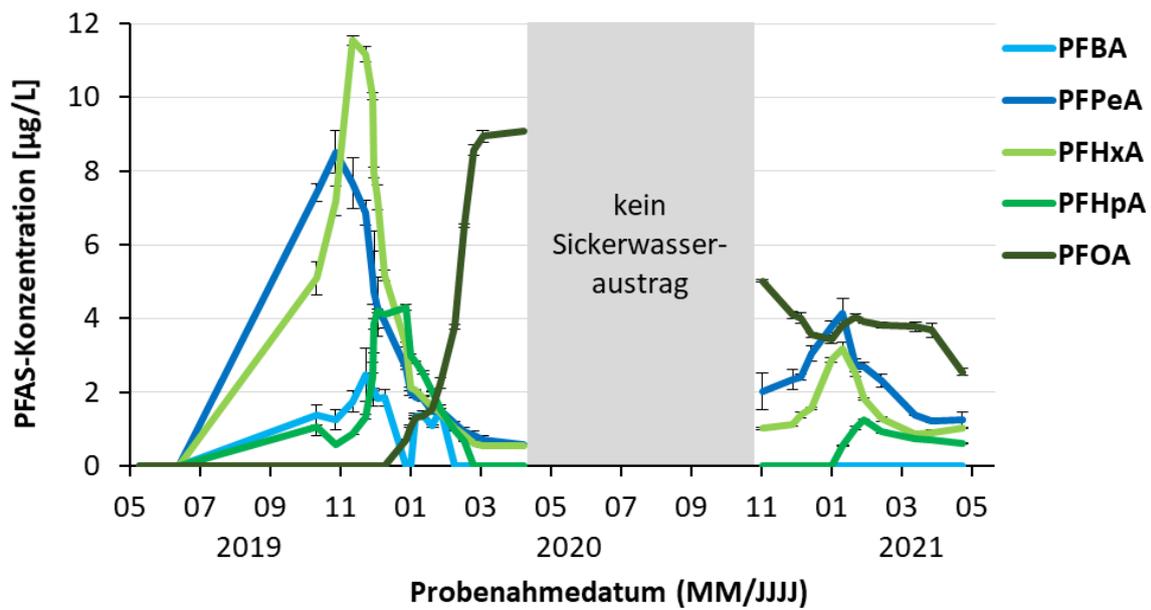


Abb. 53: Entwicklung der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser des Lysimeters mit PFAS-belastetem Feldboden aus Steinbach im zeitlichen Verlauf; dTOP-Assay; Mittelwert aus je sechs Replikaten und Standardabweichung.

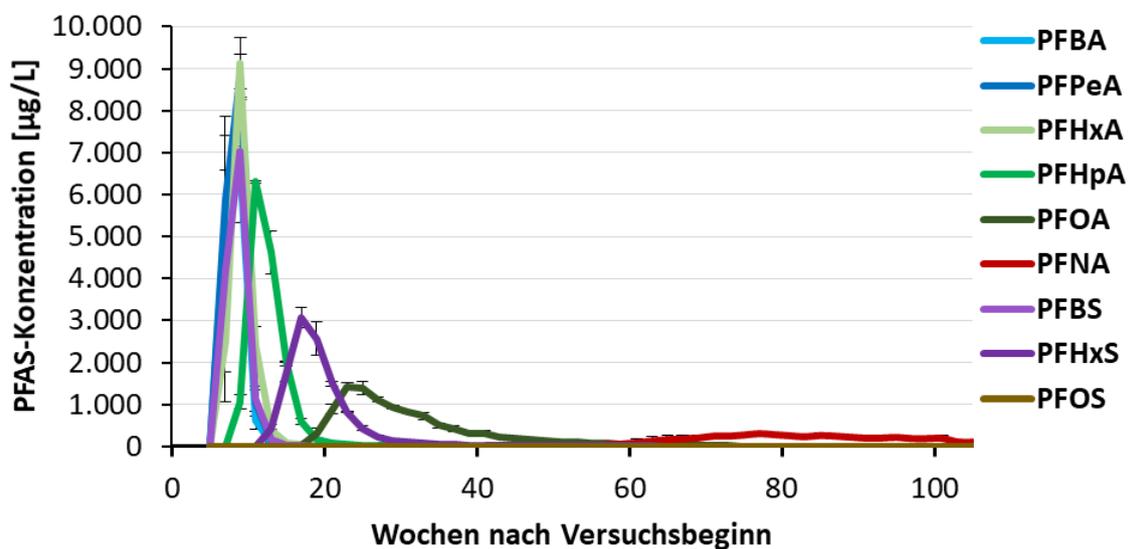


Abb. 54: Zeitliche Entwicklung der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser der Variante „PFAA-Applikation A“ des Bodensäulenversuchs; dTOP-Assay; Mittelwert aus Triplikat und Standardabweichung.

