



Bestimmung von PFAS in wässrigen Boden-Eluaten

 Studie zum Einfluss methodischer Faktoren auf die Analysenergebnisse

Bestimmung von PFAS in wässrigen Boden-Eluaten

 Studie zum Einfluss methodischer Faktoren auf die Analysenergebnisse

HERAUSGEBER	LUBW Landesanstalt für Umwelt, Baden-Württemberg Postfach 10 01 63, 76231 Karlsruhe, www.lubw.de
BEARBEITUNG	TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser Dr. Frank Thomas Lange, Dr. Marco Scheurer, Birgit Körner, Andreas Behr, Andrea Hauck, Astrid Thoma, Dr. Frank Sacher
PROJEKTBEGLEITUNG	LUBW Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg Referat 22 Boden, Altlasten Ann-Kathrin Seeger, Dr. Helena Salowsky, Christian Bierreth, Werner Borho, Dr. Peter Dreher, Dr. Thomas Nöltner
BEZUG	Kostenloser Download unter: www.lubw.baden-wuerttemberg.de
STAND	Januar 2021
BILDNACHWEIS	Alle Bilder: TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe

Nachdruck – auch auszugsweise – nur mit Zustimmung des Herausgebers unter Quellenangabe und Überlassung von Belegexemplaren gestattet.



ZUSAMMENFASSUNG		7
1	EINLEITUNG	9
2	METHODISCHES VORGEHEN	11
2.1	Umfang der gesichteten Daten	11
2.2	Aufbereitung der vorhandenen Daten	11
3	PROBENNAHME	12
3.1	Informationsquellen zur Probennahme	12
3.2	Vergleich der unterschiedlichen Vorgehensweisen bei der Probennahme	12
3.3	Empfehlungen für zukünftige Probennahmen	14
4	PROBENLAGERUNG UND PROBENVORBEREITUNG	15
4.1	Normative Vorgaben für die Herstellung von Eluaten im Vergleich mit der praktizierten Vorgehensweise	15
4.2	Einfluss der Lagerdauer auf die Höhe der in 2:1-Schüttel-Eluaten ermittelten PFAS-Gehalte	16
4.3	Einfluss unterschiedlicher Trocknungsarten auf die Höhe der in 2:1-Schüttel-Eluaten ermittelten PFAS-Gehalte	16
4.4	Schlussfolgerungen und Empfehlung für zukünftige Untersuchungen	18
5	ELUATHERSTELLUNG UND PFAS-ANALYTIK	19
5.1	Vergleich der Normen DIN 19528 (Säulenverfahren) und DIN 19529 (Schüttelverfahren)	19
5.2	Herstellung der 2:1-Eluate in Anlehnung an DIN 19529	20
5.3	Konsequenz aus der fehlenden Kompatibilität zwischen DIN 38407-42 und den Normen DIN 19528 und DIN 19529 für die Herstellung der wässrigen 2:1-Eluate	20
5.4	Methodenbeschreibung und Verfahrenskenndaten der PFAS-Analytik in den Eluaten	21
6	EINFLUSS DES HUMUSGEHALTES AUF DIE PFAS-KONZENTRATIONEN IN SCHÜTTELELUATEN	23
6.1	Physikalisch-chemische Grundlagen zur Sorption von PFAS an Böden und Sedimente	23
6.2	Einfluss des Humusgehalts auf die PFCA-Konzentrationen im Eluat	23
6.3	Einfluss des Humusgehalts auf die PFSA-Konzentrationen im Eluat	24
7	PFAS-HOMOLOGENVERTEILUNG IN DEN ELUATEN	27
8	LITERATUR UND QUELLEN	32
9	ANHANG	34
9.1	Beschreibung von Probennahme und -Aufbereitung	34
9.2	Lagerdauer der Bodenproben bis zum Beginn der Eluatherstellung	36
9.3	PFAS-Konzentrationen in den wässrigen 2:1-Eluaten nach / in Anlehnung an DIN 19529 von vier Flächen, die in den Jahren 2011 (luftgetrocknete Proben, LT (RT)) und 2017 (feldfrische Proben, FF) im Rahmen der Umweltbeobachtung untersucht wurden	37
9.4	PFAS-Konzentrationen in den wässrigen 2:1-Eluaten in Anlehnung an DIN 19529 von Böden von zehn Flächen, die im Jahr 2016 im Rahmen der Ermittlung von PFAS-Hintergrundgehalten untersucht wurden. Die Eluate wurden aus luftgetrockneten (LT (RT)) und feldfrischen (FF (-18 °C)) Proben hergestellt.	37
9.5	PFAS-Konzentrationen in den wässrigen 2:1-Eluaten in Anlehnung an DIN 19529 von Böden von 40 Flächen, die im Jahr 2015 im Rahmen der Untersuchungen zum Einfluss der Kompostausbringung auf die PFAS-Gehalte in Böden untersucht wurden. Die Eluate wurden aus bei 40 °C getrockneten (LT (40 °C)) Proben hergestellt.	38
9.6	PFAS-Konzentrationen in den wässrigen 2:1-Eluaten nach / in Anlehnung an DIN 19529 von Böden von 11 Flächen, die im Jahr 2016 im Rahmen der Untersuchungen zum Einfluss der Klärschlammasubstrat auf die PFAS-Gehalte in Böden untersucht wurden. Die Eluate wurden aus feldfrischen (FF) Oberböden und bei 40 °C getrockneten (LT (40 °C)) Unterböden hergestellt.	43

Zusammenfassung

Um PFAS-Verdachtsflächen sicher von Flächen ohne spezifische Belastungen unterscheiden zu können, ist es wichtig, die ggfs. ubiquitären PFAS-Gehalte der Böden, d. h. ohne lokale Kontaminationsquelle, zu kennen, insbesondere vor dem Hintergrund noch zu erarbeitender rechtlicher Regelsetzungen.

Die PFAS-Gehalte in diesen Böden sind in der Regel zu gering, um mit der für Feststoffe derzeit gängigen Methode der Methanol-Extraktion (DIN 38414-14) quantifiziert werden zu können. Behelfsweise ist es aber möglich, aus wässrigen 2:1-Eluaten mit einer für Wasserproben bestimmten Methode in nicht spezifisch belasteten Böden quantifizierbare Gehalte zu messen und analytisch abzusichern.

Die vorliegende Studie hat das Ziel, die maßgeblichen methodischen Einflussfaktoren auf die PFAS-Gehalte in wässrigen 2:1-Eluaten bei niedrigen Bodengehalten zu identifizieren und in ihren Auswirkungen zu beschreiben. Für die Auswertung standen PFAS-Gehalte aus mehr als 200 wässrigen 2:1-Bodeneluatungen aus unterschiedlichen Messprogrammen der LUBW zur Verfügung. Analyseergebnisse lagen für die gängigen PFAS-Einzelstoffe vor. Sämtliche Proben wurden beim TZW analysiert.

Untersucht wurden die Einflussgrößen Art der Probennahme, Art und Dauer der Probenlagerung, Art der Probenaufbereitung, Art der Eluatherstellung und die analytischen Messunsicherheiten bei der PFAS-Bestimmung. Im Ergebnis zeigte sich, dass die analytischen Fehler des Messverfahrens zur Bestimmung der Analytkonzentrationen gegenüber den Einflüssen vorgelagerter Schritte vergleichsweise gering sind.

Bei der Herstellung wässriger Eluate mit einem Wasser/Feststoffverhältnis von 2 L/kg von Böden ohne spezifische PFAS-Belastungen spielen vor allem die *Wahl des Elutionsverfahrens* und der *Trocknungszustand der Bodenproben* eine entscheidende Rolle. Bereits in einer früheren Studie [LUBW 2019] wurde gezeigt, dass bei Anwendung des Säulenverfahrens nach DIN 19528 auf Bodenproben ohne spezifische PFAS-Belastung i. d. R. deutlich höhere Eluatwerte erzeugt werden als bei Anwendung des Schüttelverfahrens nach DIN 19529. Die hier vorliegende Studie zeigt zudem klar, dass in getrockneten Proben, gleich welche Art der Trocknung vorausgegangen war, z. T. bis zu ca. 10fach höhere PFAS-Konzentrationen im Eluat auftreten als bei feldfrischen Proben.

Einflüsse weiterer Parameter, insbesondere die Eigenschaften der Bodenmatrix, können anhand der zur Auswertung verfügbaren Daten nur bedingt abgeleitet werden. Ein gewisser Einfluss des Humusgehalts des Bodens wurde aus der Auswertung einer Kampagne deutlich, bei der zahlreiche sonstige Randbedingungen konstant waren. Sollten weitere solche Einflüsse vorhanden sein, müssen sie wesentlich geringer sein als die vorgenannten Haupteinflussgrößen, d. h. die Wahl des Elutionsverfahrens und die Trocknung der Proben.

Im Ergebnis lässt sich feststellen, dass aufgrund der hier gefundenen Zusammenhänge weitere, systematische experimentelle Untersuchungen durchgeführt werden sollten,

die als Grundlage zur präziseren Festlegung operationeller Bedingungen bei der Herstellung von Bodeneluat für die PFAS-Analyse dienen können, um ein handhabbares Untersuchungsverfahren für Böden ohne spezifische PFAS-Belastung zur Verfügung zu haben.

1 Einleitung

Seit dem Jahr 2015 wurden in unterschiedlichen Fachbereichen der LUBW Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg mehrere Sonderuntersuchungen zum Vorkommen von Per- und Polyfluoralkylsubstanzen (PFAS) in Böden Baden-Württembergs durchgeführt [LUBW 2016, LUBW 2017]. Das mit der Probenaufbereitung und Analytik beauftragte Untersuchungslabor war jeweils das TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser.

Ziel dieser Untersuchungskampagnen war es, einerseits Hinweise auf einen analytisch bestimmbar, möglicherweise ubiquitären/diffusen PFAS-Eintrag in den Böden des Landes zu erhalten und andererseits, Informationen über verschiedene vermutete methodische Einzeleinflüsse bei der Untersuchung von Böden ohne spezifische PFAS-Belastung zu gewinnen [LUBW 2016]. Die Untersuchungen wurden in drei Organisationseinheiten der LUBW mit folgenden Fragestellungen initiiert:

Referat Boden, Altlasten: PFAS-Gehalte in Böden von Hintergrundstandorten landesweit – Untersuchungen im Rahmen des **Bodendauerbeobachtungsmessnetzes**,

Referat **Medienübergreifende Umweltbeobachtung**: Untersuchungen von PFAS in Böden im Zusammenhang mit der Anreicherung von PFAS in der Nahrungskette und

Referat Kreislaufwirtschaft, Chemikaliensicherheit: Untersuchung von mit **Kompost und Klärschlamm beaufschlagten Böden** (landesweit außerhalb der Schadensfallgebiete).

Schon früh zeigte sich, dass die PFAS-Analyse von Bodenproben in Anlehnung an die DIN 38414-14 [DIN 2011c] mit Methanol als Extraktionsmittel aufgrund der in dieser Norm vorgesehenen geringen Einwaage an Probematerial zu unempfindlich ist, um ubiquitäre Bodengehalte zu charakterisieren.

Aufgrund der mehr als zwei Zehnerpotenzen höheren Probeneinwaage eignet sich die Herstellung von Bodeneluat mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 L/kg nach DIN 19529 [DIN 2015] (Schüttelverfahren) bzw. DIN 19528 [DIN 2009] (Säulenelutionsverfahren), gekoppelt mit der

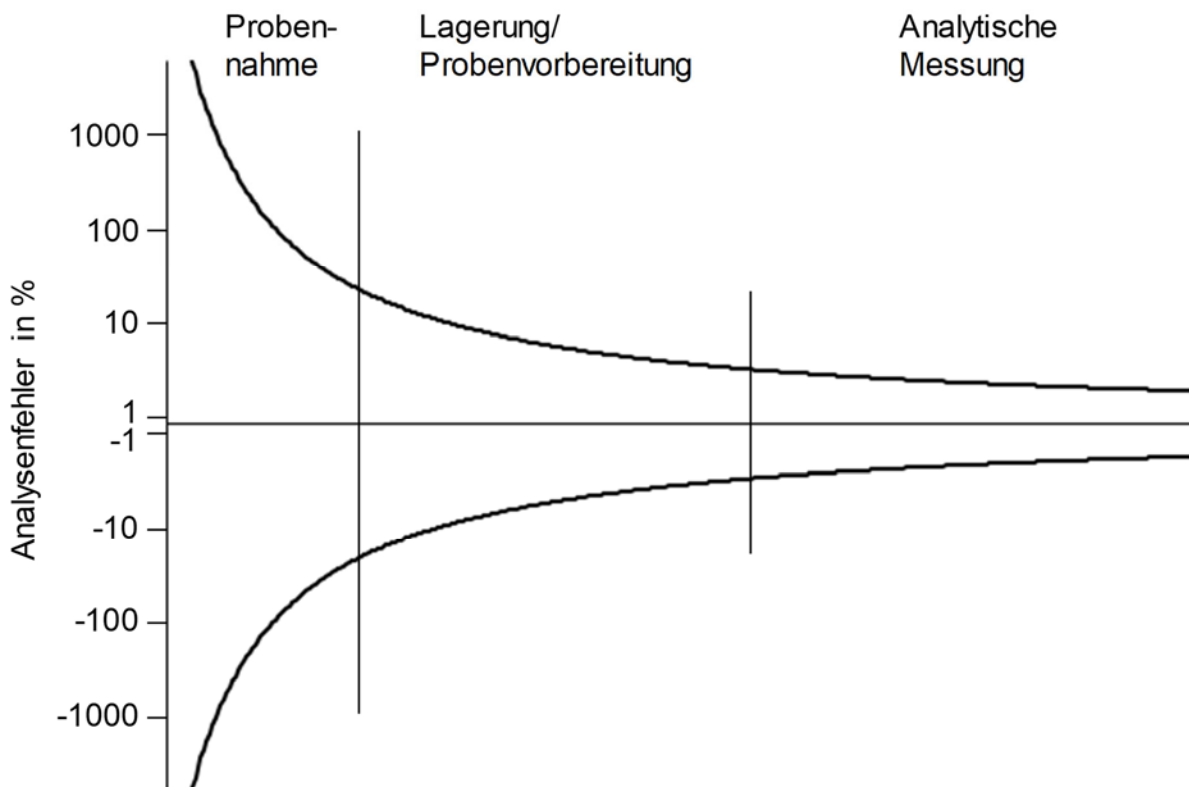
empfindlichen PFAS-Konzentrationsbestimmung in den wässrigen Eluat entsprechend DIN 38407-42 [DIN 2011a], besser zur Charakterisierung von geringen PFAS-Gehalten in Böden. Es zeigte sich, dass in wässrigen Eluat und Perkolaten von Bodenproben ohne spezifische Belastungsquelle fast durchgängig analytisch bestimmbare Gehalte an PFAS nachgewiesen werden.