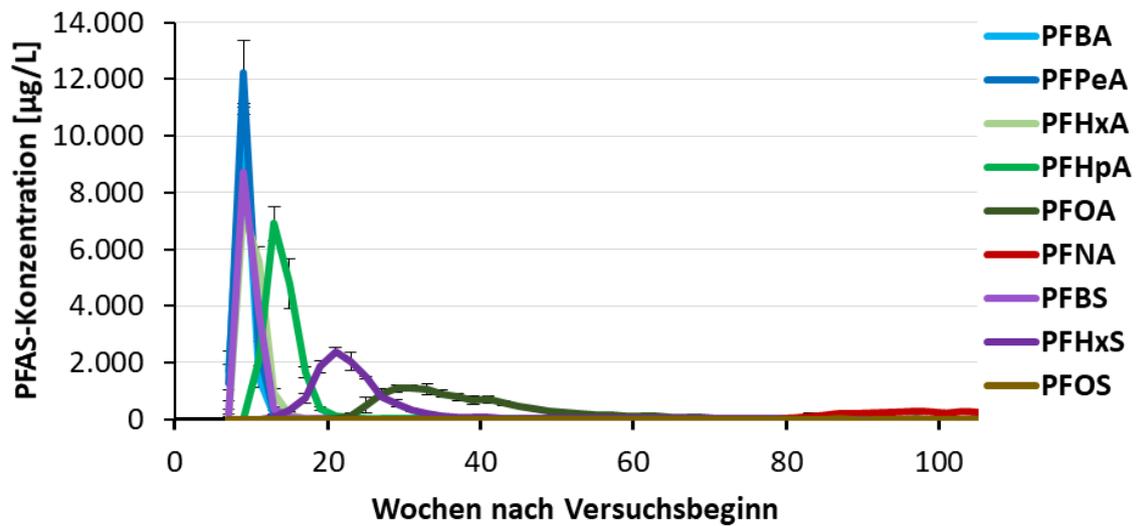


Abb. 55: Zeitliche Entwicklung der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser der Variante „PFAA-Applikation B“ des Bodensäulenversuchs; dTOP-Assay; Mittelwert aus Triplikat und Standardabweichung.

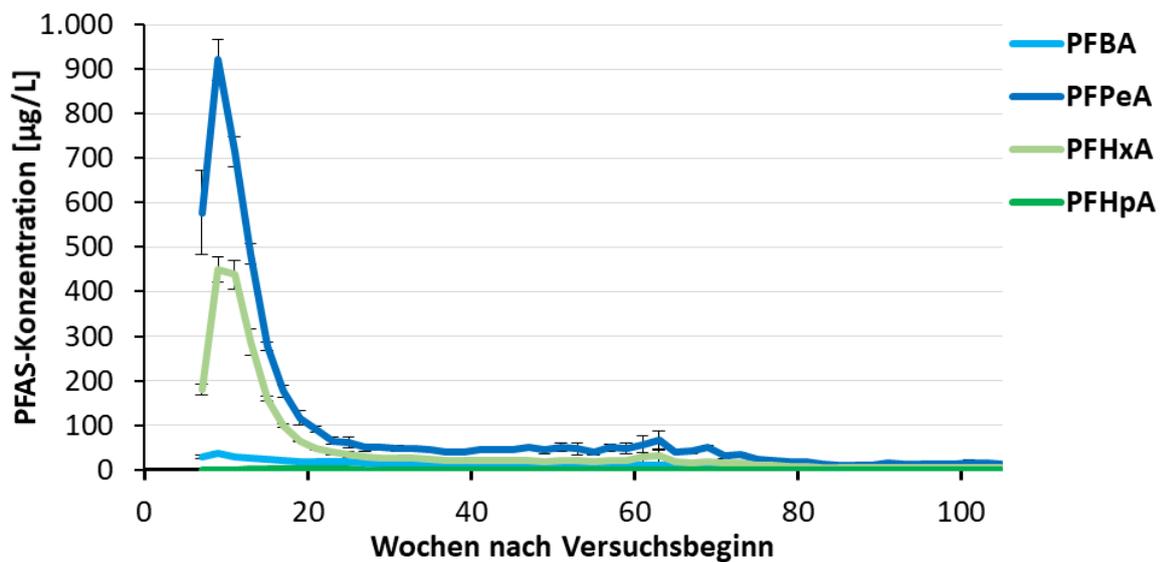


Abb. 56: Zeitliche Entwicklung der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser der Variante „6:2 diPAP-Applikation“ des Bodensäulenversuchs; dTOP-Assay; Mittelwert aus Triplikat und Standardabweichung.