Die einzelnen Messkampagnen der LUBW unterschieden sich insbesondere in Bezug auf Probennahme, Probenbehandlung und Lagerung der Bodenproben, sodass sich nachträglich die Frage der Vergleichbarkeit der erhaltenen Ergebnisse stellt. Die methodischen Unterschiede resultierten z. B. daraus, dass Rückstellproben aus der Bodenprobenbank des Bodendauerbeobachtungsmessnetzes neben frisch entnommenen Proben untersucht wurden. Darüber hinaus wurden einzelne Messprogramme in Abhängigkeit von den Ergebnissen der ersten Untersuchungen weiterentwickelt, sodass sich auch hieraus die Notwendigkeit der Bildung von Rückstellproben sowie der längerfristigen Lagerung von Bodenproben ergab. Die dabei getroffenen, meist pragmatischen Entscheidungen des Auftraggebers (LUBW) mit dem Untersuchungslabor (TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser) hingen dabei von Aspekten der praktischen Umsetzbarkeit sowie vom ökonomisch sinnvollen Einsatz der vorhandenen Mittel ab. Daraus ergab sich allerdings ein sehr heterogenes Bild an Randbedingungen.

Ziel der vorliegenden nicht-experimentellen Studie war es zu prüfen, ob sich aus den im Zeitraum 12/2015 bis 03/2019 durchgeführten Untersuchungen Einflüsse verschiedener Randbedingungen, wie z. B. der Vorgehensweise bei der Probennahme, die gewählte Trocknungsart und der Trocknungszustand der Proben, der Lagerungszeitraum oder die Filtration stark getriebener Eluate, auf die Ergebnisse der Eluatuntersuchungen auswirken oder eindeutig abgeleitet werden können. Der Einfluss des angewendeten Elutionsverfahrens, d. h. Schütteltest vs. Säulentest wurde in einer separaten Studie der LUBW mit dem TZW bereits behandelt. Daher werden die wichtigsten Erkenntnisse hieraus in dem vorliegenden Bericht zur Abrundung des Gesamtbilds lediglich noch einmal zusammengefasst.

Erfahrungsgemäß sind in der Umweltanalytik die Fehleranteile von Probenahme, -lagerung und -vorbereitung am Gesamtfehler deutlich größer als der Fehler der eigentli-

chen analytischen Messung (Abbildung 1.1). Es stellte sich daher die Frage, ob sich diese allgemeine Erfahrung auch aus den in dieser Studie ausgewerteten Daten ableiten lässt.



U:W

Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Beiträge der einzelnen Analysenschritte am gesamten analytischen Fehler (in Anlehnung an [Cammann 2001]).

2 Methodisches Vorgehen

2.1 Umfang der gesichteten Daten

Dem Auftragnehmer TZW wurden vom Auftraggeber LUBW drei nach Referaten getrennte Zusammenstellungen aus einer internen Ergebnisdatenbank in Form von EXCEL-Tabellen zur Verfügung gestellt. Diese Zusammenstellungen enthielten – soweit vorhanden – neben den PFAS-Analysenergebnissen weitere beschreibende Daten zu den Standorten und den Eigenschaften der untersuchten Böden, wie z. B. Bodenhorizont, Entnahmetiefe, Humusgehalt, organischer Kohlenstoff (C_{org}) sowie weitere Informationen zur Bodenart.

2.2 Aufbereitung der vorhandenen Daten

Die vorhandenen Daten wurden am TZW zunächst gesichtet und für die Recherche zu den Details der Probenvorbehandlung dahingehend aufbereitet und ergänzt, dass jeder einzelnen Probe die laborspezifischen Merkmale (Proben-Nr., Auftrags-Nr., Probenbezeichnung, Tag der Probennahme, Tag des Probeneingangs bzw. der Registrierung als Eluatprobe, Beginn der Bearbeitung, Abschluss der Bearbeitung) zugefügt wurden. Danach wurden die Probendatensätze nach logischen Kriterien (z. B. alternierende Auflistung von zusammengehörenden Ober- und Unterböden oder von getrockneten und feldfrischen Proben von jeweils demselben Standort) geordnet und Auszüge für die weiteren Auswertungen gemacht.

Die Zuordnung der Daten der LUBW-Datenbank zu den Probeninformationen des TZW-Laborinformations- und

Management-Systems (LIMS) gestaltete sich sehr zeitaufwändig, da dies nicht automatisiert erfolgen konnte, sondern manuell erledigt werden musste. Für zukünftige Untersuchungen ist daher zu empfehlen, bei der Datenhaltung des Auftraggebers zumindest die Proben-Nummern (ID) aus den Analysenberichten der Untersuchungslabore aufzunehmen.

Bei der Durchsicht der Probendatensätze ergaben sich noch einige wenige Abweichungen zwischen den Angaben in den EXCEL-Tabellen des Auftraggebers und den im LIMS vorhandenen Daten. Dies betraf fast ausschließlich die Probenbezeichnung sowie das Entnahmedatum und das Anlieferungsdatum im Labor. Diese Unterschiede konnten durch Nachprüfung nach Rücksprache mit der LUBW geklärt werden (Vergleich mit Probennahmeprotokollen, Überprüfung der Beschriftung von Rückstellproben etc.).

Anschließend wurden durch Auswertung laborinterner Aufzeichnungen am TZW (Laboraufzeichnungen, E-Mail-Verkehr mit dem Auftraggeber) sowie in Interviews mit den beteiligten Mitarbeitern Einzelheiten zur jeweiligen Probenhistorie geklärt.

Die so zusammengestellten Daten wurden anschließend hinsichtlich des Einflusses verschiedener methodischer Faktoren auf die Analysenergebnisse ausgewertet.

3 Probennahme

3.1 Informationsquellen zur Probennahme

Da die Probenahmen nicht vom TZW-Labor, sondern entweder durch Probennehmer der LUBW oder z. T. durch eine nach § 18 BBodSchG notifizierte Untersuchungsstelle durchgeführt wurden, liegen dem TZW im Wesentlichen die zusammenfassenden Beschreibungen in verschiedenen vorausgegangenen Berichten vor [LUBW 2016, LUBW 2017]. Die Probenahmen auf den Dauerbeobachtungsflächen wurden mit eigenem Personal der LUBW durchgeführt; das Vorgehen wurde in Form einer schriftlichen Beschreibung zur Verfügung gestellt. Die Beschreibungen der Probenahmen sind in Anhang 9.1 zusammengestellt.

3.2 Vergleich der unterschiedlichen Vorgehensweisen bei der Probennahme

Aus den vorliegenden Probenahmebeschreibungen konnte entnommen werden, dass sich die gewählten Vorgehensweisen stark glichen (ähnliche Größe der beprobten Teilflächen, ähnliche Anzahl an Einstichen, die zu Mischproben vereinigt wurden, s. Anhang 9.1), sodass davon auszugehen ist, dass repräsentative Proben entnommen wurden. Bei diesen Probenahmen wurden keine Feldblindwertproben mitgeführt, um den Einfluss der Probennahme auf Probenblindwerte, z. B. Verschleppungen an Probenahmegetschaften, zu testen. Daher kann hier

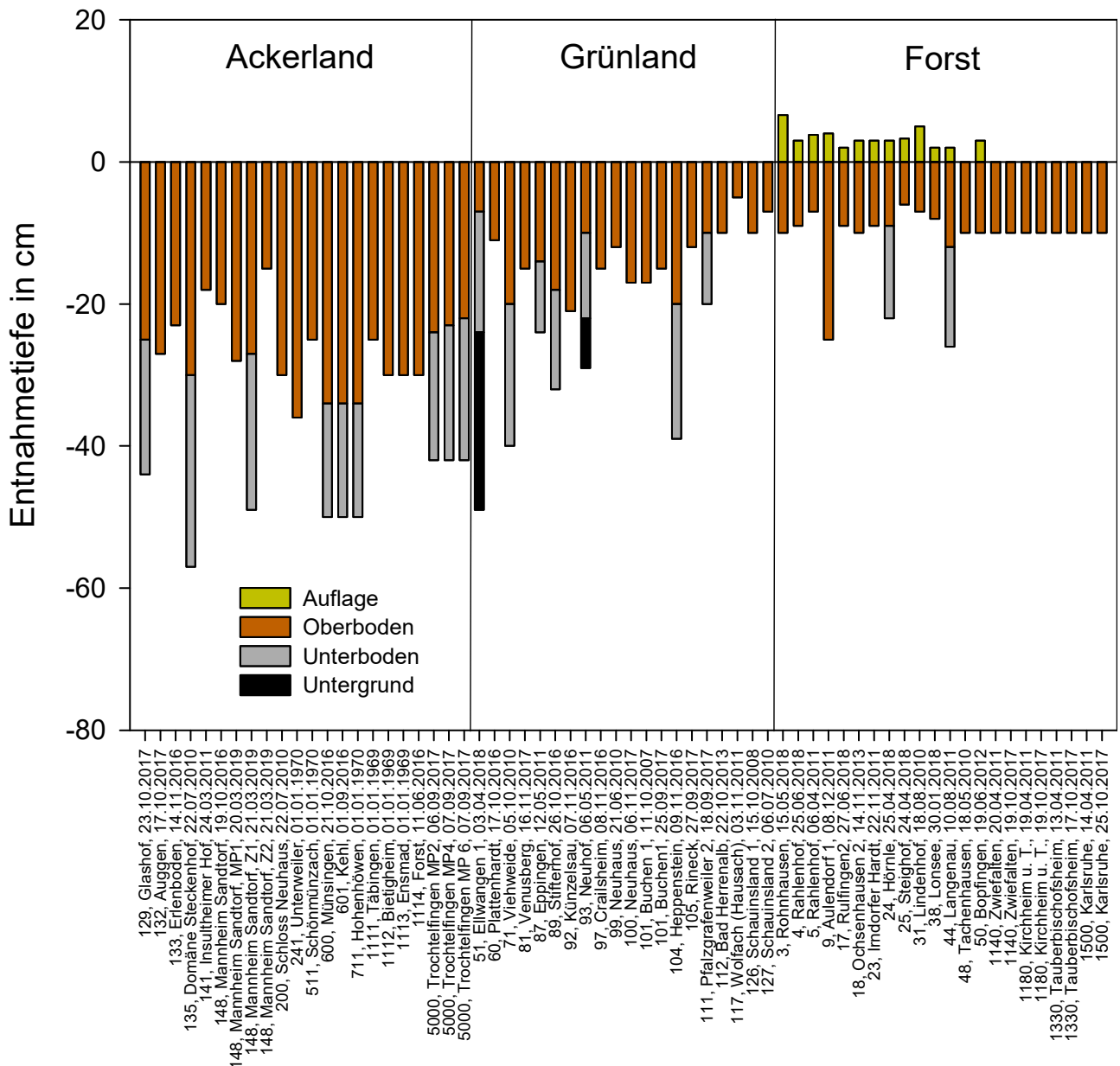


Abbildung 3.1: Entnahmetiefen der untersuchten Bodenproben und Auflagen aus den Beprobungskampagnen zur Ermittlung der PFAS-Gehalte im Bodendauerbeobachtungsprogramm und in einer Kampagne der medienübergreifenden Umweltbeobachtung.

rüber keine belastbare Aussage gemacht werden. Generell wird für PFAS die Verunreinigung von Boden- und Grundwasserproben durch Probennahmematerialien als eher gering eingeschätzt [RODOWA et al., 2020]. Da zudem im Rahmen der ausgewerteten Versuchskampagnen nur Böden ohne spezifische PFAS-Belastung beprobt wurden, wird der Einfluss von möglichen Feldblindwerten durch Verschleppungen als sehr gering eingeschätzt.