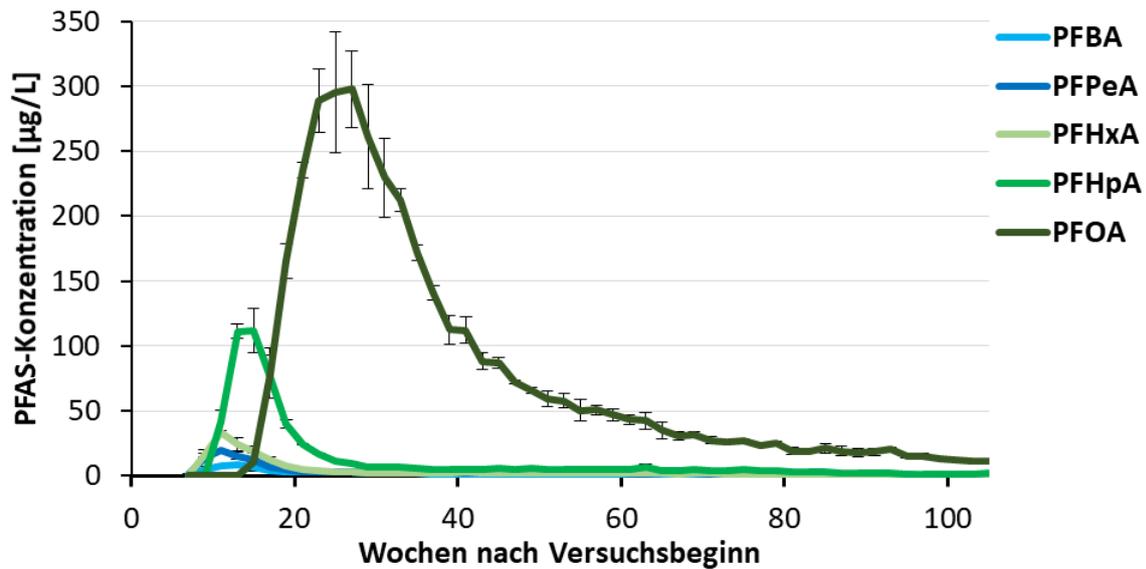


Abb. 57: Zeitliche Entwicklung der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser der Variante „8:2 diPAP-Applikation“ des Bodensäulenversuchs; dTOP-Assay; Mittelwert aus Triplikat und Standardabweichung.

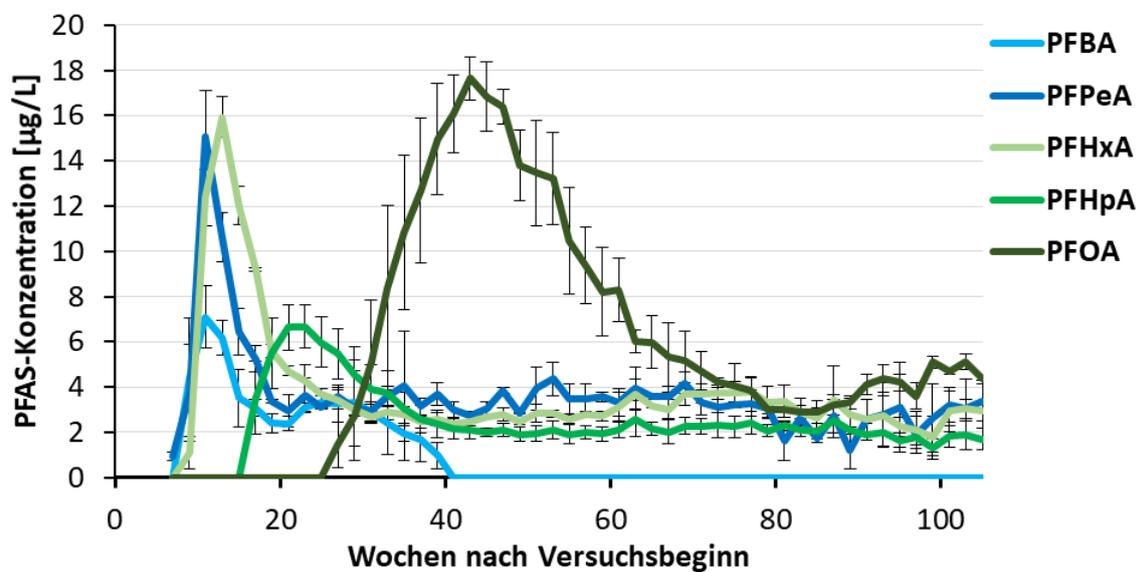


Abb. 58: Zeitliche Entwicklung der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser der Variante mit Feldboden aus Hügelshiem des Bodensäulenversuchs; dTOP-Assay; Mittelwert aus Triplikat und Standardabweichung.