Allerdings unterschieden sich die Vorgehensweisen bei der Probennahme der einzelnen Kampagnen bzgl. der Entnahmetiefen der untersuchten Bodenproben deutlich. Während z. B. in der Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung [BBODSCHV 1999] für verschiedene Wirkungspfade bestimmte Entnahmetiefen vorgegeben sind, unterschieden sich die in den verschiedenen in diesem Bericht ausgewerteten Messkampagnen z. T. erheblich von diesen Vorgaben sowie untereinander – jeweils bedingt durch die unterschiedlichen Fragestellungen, die in den einzelnen Projekten verfolgt wurden. Beispielsweise sind in der BBodSchV für den Pfad Boden-Nutzpflanze Entnahmetiefen von 0 cm – 30 cm (Bearbeitungshorizont) und 30 cm – 60 cm vorgesehen, für Grünland 0 cm – 10 cm (durchwurzelte Schicht).

Während die Probennahmetiefen der Kampagnen an Bodendauerbeobachtungsflächen entsprechend ihrer Zielsetzung horizontorientiert festgelegt werden, wurden die Probennahmetiefen in den übrigen Kampagnen metrisch festgelegt (Abbildung 3.1). Bei der metrischen Entnahme wurden die Entnahmetiefen bei den Untersuchungen im Rahmen der Medienübergreifenden Umweltbeobachtung einheitlich auf 0 cm – 10 cm und bei den Probennahme-Kampagnen auf kompost- und klärschlammgedüngten Äckern auf 0 cm – 30 cm sowie auf 30 cm – 60 cm festgelegt. Im Gegensatz dazu war bei den Kampagnen zur Bodendauerbeobachtung die Entnahmetiefe aufgrund der geringen Mächtigkeit mancher Horizonte auf nur wenige Zentimeter beschränkt.

Im Vergleich dazu ist bei der metrischen Probennahme u. U. durch die größere Entnahmestrecke eine Vermischung von Bodenschichten mit unterschiedlichen PFAS-Gehalten möglich. Je größer die Entnahmestrecke wird, desto wahrscheinlicher wird die Vermischung unterschiedlicher Teilvolumina aus verschiedenen Schichten, was maßgeblich die PFAS-Konzentrationen in den daraus hergestellten Bodeneluatn beeinflusst (Abbildung 3.2).

Nimmt man beispielsweise an, dass der PFAS-Eintrag, wie bei anderen anthropogenen Verunreinigungen, z. B. den polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), überwiegend vertikal von oben stattfindet, z. B. durch kontinuierliche atmosphärische Deposition oder wiederholte Beaufschlagung mit Kompost oder Klärschlamm, so ist eine variable Tiefenverteilung der Gehalte der jeweiligen PFAS mit der Tiefe zu erwarten. Dabei ist ein Konzentrationsprofil mit einer mit der Tiefe abnehmenden Konzentration wahrscheinlich. Diese Tiefenverteilung wird zusätzlich durch die individuelle Verlagerungsgeschwindigkeit der jeweiligen PFAS im Verlauf der Sickerstrecke beeinflusst. Beispiele hierfür finden sich in der Literatur ([HANGEN et al., 2010], [GROFFEN et al., 2019], [LEE UND MABURY, 2014]). Diese Faktoren führen dazu, dass sich charakteristische Tiefenprofile einstellen, sodass die PFAS-Gehalte, der in unterschiedlicher Tiefe entnommenen Proben zunächst einmal keine direkte Vergleichbarkeit erwarten lassen. Eine Ausnahme könnten Ackerflächen bilden, die in regelmäßigen Abständen umgepflügt werden, sodass mit der Zeit eine Durchmischung innerhalb des Pflughorizonts von 0 bis ca. 30 cm Tiefe erfolgen sollte.

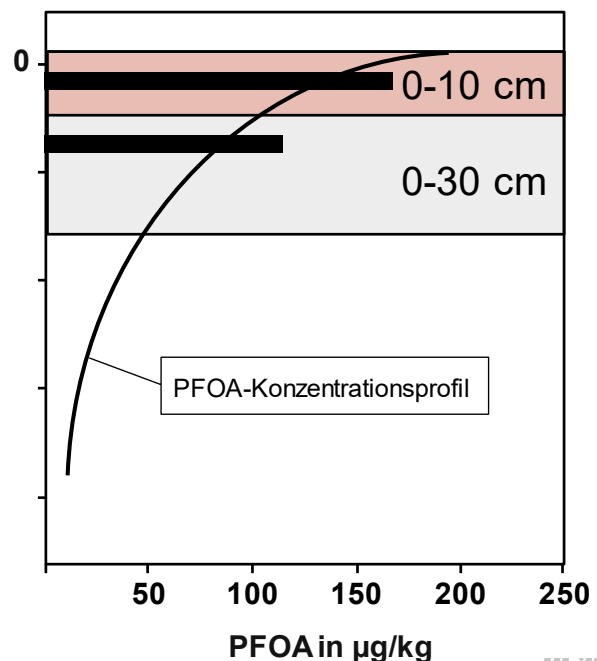


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung eines vertikalen PFAS-Konzentrationsprofils am Beispiel von PFOA; schwarze Balken: mittlere Gehalte in den homogenisierten Proben bei den Entnahmetiefen 0 cm-10 cm und 0 cm-30 cm.

Generell jedoch gilt: da die horizontbezogene und die metrische Beprobung an unterschiedlichen Probennahmestellen durchgeführt wurden, kann aufgrund der gleichzeitigen Variation zweier Randbedingungen aus den vorliegenden

Daten kein Zusammenhang zwischen Probennahmetiefen und PFAS-Gehalten dargestellt werden. Dadurch entzieht sich der Einflussfaktor Probennahmetiefe einer Korrektur bzw. Normierung und damit der Eliminierung bei der Analyse der weiteren methodischen Einflussfaktoren.

3.3 Empfehlungen für zukünftige Probenahmen

Um Vorgaben für zukünftige Beprobungen ableiten zu können, ist die Kenntnis von typischen PFAS-Tiefenver-

teilungen in nicht spezifisch belasteten Böden notwendig. Dies erfordert die Aufnahme von hoch aufgelösten Bodenprofilen auf der Zentimeter- bis Dezimeterskala. Es ist daher zu empfehlen, bei zukünftigen Untersuchungen von Böden ohne spezifische PFAS-Belastung auch einige hoch aufgelöste Bodenprofile an ausgewählten, repräsentativen Standorten aufzunehmen. Gleichzeitig sollten Probennehmer- bzw. Feldblindwerte mitgeführt werden. Aus dem Ergebnis sollte dann eine exakte Vorgabe für zukünftige Probenahmen ableitbar sein.

4 Probenlagerung und Probenvorbereitung

In diesem Kapitel wird auf die beiden Aspekte der Probenlagerung und der Probenvorbereitung der Bodenproben eingegangen, von denen wässrige Eluate mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis (W/F-Verhältnis) von 2 L/kg zur Untersuchung der PFAS-Gehalte hergestellt und analysiert wurden.

4.1 Normative Vorgaben für die Herstellung von Eluaten im Vergleich mit der praktizierten Vorgehensweise

Die deutschen Normen zur Herstellung von wässrigen Eluaten sehen den Einsatz von feldfrischen Proben vor. Dies betrifft sowohl das Schüttelverfahren nach DIN 19529 als auch das Säulenverfahren nach DIN 19528. Lediglich zur Eluatherstellung von bindigen Böden nach dem Säulenverfahren kann die Bodenprobe vorab bei 40 °C luftgetrocknet und anschließend zerkleinert werden, um eine ausreichend wasserdurchlässige Probe zu erzeugen. Ob diese Variante auch für die Stoffklasse der PFAS geeignet ist, wurde nach Wissen der Berichtersteller bisher noch nicht experimentell geprüft.

Verschiedene Umstände bei der Planung der Probennahmekampagnen, wie z. B. die ergebnisabhängige Fortsetzung der Untersuchungen, bei der auch der Kostenminimierung Rechnung getragen wurde, ergaben allerdings teilweise Abweichungen von den Vorgaben der zitierten Normen.

Da bei der Bestimmung von PFAS-Gehalten in Böden nach DIN 38414-14 durch Extraktion mit Methanol und anschließender Analyse mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatografie-Tandem-Massenspektrometrie (HPLC-MS/MS) neben gefriergetrockneten auch bei 40 °C luftgetrocknete Bodenproben verwendet werden dürfen, lag es nahe, auch im Rahmen der hier ausgewerteten LUBW-Untersuchungen getrocknete Proben für die Herstellung wässriger Eluate heranzuziehen. Es wurde zunächst davon ausgegangen, dass durch Trocknung auch für die Zielsubstanzklasse der PFAS lagerstabile Rückstellproben erzeugt werden können, die nach Vorliegen erster Ergebnisse noch nachträglich mit einem deutlichen zeitlichen Abstand untersucht werden können.

Lufttrocknung, allerdings bei Raumtemperatur, im Trockenkeller der LUBW ist eine weitere, seit vielen Jahren

bei der LUBW praktizierte und bewährte Methode zur Bildung von Rückstellproben für Untersuchungen auf Dauerbeobachtungsflächen.

Mit Ausnahme von vorhandenen Rückstellproben der Universität Hohenheim aus den End-1960er- und Anfang 1970er-Jahren wurden in den hier verglichenen Messprogrammen neu entnommene Bodenproben für die Bestimmung der mit Methanol extrahierbaren PFAS-Gehalte in Anlehnung an DIN 38414-14 an gefriergetrockneten oder bei Raumtemperatur luftgetrockneten Bodenproben durchgeführt. Da bei diesen Analysen aufgrund der geringen Nachweisempfindlichkeit (s. Kapitel 1) kaum positive PFAS-Nachweise vorliegen, kann hinsichtlich der Feststoffgehalte keine Aussage über den Einfluss der unterschiedlich getrockneten Proben gemacht werden.

Die Herstellung wässriger 2:1-Eluate wurde mit Bodenproben durchgeführt, die zuvor unterschiedliche Trocknungs- und Lagerungsbedingungen durchlaufen hatten, die mit Ausnahme der feldfrischen Proben (FF) nicht den Vorgaben in DIN 19528 und in DIN 19529 entsprachen. Im Einzelnen waren die untersuchten Proben in einem der folgenden Trocknungszustände:

- Feldfrisch: **FF**
- Feldfrisch, tiefgefroren bei -18 °C: **FF (-18 °C)**
- Luftgetrocknet bei Raumtemperatur: **LT (RT)**
- Luftgetrocknet bei 40 °C: **LT (40 °C)**

Da diese vier verschiedenen Vorbehandlungsarten bei einer Reihe von Untersuchungen an Proben aus unterschiedlichen Messstellen oder Messstellentiefen durchgeführt wurden, ist es in diesen Fällen aufgrund der gleichzeitigen Variation mehrerer Bedingungen nicht möglich, durch einen Vergleich der Ergebnisse den Einfluss der Trocknung festzustellen.

Ein Vergleich zweier Trocknungsarten (**FF (-18 °C)**/**LT (RT)**) ist nur bei einer Entnahmekampagne möglich. Darüber hinaus ist ein Vergleich der PFAS-Gehalte von Oberböden und Unterböden nur bei der Probennahmekampagne aus dem Jahr 2015 zum Einfluss von Kompostbeaufschlagung möglich. Bei dieser Kampagne wurden, im Gegensatz zur pa-

rallelen Kampagne auf Klärschlammflächen, alle untersuchten Eluate – wenn auch z. T. mit zeitlichen Abstand – an bei 40 °C luftgetrockneten Proben durchgeführt.

4.2 Einfluss der Lagerdauer auf die Höhe der in 2:1-Schüttel-Eluaten ermittelten PFAS-Gehalte

In Anhang 9.2 sind die Lagerdauern der untersuchten Böden von der Probennahme bis zur Anlage als Eluatprobe im LIMS (Beginn der analytischen Arbeiten) dargestellt. Die Lagerdauern reichen von wenigen Tagen bis zu ca. 50 Jahren (bei einigen historischen Rückstellproben). Es konnte kein systematischer Zusammenhang zwischen der Lagerdauer und den PFAS-Gehalten in den 2:1-Schüttel-eluaten erkannt werden.

4.3 Einfluss unterschiedlicher Trocknungsarten auf die Höhe der in 2:1-Schüttel-Eluaten ermittelten PFAS-Gehalte

In Abbildung 4.1 bis Abbildung 4.4 sind die in den Eluaten der unterschiedlichen Messkampagnen bestimmten Verteilungen der PFAS-Konzentrationen in Abhängigkeit von deren Kettenlängen als Boxplots dargestellt. Es wurden ausschließlich perfluorierte Carbonsäuren (PFCA) mit Kettenlängen von C4 bis C10 und perfluorierte Sulfonsäuren (PFSA) mit Kettenlängen von C4 bis C8 positiv detektiert. Bei einigen Messprogrammen wurden auch halbquantitative Werte zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze (0,0003 µg/L – 0,001 µg/L) berichtet. Diese Werte sind ebenfalls in die Auswertung eingeflossen.

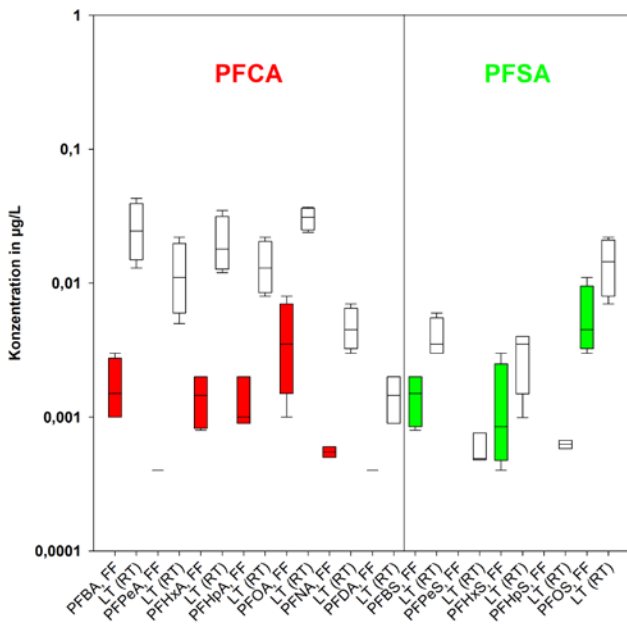
Aus Abbildung 4.1 erkennt man, dass die bei Raumtemperatur getrockneten Laubwaldbodenproben, die alle in einer Tiefe von 0 cm – 10 cm entnommen worden waren, deutlich höhere PFAS-Eluatkonzentrationen aufweisen als die feldfrischen Proben vom selben Standort. Allerdings handelte es sich bei den luftgetrockneten Proben um Rückstellproben aus dem Jahr 2011, während die feldfrischen Proben im Jahr 2017 entnommen wurden. Da die Proben aus dem Jahr 2011 trotz mehrjähriger Lagerung höhere Werte als die frisch entnommenen Proben aufweisen, zeigt dies, dass offensichtlich keine Verluste bei der Lagerung aufgetreten waren. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass bei der langen Lagerung messbare PFAS aus nicht gemessenen bzw. nicht messbaren Vorläufersubstanzen (Präkursoren) entstanden sein könnten. Die Ergebnis-

se dieser Kampagne deuten jedoch auch darauf hin, dass die Trocknung der Böden im Jahr 2011 zu höheren eluierbaren Gehalten in den Waldbodenproben geführt haben könnte. Hiervon waren die Homologen der PFCA und der PFSA gleichermaßen betroffen.

Die in Abbildung 4.2 dargestellten Eluatkonzentrationen wurden an Ober- und Unterböden ermittelt, die i. d. R. in den Entnahmetiefen 0 cm – 30 cm und 30 cm – 60 cm am jeweils selben Beprobungstermin entnommen wurden. Zudem wurden alle Proben bei 40 °C luftgetrocknet. Damit ist ein direkter Vergleich der Eluatkonzentration von Ober- und Unterböden möglich. Hier sind, wie zu erwarten, für die PFCA mit der Entnahmetiefe abnehmende Eluatkonzentrationen zu beobachten. Die Mediane der PFSA-Konzentrationen bewegen sich interessanterweise auf nahezu gleichem Niveau. Dies kann nicht anhand der aus der Literatur bekannten K_D - bzw. K_{OC} -Werte verstanden werden [DE CAMPOS PEREIRA 2018], [HIGGINS & LUTHY 2006], [HIGGINS & LUTHY 2007]. Danach sollte beispielsweise PFBS deutlich schneller verlagert werden als z. B. PFOS. Es ist daher eher davon auszugehen, dass eine schnellere Auswaschung kürzerkettiger PFSA durch deren verstärkten Eintrag in den letzten Jahren kompensiert wird.

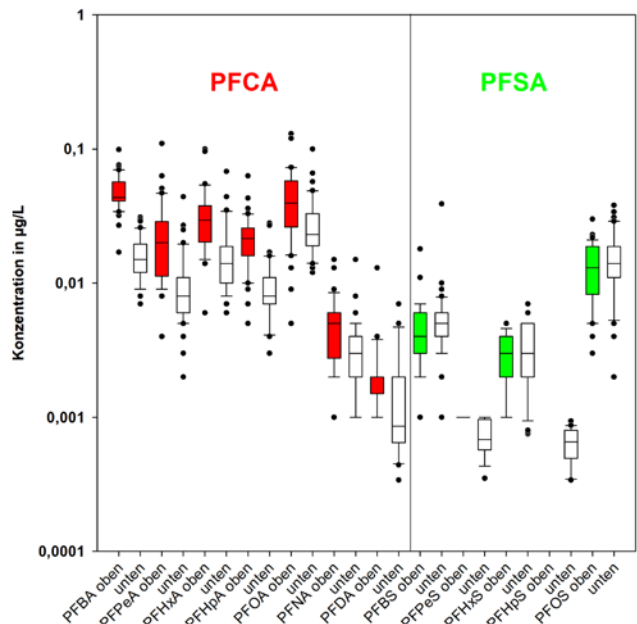
Die Konzentrationen der PFCA mit Kettenlängen von C4 bis C8 der bei 40 °C getrockneten Proben (Abbildung 4.2) bewegen sich in derselben Größenordnung von ca. 0,01 µg/L bis 0,1 µg/L wie die Konzentrationen der bei Raumtemperatur getrockneten Proben in den Laubwaldproben (Abbildung 4.1). Dies ist ein weiteres Indiz für einen Einfluss der Probentrocknung, der zu höheren Eluatkonzentrationen dieser PFCA führt. Konzentrationen in dieser Größenordnung liegen um den Faktor 10 bis 100 höher als die analytische Bestimmungsgrenze. Mögliche Einflüsse von Verfahrensblindwerten sind daher vernachlässigbar klein. Die Konzentrationen an PFCA mit Kettenlängen von C9 und C10 liegen etwa eine Zehnerpotenz unter den Konzentrationen der kurzkettigeren Homologen. Das kann durch einen geringeren Gehalt in den Böden oder aber durch die starke Sorptionsneigung (hohe K_{OC} -Werte) dieser Substanzen begründet sein [DE CAMPOS PEREIRA et al. 2018], [GELLRICH & KNEPPER 2012], [GELLRICH et al. 2012].

Betrachtet man hingegen die in Abbildung 4.3 gezeigten Ergebnisse, die ebenfalls an Proben gewonnen wurden, die



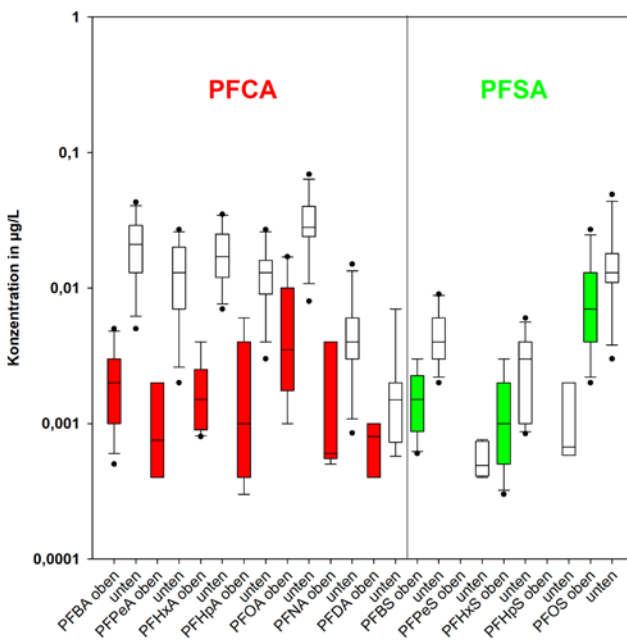
LUBW

Abbildung 4.1: PFAS-Konzentrationen in wässrigen 2:1-Eluaten nach DIN 19529 von Bodenproben, die von Flächen (jeweils n = 4) entnommen wurden, die im Rahmen der Untersuchungen zur Umweltbeobachtung auf den PFAS-Gehalt in Waldböden untersucht wurden. Die Eluate der 2011 entnommenen Proben wurden aus bei Raumtemperatur luftgetrockneten Bodenproben (LT (RT)), weiß dargestellt und die der 2017 entnommenen Proben aus feldfrischen Proben (FF, rot und grün dargestellt) hergestellt.



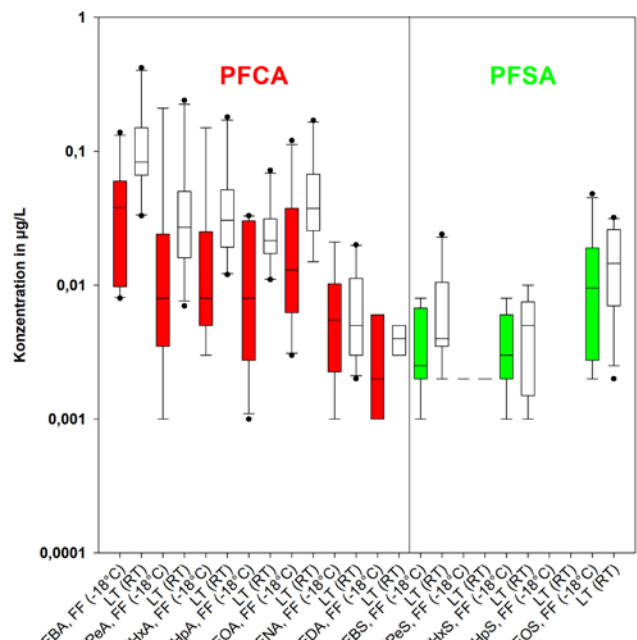
LUBW

Abbildung 4.2: PFAS-Konzentrationen in wässrigen 2:1-Eluaten nach DIN 19529 von Bodenproben, die dem jeweils oberen (rot bzw. grün dargestellt) und unteren Horizont (weiß dargestellt) von Flächen (jeweils n = 40) entnommen wurden, die im Jahr 2015 im Rahmen der Untersuchungen zum Einfluss von Kompostausbringung auf den PFAS-Gehalt in Böden untersucht wurden. Alle Eluate wurden aus bei 40 °C luftgetrockneten Bodenproben hergestellt (LT (40 °C)).



LUBW

Abbildung 4.3: PFAS-Konzentrationen in wässrigen 2:1-Eluaten nach DIN 19529 von Bodenproben, die dem jeweils oberen und unteren Horizont von Flächen (jeweils n = 11) entnommen wurden, die im Jahr 2016 im Rahmen der Untersuchungen zum Einfluss von Klärschlamm-ausbringung auf den PFAS-Gehalt in Böden untersucht wurden. Die Eluate der Oberböden wurden aus feldfrischen Bodenproben hergestellt (FF, rot und grün dargestellt), die Eluate der Unterböden aus bei 40 °C luftgetrockneten Bodenproben (LT (40 °C)), weiß dargestellt.



LUBW

Abbildung 4.4: PFAS-Konzentrationen in wässrigen 2:1-Eluaten nach DIN 19529 von Bodenproben von Dauerbeobachtungsflächen, die im Jahr 2016 im Rahmen der Untersuchungen zur Ermittlung der Höhe von PFAS-Gehalten untersucht wurden. Die Eluate wurden vergleichend aus (i) feldfrischen tiefgefrorenen und anschließend wieder aufgetauten Bodenproben (FF (-18 °C), rot und grün dargestellt) und (ii) bei Raumtemperatur luftgetrockneten Bodenproben (LT (RT)), weiß dargestellt) hergestellt (jeweils n = 10).

in den Entnahmetiefen 0 cm – 30 cm und 30 cm – 60 cm entnommen worden waren, so fällt auf, dass in den feldfrisch entnommenen Oberböden niedrigere Eluatkonzentrationen als in den bei 40 °C getrockneten Unterböden gemessen wurden. Dies bedeutet eine Umkehrung der Befunde gegenüber dem erwarteten und in Abbildung 4.2 bei gleicher Trocknungsart bestätigten Konzentrationsgradienten. Dies deutet darauf hin, dass die Trocknung einen nachweisbaren Einfluss auf die Eluatkonzentrationen gehabt hat.

Zur Klärung des Einflusses der Trocknung wurden zehn ausgewählte Proben vergleichend feldfrisch und nach Trocknung bei Raumtemperatur untersucht. Auch hier konnten in den Proben nach Trocknung höhere PFAS-Eluatkonzentrationen gemessen werden als in den feldfrischen Proben (Abbildung 4.4).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Trocknung, sowohl Lufttrocknung bei Raumtemperatur als auch Lufttrocknung bei 40 °C, einen erheblichen Einfluss auf die Höhe der Eluatkonzentrationen hat. Für die PFCA mit kurzen bis mittleren Kettenlängen beträgt der Unterschied bis zu einer Zehnerpotenz und in Einzelfällen auch mehr.

4.4 Schlussfolgerungen und Empfehlung für zukünftige Untersuchungen

Die Auswertungen zum Einfluss der Trocknung auf die Höhe der PFAS-Eluatkonzentrationen ergaben, dass bei Untersuchung nach den Vorgaben der Eluatnormen DIN 19528 und DIN 19529 feldfrische Proben deutlich niedrigere PFAS-Konzentrationen im Eluat als – von den Vorgaben abweichend – getrocknete Proben lieferten. Dies bedeutet, dass der tatsächliche Anteil der im Feld maximal eluierbaren PFAS möglicherweise mit den normkonform hergestellten Eluaten deutlich unterschätzt wird.