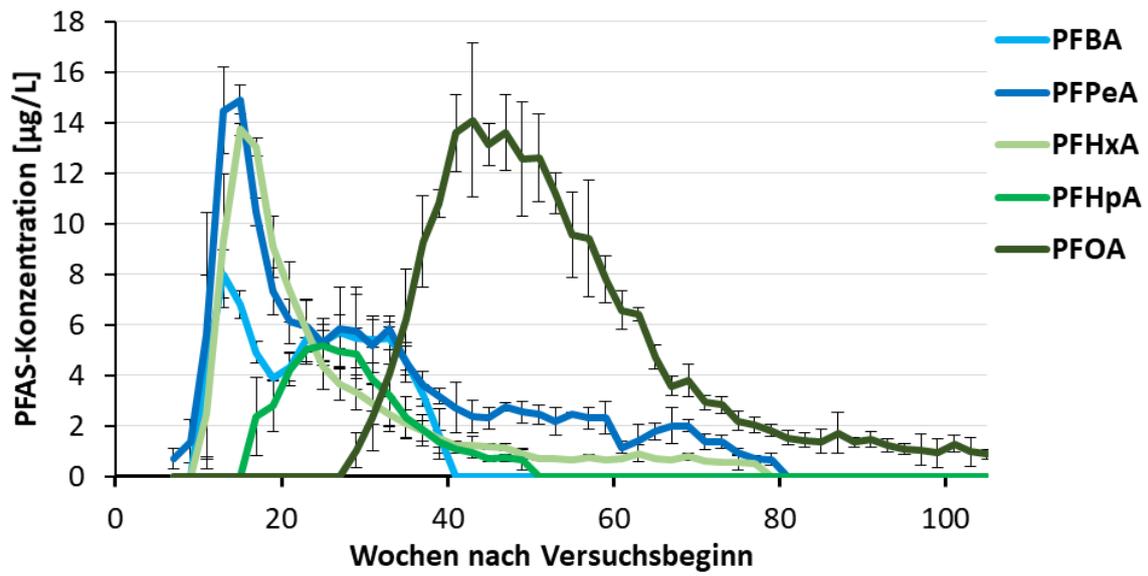


Abb. 59: Zeitliche Entwicklung der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser der Variante mit Feldboden aus Steinbach des Bodensäulenversuchs; dTOP-Assay; Mittelwert aus Triplikat und Standardabweichung.

11 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Übersicht der Arbeit und Darstellung der durchzuführenden Versuche.	2
Abb. 2: Chemische Strukturen der PFAS-Leitsubstanzen PFOA (links) und PFOS (rechts).	6
Abb. 3: Chemische Strukturen der beiden diPAP-Verbindungen 6:2 diPAP (oben) und 8:2 diPAP (unten).	7
Abb. 4: Prinzip der PFAS-Herstellung durch Telomerisierungsverfahren gemäß Buck <i>et al.</i> [6].	10
Abb. 5: Prinzip der Bildung eines Ionenpaars zwischen Tetrabutylammonium (links) und PFOS (rechts).	21
Abb. 6: Aufbau eines Orbitrap-Massenspektrometers [149].	23
Abb. 7: Schematischer Aufbau eines Orbitrap-Massenanalysators mit der inneren Elektrode (1), der äußeren Elektrode (2) und der Flugbahn eines Ions (3) gemäß Makarov [150].	24
Abb. 8: Schematischer Aufbau eines Freilandlysimeters.	27
Abb. 9: Aufbau des Bodensäulenversuchs (Foto: Eva Weidemann, Universität Kassel).	33
Abb. 10: Zu Versuchsbeginn quantifizierte PFAS-Gehalte in den verwendeten Oberböden des Lysimeterversuchs, jeweils dargestellt für beide Replikate jeder Versuchsvariante ohne PFAS-freie Kontrollvarianten (jeweils Mittelwert aus Triplikat und Standardabweichung). Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung im Bildeinschub.	53
Abb. 11: Kumulative Entwicklung der Sickerwasservolumina aus den Referenzlysimetern mit Feldböden aus Augustenberg und Forchheim im zweijährigen Versuchsverlauf.	55
Abb. 12: Entwicklung der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser der Lysimeter mit 6:2 diPAP-Applikation im zeitlichen Verlauf; Targetmethode; Mittelwert aus je sechs Replikaten und Standardabweichung.	56