Wegen des starken Einflusses der Trocknung sollte dieser in kontrollierten Experimenten genau untersucht werden. Hierzu sollten an einer Auswahl möglichst repräsentativer Proben verschiedene Trocknungsarten, z. B. FF, LT (RT), LT (40 °C), LT (105 °C), Gefriertrocknung (GF) verglichen werden. Anhand der dabei erhaltenen Ergebnisse sollten die Eluatvorschriften hinsichtlich ihrer Eignung für die PFAS-Analytik kritisch hinterfragt und ggf. geändert werden.

Der Einfluss von Parametern, die z. T. zusätzlich für die untersuchten Proben vorliegen, z. B. Humusgehalt, Bodenart, Nutzungsart, etc. scheint gegenüber dem deutlich größeren Einfluss der Trocknung von untergeordneter Bedeutung zu sein.

5 Eluatherstellung und PFAS-Analytik

5.1 Vergleich der Normen DIN 19528 (Säulenverfahren) und DIN 19529 (Schüttelverfahren)

Die beiden Elutionsverfahren, das Säulenverfahren nach DIN 19528 und das Schüttelverfahren nach DIN 19529 mit einem Wasser/Feststoffverhältnis $W/F = 2 \text{ L/kg}$, wurden bereits in einer vorangegangenen Studie verglichen [LUBW 2019]. Dabei wurden sowohl Proben von PFAS-belasteten Flächen aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden, sog. Verdachtsflächen, als auch Proben von Flächen ohne Anhaltspunkte für eine bekannte Kontamination untersucht. Alle Proben, an denen vergleichende Untersuchungen zwischen Schüttel- und Säulenverfahren angestellt wurden, wurden feldfrisch entnommen und entweder kühl gelagert (Proben von Verdachtsflächen) oder bei -18 °C tiefgefroren (**FF (-18 °C)**) und vor der Eluatherstellung in der Kühlkammer des TZW aufgetaut. Im Folgenden werden lediglich die für die hier vorliegende Studie wesentlichen Ergebnisse zusammengefasst. Für weitere Einzelheiten sei auf den Bericht der vorangegangenen Studie verwiesen [LUBW 2019].

Die Eluatproben aus dem Säulenverfahren wurden in der vorgenannten Studie, wie in DIN 19528 vorgegeben, i. d. R. nicht filtriert (Filtration ist erst ab einer Trübung von 100 FNU vorgesehen). Um das Säulenverfahren und das Schüttelverfahren besser vergleichen zu können, wurde in der genannten Studie von der Vorgabe der DIN 19529 bewusst abgewichen, das Eluat nach der Zentrifugation zu filtrieren. Damit waren die damals untersuchten Eluate aus beiden Verfahren kompatibel mit DIN 38407-42 zur PFAS-Bestimmung aus unfiltrierten Wasserproben. Zusatzuntersuchungen mit zwei Modellböden mit nur zentrifugierten und mit zentrifugierten und zusätzlich über Glasfaser-Mikrofilter ($0,7 \text{ }\mu\text{m}$) filtrierten Eluaten ergaben nur minimale Abweichungen in den PFAS-Gehalten.

Es zeigte sich, dass die PFAS-Konzentrationen in den unfiltrierten Eluaten der Verdachtsflächen um etwa zwei Zehnerpotenzen höher lagen als die Konzentrationen in den Eluaten der Proben der Standorte ohne spezifische PFAS-Belastung. Bis auf wenige Ausnahmen waren die hohen Eluatkonzentrationen der Proben von den Verdachtsflächen im Säulen- und Schüttelversuch vergleich-

bar. Ein Unterschied zwischen feldfrischen, gekühlten und feldfrisch tiefgefrorenen Proben konnte nicht erkannt werden. Im Gegensatz hierzu traten bei den Proben von Flächen ohne spezifische PFAS-Belastung i. d. R. bei Anwendung des Säulenverfahrens deutlich, d. h. bis zu mehr als einer Zehnerpotenz höhere PFAS-Summenkonzentrationen als im Eluat nach dem Schüttelverfahren auf.

Nach den Ergebnissen dieser Studie zum Methodenvergleich zwischen DIN 19528 und DIN 19529 würden durch Anwendung des Schüttelverfahrens für Böden ohne spezifische PFAS-Belastung, die maximal mit Wasser eluierbaren PFAS-Anteile stark unterschätzt. Gleichzeitig würde bei Anwendung des Säulenverfahrens für viele Bodenproben von Standorten ohne spezifische PFAS-Belastung die Quotientensumme von 1 überschritten und diese würden damit als belastet eingestuft werden. In der Vollzugspraxis würde es dadurch unmöglich, Verdachtsflächen von ubiquitär belasteten Flächen abzugrenzen. Daher ist es angeraten, eine operationell eindeutige Festlegung sowie eine Entscheidung zwischen Säulen- und Schüttelverfahren für die Anwendung im Vollzug zu treffen. Für wissenschaftliche Fragestellungen, beispielsweise die Ermittlung von Eingangsdaten zur Quellterm-Modellierung, können die Verfahren offen anwendbar bleiben.

Eine Erklärungsmöglichkeit für das unterschiedliche Elutionsverhalten zwischen Proben der Verdachtsflächen und den Proben der Hintergrundflächen könnte eine unterschiedliche Bindungsform der PFAS in den belasteten Flächen im Vergleich zu den Hintergrundflächen sein. Möglicherweise liegt ein Großteil der gemessenen PFAS bzw. deren Vorläuferverbindungen in den Verdachtsflächen an Papierfasern und nicht an der eigentlichen Bodenmatrix gebunden vor, während die PFAS in Böden ohne spezifische PFAS-Belastung vermutlich überwiegend an die Bodenmatrix gebunden sind.

Daher sollten bei zukünftigen Versuchen zum Unterschied des Elutionsverhaltens der PFAS beim Schüttel- und Säulenverfahren Proben andersartig kontaminierter Flächen, z. B. von Flächen, deren Belastung durch den Einsatz PFAS-haltiger Feuerlöschschäume verursacht wurde, einbezogen werden.

Eine erste orientierende Untersuchung der Bundesanstalt für Materialprüfung [BAM 2018] an zwei PFAS-belasteten Böden, von einer mit Feuerlöschschaum kontaminierten Fläche und einer mit Papierchemikalien verunreinigten Fläche aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden, ergab im Falle der Anwendung des Säulenverfahrens insbesondere für langkettige PFAS (PFOS bei beiden Böden) und PFDA (bei mit Papierschlamm kontaminiertem Boden) tendenziell höhere Werte bei gleichen W/F-Verhältnissen von 2 L/kg und 10 L/kg als im Schüttelverfahren. Allerdings wurden die Eluate aus den Säulenversuchen unfiltriert auf PFAS analysiert, während die Schüttel-Eluate über 0,7 µm-Glasfaserfilter und teilweise zusätzlich – in Abweichung von der Norm – über 0,45 µm-Filter aus regenerierter Cellulose (RC) filtriert wurden. Die höheren Eluatkonzentrationen in den Säulenversuchen könnten damit hauptsächlich auf die Miterfassung der an den Trübstoffen adsorbierten PFAS zurückzuführen sein.

Da die vorherige Trocknung der Proben ebenfalls einen entscheidenden Einfluss auf die Höhe der PFAS-Konzentrationen in den Eluaten hat, sollte zukünftig der Methodenvergleich auf Eluate verschiedenartig getrockneter Bodenproben (LT (RT), LT (40 °C), LT (105 °C)) ausgeweitet werden. Eine Einbeziehung der Gefriertrocknung von Proben wird als nicht praktikabel angesehen, da für die Säulenversuche vergleichsweise große Probenvolumina zu trocknen sind, was in der Praxis einen hohen zeitlichen Aufwand und damit erhöhte Kosten verursachen würde.

5.2 Herstellung der 2:1-Eluate in Anlehnung an DIN 19529

Alle in der vorliegenden Studie verglichenen Schüttel-Eluate mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 L/kg wurden in Anlehnung an DIN 19529 hergestellt. Einzelheiten hierzu finden sich in der Norm und sind im Bericht der vorangegangenen Studie [LUBW 2019] beschrieben. Zur Herstellung eines Eluats wurde die Bodenprobe mit Wasser im Verhältnis 2:1 24 h lang in einem Überkopfschüttler geschüttelt. Anschließend wurde die Wasserphase vom Boden durch Dekantieren und Zentrifugieren getrennt. Im Gegensatz zu den Vorgaben der DIN 19529 wurden die Proben mit Ausnahme der Auflagen der Waldböden nicht filtriert (s. o.).

Wurden die Böden in mehreren Gefäßen geliefert, wurden diese zunächst zu einer Gesamtprobe vereinigt und homo-

genisiert. Danach wurde, sofern ausreichend Probenmaterial vorhanden war, eine Teilprobe von ca. 1 kg über ein 5 mm-Edelstahlsieb gesiebt.

Sofern die Proben feldfrisch (FF) oder feldfrisch und tiefgefroren (FF (-18 °C)) angeliefert wurden, wurde an einer Teilprobe die Trockenmasse bei 105 °C bestimmt. Auf Grundlage der ermittelten Wassergehalte wurde die Wassermenge berechnet, die notwendig war, um ein Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 L/kg im Schüttelversuch einzustellen. Von bereits getrocknet angelieferten Proben (LT (RT) und LT (40 °C)) wurde kein Trockenrückstand bestimmt und von einem Trockenrückstand von 100 % ausgegangen. Die Ungenauigkeiten, die durch eine in den getrockneten Proben ggf. vorhandene und nicht berücksichtigte Restfeuchte verursacht werden kann, werden auf wenige Prozent geschätzt. In DIN 38414-14 wird als Erfahrungswert für die Restfeuchte von bei 40 °C luftgetrockneten Proben ein Wert von unter 2 % angegeben. Bei der Trocknung bei Raumtemperatur (ca. 25 °C) könnten die Werte auch etwas darüber liegen. Diese geringen Fehler sind gegenüber den Einflüssen anderer Faktoren, z. B. dem Unterschied zwischen der Eluatherstellung aus feldfrischen oder getrockneten Bodenproben oder der erweiterten Messunsicherheit der PFAS-Bestimmung (s. u.) vernachlässigbar.

5.3 Konsequenz aus der fehlenden Kompatibilität zwischen DIN 38407-42 und den Normen DIN 19528 und DIN 19529 für die Herstellung der wässrigen 2:1-Eluate

Die Norm DIN 38407-42 wurde für die Matrices Trinkwasser, Grundwasser, Oberflächenwasser und gereinigtes Abwasser in einem Validierungsringversuch überprüft [DIN 2011c]. Die Matrix Bodeneluat wurde durch diesen Validierungsringversuch nicht abgedeckt. Allerdings lässt die Norm die Anwendung auf weitere Matrices zu, solange insbesondere die Wiederfindungen der isotope markierten internen Standards im Bereich 50 % – 150 % liegen. Ist dies nicht der Fall muss die Probe ggf. verdünnt werden, womit allerdings die Bestimmungsgrenze um den Verdünnungsfaktor steigt.

Des Weiteren schreibt DIN 38407-42 die Analyse der Gesamtwasserprobe, also der unfiltrierten Probe, vor, womit

auch partikulär gebundene PFAS erfasst werden. Dies stellt einen Unterschied zu den Vorgaben der DIN 19529 dar, die die Feststoffabtrennung durch Absetzen mit anschließendem Dekantieren, eine Zentrifugation und für die Untersuchung der mobilisierbaren organischen Stoffanteile eine abschließende Druckfiltration über Glasfaserfilter mit einem mittleren Abscheidegrad $\leq 0,7 \mu\text{m}$ vorschreibt. Das Säulenverfahren nach DIN 19528 sieht hingegen eine Feststoffabtrennung durch Zentrifugation nur bei einer Trübung $> 100 \text{ FNU}$ vor. Im Zentrifugat soll die Trübung dann $< 100 \text{ FNU}$ betragen. Beide Eluatnormen, die vor allem für die Bestimmung stark hydrophober Verbindungen wie den PAK entwickelt worden waren, wurden bislang noch nicht bezüglich ihrer Eignung für die PFAS-Analytik geprüft.