Abb. 13: PFAS-Gehalte im Lysimeterboden der Varianten mit 6:2 diPAP-Applikation und 8:2 diPAP-Applikation nach Versuchsende; Targetanalytik (je sechs Replikate) und Summenparameterbestimmung (dTOP-Assay, vier Replikate) mit Angabe der Standardabweichung.....	58
Abb. 14: PFAS-Gehalte im Grasbewuchs der Lysimeter nach den Ernten 2019 und 2020 (Targetmethode, jeweils Mittelwert aus Triplikat und Standardabweichung). Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung im Bildeinschub.....	60
Abb. 15: Entwicklung der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser der Lysimeter mit 8:2 diPAP-Applikation im zeitlichen Verlauf; Targetmethode; Mittelwert aus je sechs Replikaten und Standardabweichung.....	63
Abb. 16: Entwicklung der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser des Lysimeters mit PFAS-belastetem Feldboden aus Hügelsheim im zeitlichen Verlauf; Targetmethode; Mittelwert aus je sechs Replikaten und Standardabweichung.....	66
Abb. 17: Entwicklung der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser des Lysimeters mit PFAS-belastetem Feldboden aus Steinbach im zeitlichen Verlauf; Targetmethode; Mittelwert aus je sechs Replikaten und Standardabweichung.....	67
Abb. 18: PFAS-Gehalte im Lysimeterboden der Varianten mit PFAS-belastetem Feldboden aus Hügelsheim und Steinbach nach Versuchsende; Targetanalytik (je sechs Replikate) und Summenparameterbestimmung (dTOP-Assay, je vier Replikate) mit Angabe der Standardabweichung.....	68
Abb. 19: Zeitliche Entwicklung der PFCA-Konzentrationen im Sickerwasser der Variante „PFAA-Applikation A“ des Bodensäulenversuchs; Targetmethode; Mittelwert aus Triplikat und Standardabweichung. Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung im Bildeinschub zur Darstellung des Konzentrationsverlaufs von PFNA ab Woche 50.....	71

Abb. 20: Zeitliche Entwicklung der PFSA-Konzentrationen im Sickerwasser der Variante „PFAA-Applikation A“ des Bodensäulenversuchs; Targetmethode; Mittelwert aus Triplikat und Standardabweichung. Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung im Bildeinschub zur Darstellung des Konzentrationsverlaufs von PFOS ab Woche 50.	72
Abb. 21: PFAS-Gehalte im Säulenboden der Varianten „PFAA-Applikation A“ und „PFAA-Applikation B“ nach Versuchsende; Targetanalytik (je Triplikat) und Summenparameterbestimmung (dTOP-Assay, je Duplikat) mit Angabe der Standardabweichung.	74
Abb. 22: Wiederfindungsraten der untersuchten PFAAs im Säuleneluat und im Boden (Versuchsende) der Versuchsvarianten „PFAA-Applikation A“ und „PFAA-Applikation B“; je Triplikat für Eluatproben und zwölf Replikate für Bodenproben; jeweils mit Angabe der Standardabweichung.	76
Abb. 23: Zeitliche Entwicklung der PFCA-Konzentrationen im Sickerwasser der Variante „PFAA-Applikation B“ des Bodensäulenversuchs; Targetmethode; Mittelwert aus Triplikat und Standardabweichung. Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung im Bildeinschub zur Darstellung des Konzentrationsverlaufs von PFNA ab Woche 70.	77
Abb. 24: Zeitliche Entwicklung der PFSA-Konzentrationen im Sickerwasser der Variante „PFAA-Applikation B“ des Bodensäulenversuchs; Targetmethode; Mittelwert aus Triplikat und Standardabweichung. Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung im Bildeinschub zur Darstellung des Konzentrationsverlaufs von PFOS ab Woche 60.	78
Abb. 25: Zeitliche Entwicklung der PFCA-Konzentrationen im Sickerwasser der Variante „6:2 diPAP-Applikation“ des Bodensäulenversuchs; Targetmethode; Mittelwert aus Triplikat und Standardabweichung.	80