Aufgrund der widersprüchlichen Vorgaben der Normverfahren für die nacheinander ablaufende Eluatherstellung und die PFAS-Bestimmung wurden bei den in der vorliegenden Studie durchgeführten Analysen i. d. R. unfiltrierte Eluate analysiert, d. h. es wurde der Vorgabe der DIN 38407-42 für wässrige Proben gefolgt. Nur für die stark getrübbten Eluate der wenigen humosen Auflagen der Forststandorte war eine Analyse ohne Filtration nicht möglich, weil die darin enthaltenen Trübstoffe die Anreicherungskartuschen bei der Festphasenextraktion (SPE) am schwachen Anionentauscher verstopften. Von diesen Eluatproben der organischen Auflagehorizonte wurde ein ausreichend großes Aliquot von mindestens 50 mL mittels eines $0,45 \mu\text{m}$ -Membranfilters (RC) filtriert und nach Filtration analysiert. Dass diese Art der Filtration für die PFCA mit Kettenlängen von C4 bis C10 und für PFSA von C4 bis C8 geeignet ist, wurde durch einen Filtrationsversuch im Rahmen eines BWPLUS-Projekts bestätigt [BWPLUS 2020]. Die Anteile der PFAS mit Kettenlängen in diesem Bereich sind aufgrund ihrer noch nicht sehr ausgeprägten Adsorptionsneigung gut ohne größere Verluste filtrierbar. Im Rahmen der Studie zum Methodenvergleich von Schüttel- und Säulenverfahren [LUBW 2019] wurden ebenfalls Versuche zur Fest-Flüssig-Trennung der Eluate anhand zweier Proben von Verdachtsflächen gemacht. Dabei wurde eine weitgehende Übereinstimmung der Ergebnisse zwischen zentrifugierten und zentrifugierten und filtrierten Proben festgestellt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die in den verschiedenen Messkampagnen durchgeführten Eluatanalysen sich

an den Vorgaben der DIN 38407-42 orientierten und in der großen Mehrzahl der Proben unfiltrierte Eluate analysiert wurden. Nur die vergleichsweise wenigen Eluate der organischen Auflagen wurden nach Membranfiltration gemessen, wobei der Einfluss der Filtration auf die in den Eluaten vorkommenden PFAS weitgehend vernachlässigbar war.

5.4 Methodenbeschreibung und Verfahrenskenndaten der PFAS-Analytik in den Eluaten

Die PFAS-Konzentrationen, die in dieser Studie berücksichtigt wurden, wurden mittels HPLC-MS/MS-Analyse nach Festphasenextraktion an einem schwachen Anionenaustauscher in Anlehnung an DIN 38407-42 bestimmt. Die analytischen Einzelheiten zu Anreicherung, Trennung und Detektion wurden in einer vorangegangenen Studie [LUBW 2019] ausführlich dargestellt. Dort wurden auch Angaben zu den Verfahrenskenndaten gemacht. Im Folgenden werden die für die hier vorliegende Studie wichtigen Verfahrenskenndaten zusammengefasst und einige ergänzende Informationen gegeben. Abweichend von der Vorgehensweise im Normverfahren wurde im TZW-Labor die jeweilige PFAS-Konzentration als Mittelwert der Auswertung (sofern vorhanden) zweier Massenübergängen bestimmt, während die DIN 38407-42 die Quantifizierung nur jeweils auf einem Massenübergang vorsieht. Des Weiteren erfolgte die Kalibrierung über das Gesamtverfahren, während in der Norm nur das Messsystem kalibriert wird. Durch die Verwendung von internen Standards ist das Verfahren für alle in dieser Studie betrachteten PFAS gleichwertig. Die Gleichwertigkeit der Vorgehensweisen ist auch durch die erfolgreiche Teilnahme an externen Ringversuchen zur Bestimmung von PFAS aus Wasserproben bestätigt.

Für alle in dieser Studie positiv detektierten PFAS lagen die nach DIN 32645 [DIN, 2008] aus einer 10-Punkte-Kalibrierung abgeleiteten Nachweisgrenzen im Bereich $0,00015 \mu\text{g/L}$ – $0,00029 \mu\text{g/L}$ und die Bestimmungsgrenzen im Bereich $0,00055 \mu\text{g/L}$ – $0,0010 \mu\text{g/L}$. Die Berichtsbestimmungsgrenzen wurden daher einheitlich für alle PFAS-Homologen auf $0,001 \mu\text{g/L}$ festgelegt. Bei einigen Messkampagnen, insbesondere bei der Analyse von Böden ohne spezifische PFAS-Belastung, wurden auch die halbquantitativen Werte zwischen der Nachweisgrenze und der Bestimmungsgrenze angegeben und ausgewertet. Zur

Vereinfachung wurde dabei mit einer Berichtsnachweisgrenze von 0,0003 µg/L gearbeitet.

Die Methodenblindwerte über das Gesamtverfahren der PFAS-Laboranalytik wurden mit jeder Messesequenz überprüft. Die beobachteten Blindwerte lagen mit Werten < 0,0005 µg/L i. d. R. unter der halben Bestimmungsgrenze von 0,001 µg/L. Bei auffälligen Blindwerten musste die Ursache gesucht und beseitigt werden, bevor die Analyse wiederholt wurde. Aufgrund der Höhe der PFAS-Konzentrationen in den Eluaten ist daher der Einfluss von Methodenblindwerten als gering einzuschätzen. Allerdings kann niemals völlig ausgeschlossen werden, dass, selbst, wenn die Blindwertkontrolle in einer Probensequenz zufriedenstellend ausfiel, nicht dennoch vereinzelte Ausreißer bei der Messung der Proben auftraten. Die im Kapitel 7 gezeigten systematischen Zusammenhänge zwischen den Konzentrationen der einzelnen PFAS-Homologen sowie zwischen der Höhe der PFAS-Konzentrationen in den Eluaten in Abhängigkeit von der Art der Probenaufbereitung (z. B. der Trocknung und des Humusgehalts, Kapitel 4 und 6), deuten an, dass zufällige Ausreißer keine große Häufigkeit

und Höhe gehabt haben können, da ansonsten keine Zusammenhänge mehr erkennbar gewesen wären.

Die erweiterte Messunsicherheit ist ein Maß für den Einfluss aller zufälligen und systematischen Fehler auf das Messergebnis. Die erweiterten Messunsicherheiten, die für ausgewählte PFAS ermittelt worden waren [LUBW 2019], lagen zwischen 18 % und 48 %. Diese Werte wurden aus Sollwertkontrollkarten bei einer Soll-Konzentration von 0,01 µg/L abgeleitet und gelten für alle Verfahrensschritte von der Festphasenextraktion der Eluate bis zur HPLC-MS/MS-Bestimmung. Zum Vergleich seien die erweiterten Messunsicherheiten genannt, die im Rahmen der Validierung des Messverfahrens nach DIN 38407-42 auf einem Konzentrationsniveau von 0,1 µg/L ermittelt wurden [DIN 2011b]. Diese lagen im Bereich zwischen 11 % und 22 %. Da die relative Messunsicherheit mit abnehmender Konzentration in der Nähe der Bestimmungsgrenze stark ansteigt, ist für die meisten Messwerte, die in dieser Studie ausgewertet wurden, von einer erweiterten Messunsicherheit im Bereich zwischen ca. 10 % und 50 % bei der Interpretation der Ergebnisse auszugehen.

6 Einfluss des Humusgehaltes auf die PFAS-Konzentrationen in Schütteleluaten

6.1 Physikalisch-chemische Grundlagen zur Sorption von PFAS an Böden und Sedimente

Wegen der tensidartigen Struktur der PFCA und PFSA, die man zusammen als PFAA (perfluoroalkyl acids) bezeichnet, wird deren Sorption an Böden und Sedimenten von verschiedenen Wechselwirkungen bestimmt. Grundsätzlich ist dabei zwischen der Wechselwirkung der ionischen Kopfgruppe und der Wechselwirkung des gleichzeitig hydrophoben (wasserabweisenden) und lipophoben (fettabweisenden) Perfluoralkylrests mit der Bodenmatrix (mineralische Oberflächen und Huminstoffe) zu unterscheiden [HIGGINS & LUTHY 2006], [HIGGINS & LUTHY 2007], [GELLRICH & KNEPPER 2012], [GELLRICH et al. 2012], [DE CAMPOS PEREIRA 2018]. Bei der Wechselwirkung der ionischen Kopfgruppe spielt daher vor allem die Nettoladung an der Oberfläche der Bodenpartikel (bestimmt durch pH-Wert und Kationenkonzentrationen) eine Rolle. Je tiefer der pH-Wert und je größer die Kationenladung in der wässrigen Phase, umso niedriger die negative Oberflächenladung und je größer der K_{OC} -Wert. Dem hingegen ist die Stärke der Wechselwirkung des Perfluoralkylrests in erster Linie durch die Kettenlänge dieses Rests gegeben. Z. B. ermittelten de Campos Pereira et al. einen Anstieg der $\log K_{OC}$ -Werte pro CF_2 -Einheit um 0,60 für C3- bis C10-PFCA und von 0,83 für C4-, C6- und C8-PFSA [DE CAMPOS PEREIRA 2018]. Daher ist die Sorption kurzkettiger PFAA in erster Linie durch die ionische Wechselwirkung bestimmt, während die starke Sorption der langkettigen PFAA auf die großen Perfluoralkylgruppen zurückgehen.

Die o. g. Studien zeigten, dass die Sorption der PFAA stark durch die Anwesenheit von Huminstoffen beeinflusst wird. Daher wurde in der hier vorliegenden Studie der Einfluss des Humusgehaltes der Böden auf die PFAA-Konzentrationen in den 2:1-Schütteleluaten untersucht.

Aus der Kampagne im Jahr 2015 zum Komposteinfluss liegt ein Datensatz von insgesamt 43 Flächen vor. Von 40 Flächen liegen Ober- und Unterbodenproben vor, die in derselben Entnahmetiefe von 0 cm – 30 cm bzw. 30 cm – 60 cm Tiefe entnommen worden waren. Zudem wurden alle Proben

einheitlich bei 40 °C getrocknet. Für diese Proben war außerdem der Humusgehalt dokumentiert. Jede Probe wurde einer der folgenden Stufen für den Humusgehalt zugeordnet: <1 %, 1 % – 2 %, 2 % – 4 %, 4 % – 8 % und 8 % – 15 %. Die Humusgehalte wurden nur ausgewertet, wenn je Klasse mindestens vier Werte vorlagen. Für die Oberböden waren dies die drei Stufen 1 % – 2 %, 2 % – 4 % und 4 % – 8 %, für die Unterböden die drei Stufen <1 %, 1 % – 2 % und 2 % – 4 %. Neben der graphischen Auftragung der Einzelwerte wurde von jeder Stufe ein Median der PFAS-Konzentrationen gebildet und der Median jeder Einzelsubstanz gegen die Humus-Stufen aufgetragen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.1 und Abbildung 6.2 dargestellt.

6.2 Einfluss des Humusgehaltes auf die PFCA-Konzentrationen im Eluat

In den Eluaten der Oberböden nehmen die Konzentrationen der kurzkettigen PFCA von PFBA bis PFHpA mit zunehmendem Humusgehalt des Bodens ab, wobei der Zusammenhang mit zunehmender Kettenlänge weniger ausgeprägt ist. Bei PFOA kehrt sich das Vorzeichen der Trendlinien um, d. h. die Eluatkonzentrationen der drei längerkettigen Carbonsäuren PFOA, PFNA und PFDA nehmen mit zunehmendem Humusgehalt tendenziell zu. In den Eluaten der Unterböden nehmen alle PFCA-Konzentrationen mit dem Humusgehalt des Bodens zu (durchweg positive Steigungen der Trendlinien).

Dies könnte man so interpretieren, dass ein hoher Humusgehalt in den Oberböden der Elution kurzkettiger PFCA entgegenwirkt, weil durch einen hohen Humusgehalt eine stärkere Bindung an den Boden zustande kommt. Die Zunahme der Eluatkonzentrationen der längerkettigen PFCA kann damit erklärt werden, dass diese unabhängig vom Humusgehalt gut adsorbierbar und damit schwer eluierbar sind und im Eluat im Wesentlichen der an humushaltigen Trübstoffen gebundene Anteil zum Tragen kommt.

In den Unterböden hingegen liegen die PFCA unabhängig von der Kettenlänge in wesentlich niedrigerer Konzentration vor. Die Zunahme aller Mediane der PFCA-Eluatkonzentrationen der Unterböden mit dem Humusgehalt

deutet darauf hin, dass die in den Eluaten dieses Bodenhorizonts enthaltenen PFCA überwiegend am Humus gebunden vorliegen.