Abb. 26: PFAS-Gehalte im Säulenboden der Versuchsvarianten mit 6:2 diPAP-Applikation und 8:2 diPAP-Applikation nach Versuchsende; Targetanalytik (je Triplikat) und Summenparameterbestimmung (dTOP-Assay, je Duplikat) mit Angabe der Standardabweichung.....	82
Abb. 27: Zeitliche Entwicklung der PFCA-Konzentrationen im Sickerwasser der Variante „8:2 diPAP-Applikation“ des Bodensäulenversuchs; Targetmethode; Mittelwert aus Triplikat und Standardabweichung.	84
Abb. 28: Zeitliche Entwicklung der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser der Variante mit Feldboden aus Hügelsheim des Bodensäulenversuchs; Targetmethode; Mittelwert aus Triplikat und Standardabweichung.	86
Abb. 29: Zeitliche Entwicklung der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser der Variante mit Feldboden aus Steinbach des Bodensäulenversuchs; Targetmethode; Mittelwert aus Triplikat und Standardabweichung.	87
Abb. 30: PFAS-Gehalte im Säulenboden der Versuchsvarianten mit den PFAS-belasteten Feldböden aus Hügelsheim und Steinbach nach Versuchsende; Targetanalytik (je Triplikat) und Summenparameterbestimmung (dTOP-Assay, je Duplikat) mit Angabe der Standardabweichung.....	89
Abb. 31: PFAS-Gehalte in allen untersuchten Kompartimenten des Boden-Pflanzensystems im Aufwuchsversuch nach Versuchsende. Dargestellt sind die analytischen Ergebnisse der Versuchsvariante „PFAA-Applikation A“. Targetanalytik (je 15 Replikate) und Summenparameterbestimmung (dTOP-Assay, je 10 Replikate) mit Angabe der Standardabweichung. Zu beachten sind die unterschiedlichen Achsenskalierungen.	91
Abb. 32: Transferraten der zu Versuchsbeginn applizierten PFAAs in die einzelnen oberirdischen Pflanzenkompartimente innerhalb der Variante „PFAA-Applikation A“.	93

-
- Abb. 33: PFAS-Gehalte in allen untersuchten Kompartimenten des Boden-Pflanze-Systems im Aufwuchsversuch nach Versuchsende. Dargestellt sind die analytischen Ergebnisse der Versuchsvariante „PFAA-Applikation B“. Targetanalytik (je 15 Replikate) und Summenparameterbestimmung (dTOP-Assay, je 10 Replikate) mit Angabe der Standardabweichung. Zu beachten sind die unterschiedlichen Achsenskalierungen. 95
- Abb. 34: Transferraten der zu Versuchsbeginn applizierten PFAAs in die einzelnen oberirdischen Pflanzenkompartimente innerhalb der Variante „PFAA-Applikation B“. 96
- Abb. 35: PFAS-Gehalte in allen untersuchten Kompartimenten des Boden-Pflanze-Systems im Aufwuchsversuch nach Versuchsende. Dargestellt sind die analytischen Ergebnisse der Versuchsvariante mit der 6:2 diPAP-Applikation. Targetanalytik (je 15 Replikate) und Summenparameterbestimmung (dTOP-Assay, je 10 Replikate) mit Angabe der Standardabweichung. Zu beachten sind die unterschiedlichen Achsenskalierungen. 99
- Abb. 36: Relative Verteilung der molaren PFAS-Gehalte in den oberirdischen Pflanzenteilen der Maispflanzen, die auf Boden mit 6:2 diPAP-Applikation unter kontrollierten Bedingungen gewachsen sind. Die als „nicht aufgenommen“ bezeichnete Stoffmenge ergibt sich aus der Differenz aus applizierter Stoffmenge und der in den oberirdischen Pflanzenteilen detektierten Stoffmenge..... 101
- Abb. 37: PFAS-Gehalte in allen untersuchten Kompartimenten des Boden-Pflanze-Systems im Aufwuchsversuch nach Versuchsende. Dargestellt sind die analytischen Ergebnisse der Versuchsvariante mit der 8:2 diPAP-Applikation. Targetanalytik (je 15 Replikate) und Summenparameterbestimmung (dTOP-Assay, je 10 Replikate) mit Angabe der Standardabweichung. Zu beachten sind die unterschiedlichen Achsenskalierungen. 102
-