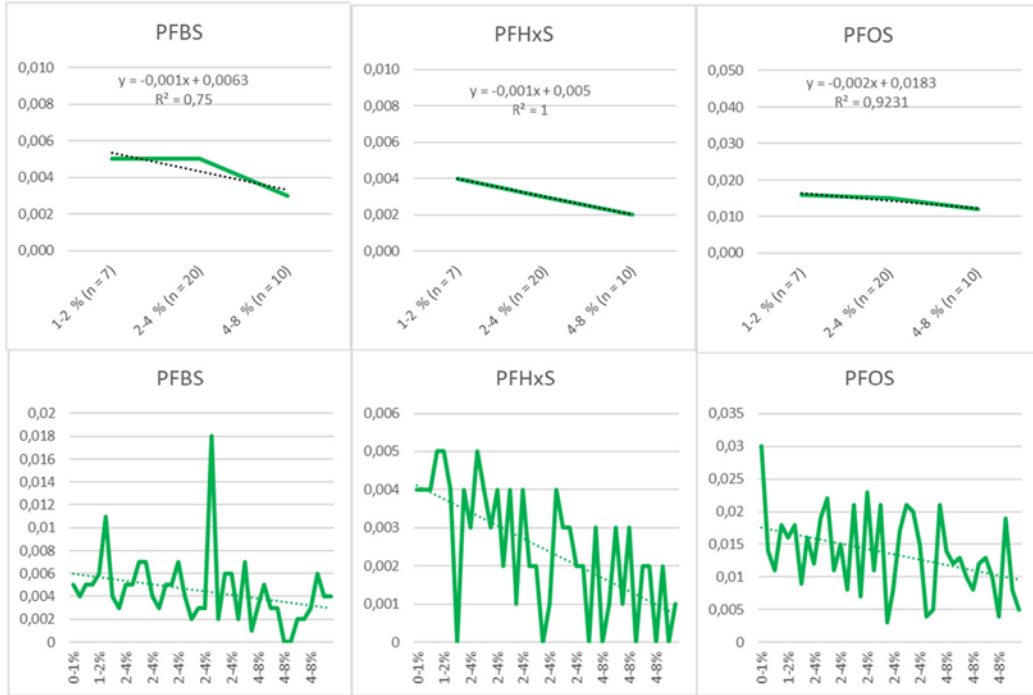
6.3 Einfluss des Humusgehalts auf die PFSA-Konzentrationen im Eluat

In den Eluaten der Oberböden zeigen die drei Sulfonsäuren PFBS, PFHxS und PFOS eine negative Korrelation mit

dem Humusgehalt des Bodens und damit ein ähnliches Eluatverhalten wie die kurzkettigen PFCA. In den Unterböden liegt für PFBS und PFHxS nur eine geringe Abhängigkeit vom Humusgehalt vor, während der Median der PFOS-Eluatkonzentrationen wie in den Oberböden klar negativ mit dem Humusgehalt korreliert. Die Bindung von PFOS am Boden scheint also ebenfalls durch einen zunehmenden Humusgehalt begünstigt zu sein.

Oberböden

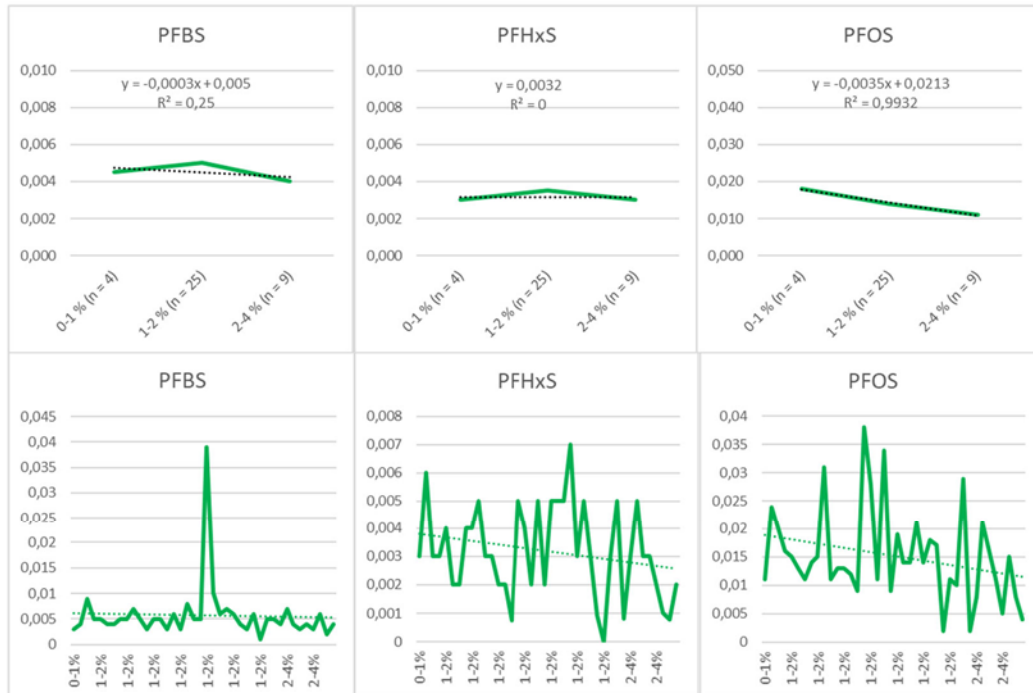
Eluatkonzentration in µg/L



Median

Einzelwerte

Unterböden



Median

Einzelwerte

Humusgehalt in %



Abbildung 6.1: Mediane und Einzelwerte der PFSA-Eluatkonzentrationen der bei 40 °C luftgetrockneten Ober- und Unterböden aus der Messkampagne 2015 zum Einfluss von Kompostausbringung auf landwirtschaftlichen Flächen.

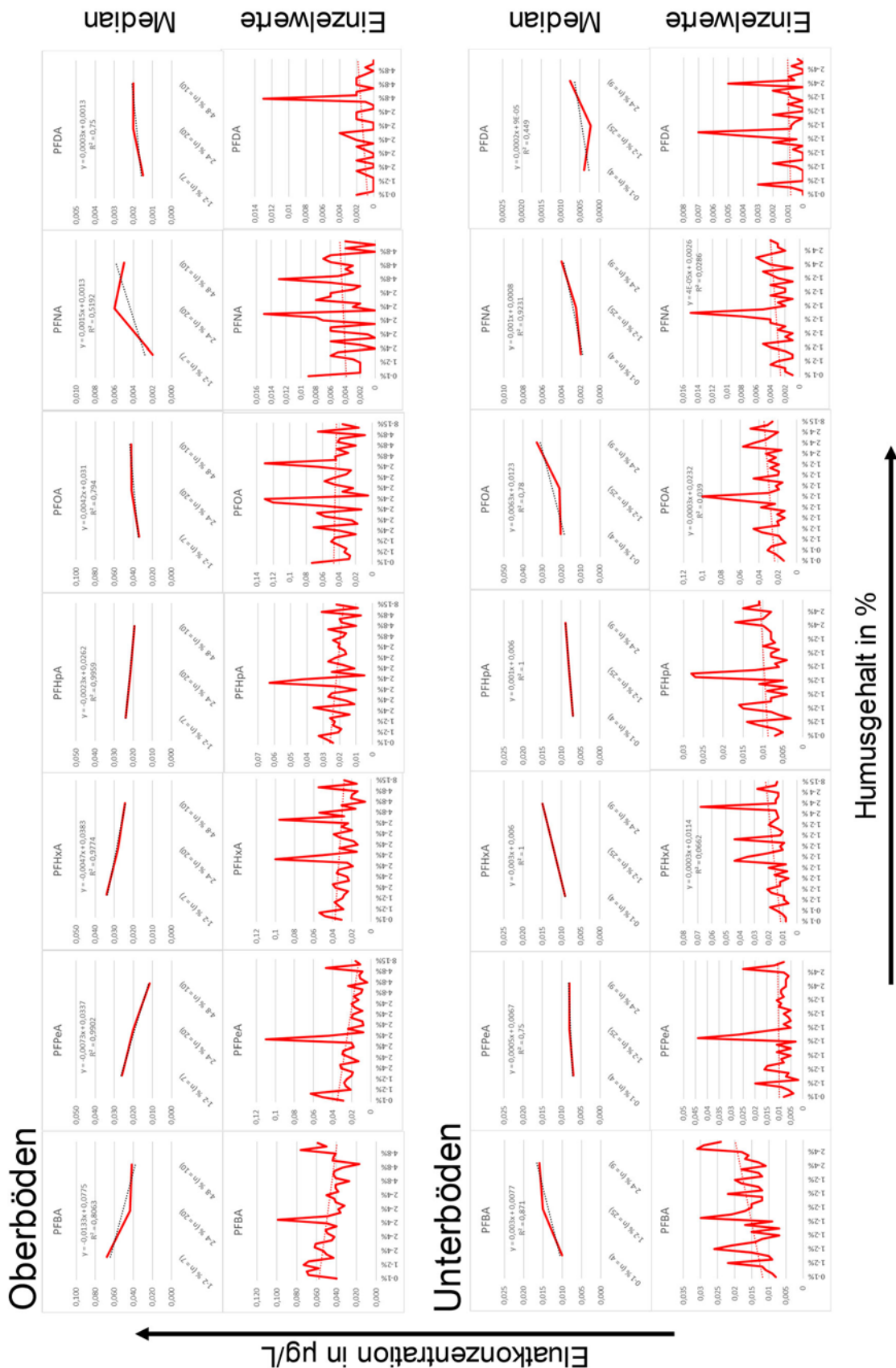


Abbildung 6.2: Mediane und Einzelwerte der PFCA-Eluatkonzentrationen der bei 40 °C luftgetrockneten Ober- und Unterböden aus der Messkampagne 2015 zum Einfluss von Kompostausbringung auf landwirtschaftlichen Flächen.

7 PFAS-Homologenverteilung in den Eluaten

Die PFAS jeweils einer Stoffklasse mit gleicher Grundstruktur und unterschiedlicher Anzahl von CF_2 -Gruppen in der Perfluoralkylkette werden als Homologe bezeichnet. Zur genaueren Analyse der Homologenverteilung wurden die Mediane der PFAS-Konzentrationen in den Eluaten der einzelnen Messprogramme berechnet und miteinander verglichen. Die zugrundeliegenden Homologenverteilungen der einzelnen Proben sind in den Anhängen 9.3 bis 9.6 gezeigt. Die in Abbildung 7.1, Abbildung 7.3, Abbildung 7.5 und Abbildung 7.7, dargestellten Homologenverteilungen zeigen ein sehr ähnliches Muster.

Dabei sind die Konzentrationen der PFAS mit gerader Anzahl an CF_2 -Gruppen im Molekül i. d. R. höher als die der jeweils benachbarten Homologen mit ungerader Anzahl. Dieses Homologenmuster ist typisch für PFCA, die aus dem Abbau von Fluortelomerverbindungen resultieren, z. B. aus dem Abbau flüchtiger Fluortelomeralkohole (s. [LEE & MABURY 2014] und die darin zitierte Literatur). Abweichungen von dieser Regel bestehen nur bei PFDA, das wegen seiner vergleichsweise langen Perfluoralkylkette schon gut am Boden sorbiert und daher häufig nur in Konzentrationen an oder unter der analytischen Bestimmungsgrenze in den wässrigen Eluaten vorkommt.

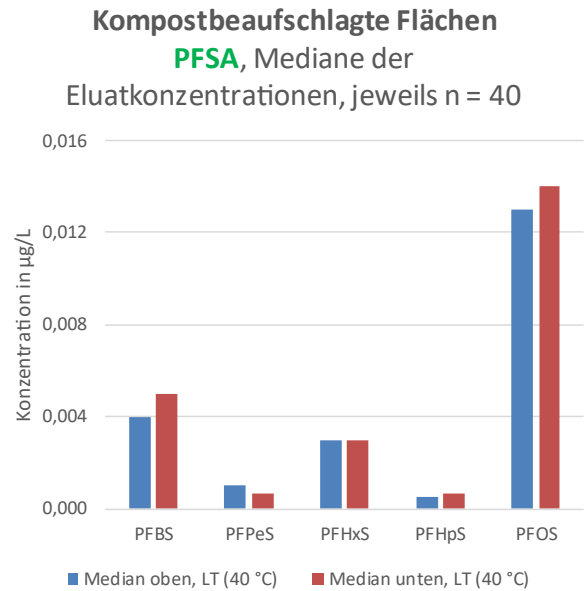
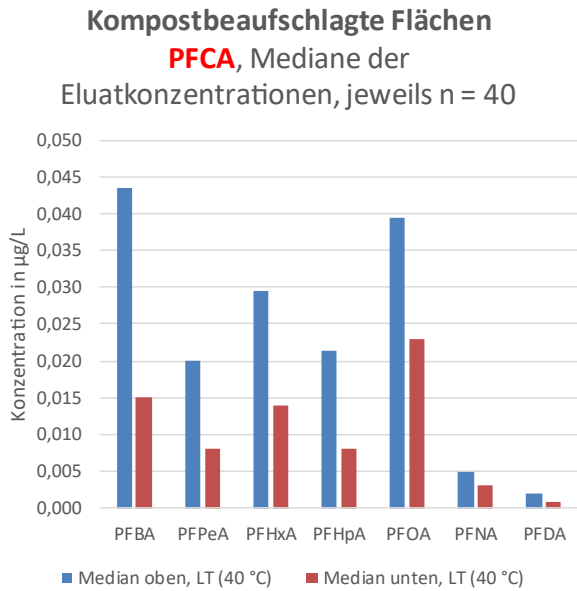
In Übereinstimmung mit den Ergebnissen in Abschnitt 4.3 sind die Mediane der Eluatkonzentrationen der jeweils getrockneten Proben allgemein höher als die der nicht getrockneten. Die Normierung auf die in gut messbarer Konzentration in den Eluaten enthaltenen Leitkomponenten PFOA bei den PFCA und PFOS bei den PFSA erlaubt einen besseren Vergleich der relativen Anteile der Homologen in diesen Eluaten.

Wie aus Abbildung 7.2, Abbildung 7.4, Abbildung 7.6 und Abbildung 7.8 hervorgeht, ändert sich die relative Homologenverteilung durch die Trocknung kaum. D. h. der derzeit unbekannte Mechanismus, der zu höheren Eluatkonzentrationen von getrockneten Bodenproben führt, ist unabhängig von der Kettenlänge dieser PFAS. Dies deutet darauf hin, dass es sich am ehesten um eine Veränderung der Bodenmatrix (bessere Wasserzugänglichkeit der Poren für nach der Trocknung, Veränderung silikatischer Oberflächen von

Silanolgruppen zu Siloxangruppen o. ä.) oder eine Veränderung der Bindungsform der sauren Kopfgruppe der PFCA und PFSA mit der Bodenmatrix handelt (Ester- oder Thioesterbindungen, Amidbindungen, ionische Wechselwirkungen).