-
- Abb. 38: Relative Verteilung der molaren PFAS-Gehalte in den oberirdischen Pflanzenteilen der Maispflanzen, die auf Boden mit 8:2 diPAP-Applikation unter kontrollierten Bedingungen gewachsen sind. Die als „nicht aufgenommen“ bezeichnete Stoffmenge ergibt sich aus der Differenz aus applizierter Stoffmenge und der in den oberirdischen Pflanzenteilen detektierten Stoffmenge..... 104
- Abb. 39: PFAS-Gehalte in allen untersuchten Kompartimenten des Boden-Pflanzensystems im Aufwuchsversuch nach Versuchsende. Dargestellt sind die analytischen Ergebnisse der Versuchsvariante mit dem PFAS-belasteten Feldboden aus Hügelsheim. Targetanalytik (je 15 Replikate) und Summenparameterbestimmung (dTOP-Assay, je 10 Replikate) mit Angabe der Standardabweichung. Zu beachten sind die unterschiedlichen Achsenskalierungen. 105
- Abb. 41: Relative Verteilung der molaren PFAS-Gehalte in den oberirdischen Pflanzenteilen der Maispflanzen, die auf dem Feldboden aus Hügelsheim unter kontrollierten Bedingungen gewachsen sind. 107
- Abb. 41: PFAS-Gehalte in allen untersuchten Kompartimenten des Boden-Pflanzensystems im Aufwuchsversuch nach Versuchsende. Dargestellt sind die analytischen Ergebnisse der Versuchsvariante mit dem PFAS-belasteten Feldboden aus Steinbach. Targetanalytik (je 15 Replikate) und Summenparameterbestimmung (dTOP-Assay, je 10 Replikate) mit Angabe der Standardabweichung. Zu beachten sind die unterschiedlichen Achsenskalierungen. 108
- Abb. 43: Relative Verteilung der molaren PFAS-Gehalte in den oberirdischen Pflanzenteilen der Maispflanzen, die auf dem Feldboden aus Steinbach unter kontrollierten Bedingungen gewachsen sind. 110

-
- Abb. 43: PFAS-Gehalte in allen untersuchten Kompartimenten des Boden-Pflanze-Systems im Feldversuch der Variante Hügelsheim nach der Ernte (Erntejahr 2019). Individuelle Darstellung der vier experimentellen Replikate. Analytische Gehaltsbestimmung per Targetmethode (je Triplikate). Darstellung von Mittelwert und Standardabweichung..... 112
- Abb. 44: PFAS-Gehalte in allen untersuchten Kompartimenten des Boden-Pflanze-Systems im Feldversuch der Variante Hügelsheim nach der Ernte (Erntejahr 2019). Targetmethode (je 12 Replikate) und Summenparameterbestimmung (dTOP-Assay, je vier Replikate). Darstellung von Mittelwert und Standardabweichung 113
- Abb. 45: PFAS-Gehalte in allen untersuchten Kompartimenten des Boden-Pflanze-Systems im Feldversuch der Variante Hügelsheim nach der Ernte (Erntejahr 2020). Targetmethode (je 12 Replikate) und Summenparameterbestimmung (dTOP-Assay, je vier Replikate). Darstellung von Mittelwert und Standardabweichung. 116
- Abb. 46: PFAS-Gehalte in allen untersuchten Kompartimenten des Boden-Pflanze-Systems im Feldversuch der Variante Steinbach nach der Ernte (Erntejahr 2019). Targetmethode (je 12 Replikate) und Summenparameterbestimmung (dTOP-Assay, je vier Replikate). Darstellung von Mittelwert und Standardabweichung. 118
- Abb. 47: PFAS-Gehalte in allen untersuchten Kompartimenten des Boden-Pflanze-Systems im Feldversuch der Variante Steinbach nach der Ernte (Erntejahr 2020). Targetmethode (je 12 Replikate) und Summenparameterbestimmung (dTOP-Assay, je vier Replikate). Darstellung von Mittelwert und Standardabweichung. 119

Abb. 48: Aufgezeichnete Wetterdaten (Niederschlag und Temperatur über dem Boden) auf dem Gelände des Fraunhofer IME in Schmallenberg im Zeitraum des Lysimeter-Freilandversuchs. Zu beachten sind die verschiedenen Achsen. In den Monaten März bis Juni 2020 konnten aufgrund eines defekten Messgerätes keine Daten aufgezeichnet werden.	178
Abb. 49: Niederschlagsmengen in der Region Rastatt/Baden-Baden (Wetterstation Baden-Baden-Geroldsau) während der Erntejahre 2019 und 2020 nach Daten des Deutschen Wetterdienstes (DWD) [197]. Dargestellt sind die Monate innerhalb der Vegetationszeit des Mais (Freilandversuch).	179
Abb. 50: Entwicklung der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser der Lysimeter mit 6:2 diPAP-Applikation im zeitlichen Verlauf; dTOP-Assay; Mittelwert aus je sechs Replikaten und Standardabweichung.	179
Abb. 51: Entwicklung der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser der Lysimeter mit 8:2 diPAP-Applikation im zeitlichen Verlauf; dTOP-Assay; Mittelwert aus je sechs Replikaten und Standardabweichung.	180
Abb. 52: Entwicklung der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser des Lysimeters mit PFAS-belastetem Feldboden aus Hügelsheim im zeitlichen Verlauf; dTOP-Assay; Mittelwert aus je sechs Replikaten und Standardabweichung.	180
Abb. 53: Entwicklung der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser des Lysimeters mit PFAS-belastetem Feldboden aus Steinbach im zeitlichen Verlauf; dTOP-Assay; Mittelwert aus je sechs Replikaten und Standardabweichung.	181
Abb. 54: Zeitliche Entwicklung der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser der Variante „PFAA-Applikation A“ des Bodensäulenversuchs; dTOP-Assay; Mittelwert aus Triplikat und Standardabweichung.	181
Abb. 55: Zeitliche Entwicklung der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser der Variante „PFAA-Applikation B“ des Bodensäulenversuchs; dTOP-Assay; Mittelwert aus Triplikat und Standardabweichung.	182

Abb. 56: Zeitliche Entwicklung der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser der Variante „6:2 diPAP-Applikation“ des Bodensäulenversuchs; dTOP-Assay; Mittelwert aus Triplikat und Standardabweichung.	182
Abb. 57: Zeitliche Entwicklung der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser der Variante „8:2 diPAP-Applikation“ des Bodensäulenversuchs; dTOP-Assay; Mittelwert aus Triplikat und Standardabweichung.	183
Abb. 58: Zeitliche Entwicklung der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser der Variante mit Feldboden aus Hügelsheim des Bodensäulenversuchs; dTOP-Assay; Mittelwert aus Triplikat und Standardabweichung.	183
Abb. 59: Zeitliche Entwicklung der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser der Variante mit Feldboden aus Steinbach des Bodensäulenversuchs; dTOP-Assay; Mittelwert aus Triplikat und Standardabweichung.	184

12 Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Versuchsvarianten des Lysimeterversuchs.	28
Tab. 2: Versuchsvarianten des Bodensäulenversuchs, jeweils drei Replikate pro Variante.....	31
Tab. 3: Versuchsvarianten des Transferversuchs, jeweils fünf Replikate pro Variante.....	34
Tab. 4: Methodenparameter der durchgeführten Flüssigchromatographie.	41
Tab. 5: Methodenparameter des Massenspektrometers.....	42
Tab. 6: Verwendete Chemikalien mit Angabe des Herstellers, der Reinheit und ggf. der Spezifikation.....	43
Tab. 7: Verwendete Analyten (PFCAs, PFSAAs und PAPs) und die jeweils für die Quantifizierung verwendeten isotoopenmarkierten internen Standards (Hersteller: Wellington Laboratories, Guelph, Kanada).....	44
Tab. 8: Verwendete Analyten (FTSs, FOSAs, etherbasierte PFAS und 7H-PFHpA) und die jeweils für die Quantifizierung verwendeten isotoopenmarkierten internen Standards (Hersteller: Wellington Laboratories, Guelph, Kanada).	45
Tab. 9: Verwendete Laborartikel mit Angabe des Herstellers.	46
Tab. 10: Verwendete Laborgeräte mit Angabe des Herstellers und des Modells.	47
Tab. 11: Pipettierschema zur Herstellung der Spikelösungen (hohes Konzentrationsniveau).....	49
Tab. 12: Pipettierschema zur Herstellung der Spikelösungen (niedriges Konzentrationsniveau).....	49
Tab. 13: Vergleich der Wiederfindungen der PFAS-Stoffmengen in den untersuchten Kompartimenten der diPAP-Applikationsvarianten des Lysimeterversuchs.....	62
Tab. 14: Vergleich der Wiederfindungen der PFAS-Stoffmengen in den untersuchten Kompartimenten der diPAP-Applikationsvarianten des Bodensäulenversuchs.....	83

Tab. 15: Vergleich der Wiederfindungsraten der zehn untersuchten PFAAs im oberirdischen Teil der Pflanze zwischen der Versuchsvarianten „PFAA-Applikation A“ und „PFAA-Applikation B“. 98

Tab. 16: Bodenparameter der verwendeten Feldböden sowie des Referenzbodens Refesol..... 175

Tab. 17: Wasserlöslichkeiten ausgewählter PFCAs und PFSAs bei 25 °C nach Kim et al. [195]. 175

Tab. 18: Wiederfindungsraten der untersuchten PFAS bei der Methodvalidierung (Targetmethode) am LOQ (0,5 µg/L bzw. 0,5 µg/kg) und am 10xLOQ (5 µg/L bzw. 5 µg/kg). 176

Tab. 19: Wiederfindungsraten der untersuchten PFAS bei der Methodvalidierung (dTOP-Assay) am LOQ (0,5 µg/L bzw. 5 µg/kg) und am 10xLOQ (5 µg/L bzw. 50 µg/kg). 177