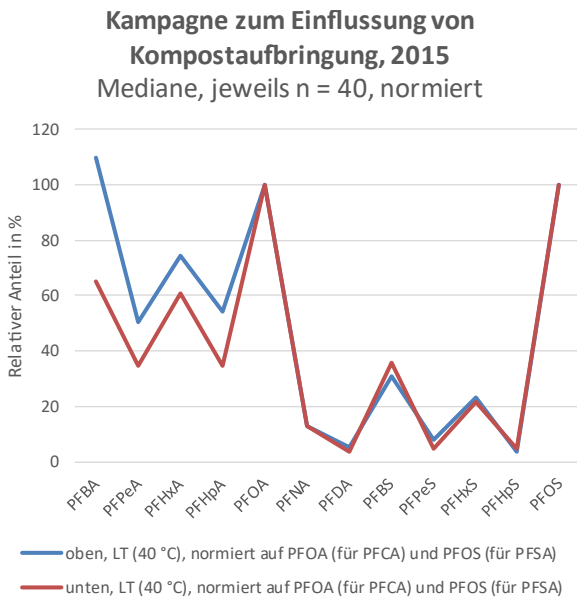
Der aussagekräftigste Datensatz mit jeweils 40 Oberboden- und Unterbodenproben, die aus denselben Entnahmetiefen (0 cm – 30 cm bzw. 30 cm – 60 cm) entnommen und einheitlich bei 40 °C luftgetrocknet worden waren, liegt aus der Probennahmekampagne aus dem Jahr 2015 zum Einfluss von Kompostausbringung auf landwirtschaftliche Flächen vor. Das Homologenprofil bei den PFSA ist bei diesen Proben im Ober- und Unterboden praktisch identisch (Abbildung 7.2). Auch das Homologenprofil der PFCA in beiden Horizonten ist sehr ähnlich, wobei in den Eluaten der Oberböden relativ zu PFOA etwas mehr kurzkettige PFCA (PFBA bis PFHpA) vorhanden sind. Ein Vergleich mit den drei weiteren ausgewerteten Messprogrammen ist schwierig, da sich bei diesen immer zwei Bedingungen gleichzeitig von den Bedingungen des für Abbildung 7.2 ausgewerteten Datensatzes unterscheiden (Horizont und Trocknungsart, Abbildung 7.4; Jahr der Beprobung und Trocknungsart, Abbildung 7.6 sowie Trocknungsart und Entnahmetiefe (verglichen mit den Programmen zur Kompost- und Klärschlammasausbringung), Abbildung 7.8).

Die Homologenprofile aus der Kampagne zur Bodendauerbeobachtung (HGW II, Abbildung 7.8) unterscheiden sich von den in den drei übrigen Profilen durch eine Dominanz von PFBA. In diesem Datensatz sind zahlreiche Oberbodenproben aus relativ geringer Entnahmetiefe, z. T. nur bis 5 cm Tiefe, enthalten, sodass möglicherweise Anteile von pflanzlichem Material in dieser oberen Bodenschicht zu höheren Anteilen kurzkettiger PFCA führen. Dies könnte eine plausible Erklärung sein, da kurzkettige PFCA, und von den hier gemessenen insbesondere PFBA, stark in verschiedenen Pflanzenteilen angereichert werden (s. [GHISI et al. 2019] und die darin zitierte Literatur). Dies könnte auch der Grund sein, warum in den Eluaten der Oberböden der mit Kompost beaufschlagten Flächen etwas höhere relative Anteile dieser kurzkettigen PFCA als in den Eluaten der Unterböden auftreten (Abbildung 7.2).



LUBW

Abbildung 7.1: PFAS-Homologenverteilung in bei 40 °C luftgetrockneten Ober- und Unterböden aus der Messkampagne 2015 zum Einfluss von Kompostausbringung auf landwirtschaftlichen Flächen.



LUBW

Abbildung 7.2: Relative PFAS-Homologenverteilung in Eluaten bei 40 °C luftgetrockneter Ober- und Unterböden aus der Messkampagne 2015 zum Einfluss von Kompostausbringung auf landwirtschaftlichen Flächen; PFCA-Konzentrationen wurden auf die PFOA-Konzentration normiert, PFSA-Konzentrationen auf die PFOS-Konzentration.

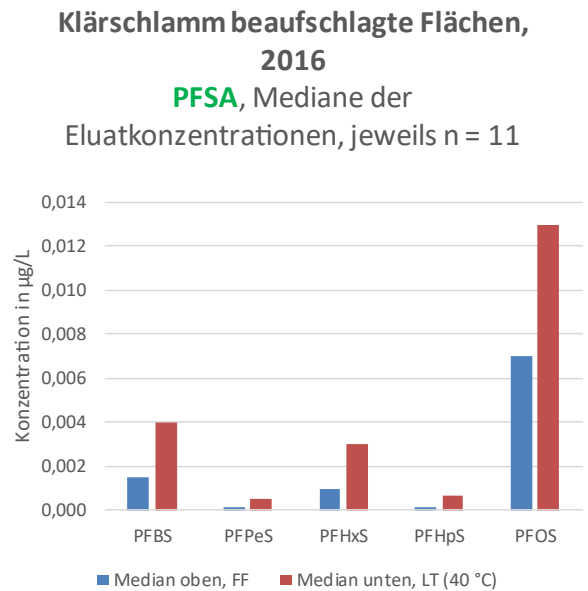
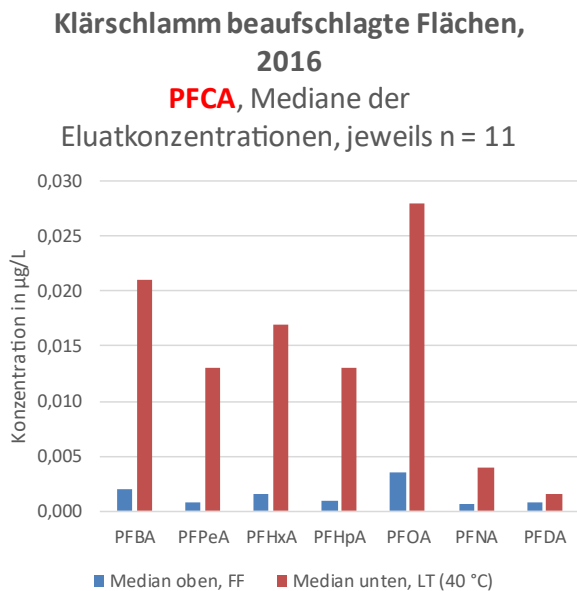


Abbildung 7.3: PFAS-Homologenverteilung in Eluaten feldfrischer Oberböden und bei 40 °C luftgetrockneter Unterböden aus der Messkampagne 2016 zum Einfluss von Klärschlammausbringung auf landwirtschaftlichen Flächen.

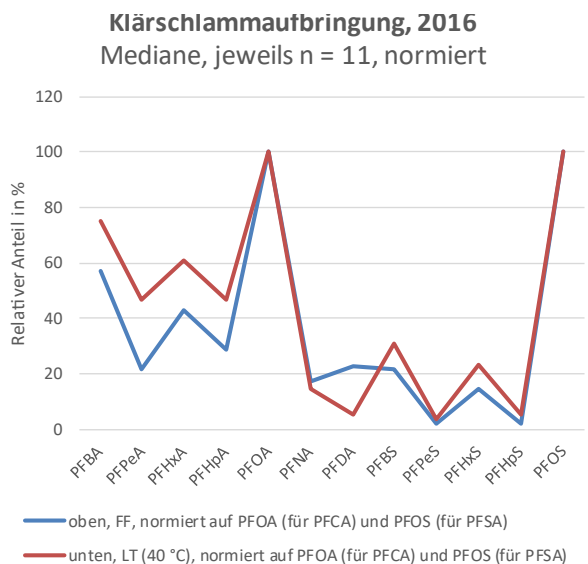
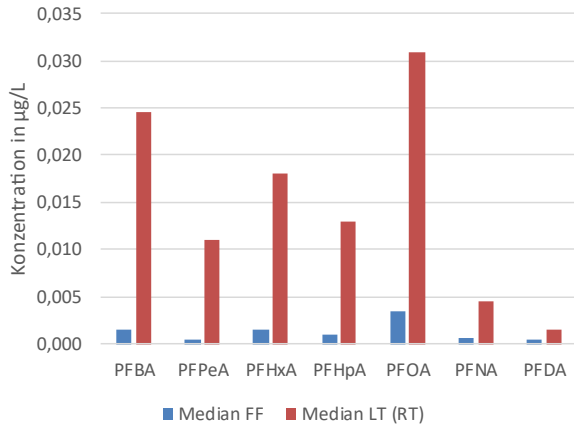


Abbildung 7.4: Relative PFAS-Homologenverteilung in Eluaten feldfrischer Oberböden und bei 40 °C luftgetrockneter Unterböden aus der Messkampagne 2016 zum Einfluss von Klärschlammausbringung auf landwirtschaftlichen Flächen; PFCA-Konzentrationen wurden auf die PFOA-Konzentration normiert, PFSA-Konzentrationen auf die PFOS-Konzentration.

Kampagne zur Umweltbeobachtung, 2017

PFCA, Mediane der

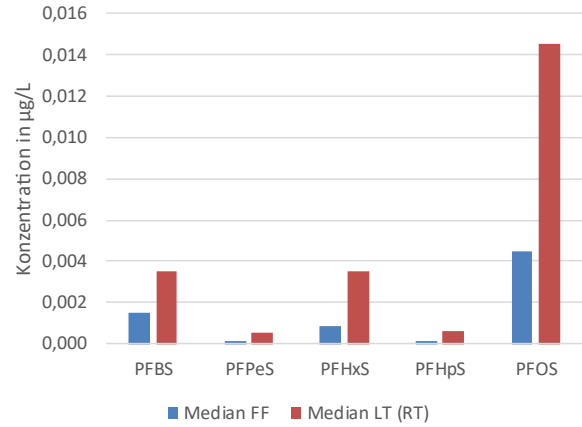
Eluatkonzentrationen, jeweils n = 4



Kampagne zur Umweltbeobachtung, 2017

PFSA, Mediane der

Eluatkonzentrationen, jeweils n = 4

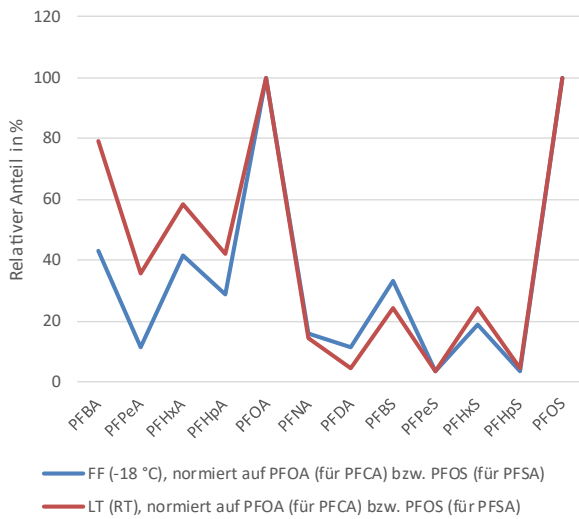


LUBW

Abbildung 7.5: PFAS-Homologenverteilung in Eluaten luftgetrockneter und feldfrischer Oberböden (Entnahmetiefe für alle: 0 cm – 10 cm) aus der Messkampagne 2017 der Umweltbeobachtung an Laubwaldböden.

Kampagne zur Umweltbeobachtung, 2017

Mediane, jeweils n = 4, normiert



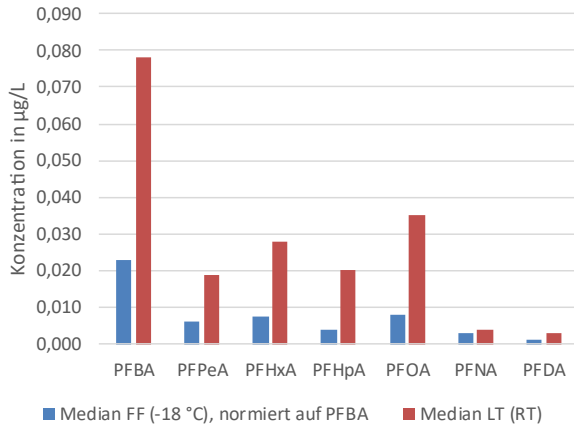
LUBW

Abbildung 7.6: Relative PFAS-Homologenverteilung in Eluaten luftgetrockneter und feldfrischer Oberböden (Entnahmetiefe für alle: 0 cm – 10 cm) aus der Messkampagne 2017 der Umweltbeobachtung an Laubwaldböden; PFCA-Konzentrationen wurden auf die PFOA-Konzentration normiert, PFSA-Konzentrationen auf die PFOS-Konzentration.

Ermittlung von Hintergrundgehalten (HGW II), 2016

PFCA, Mediane der

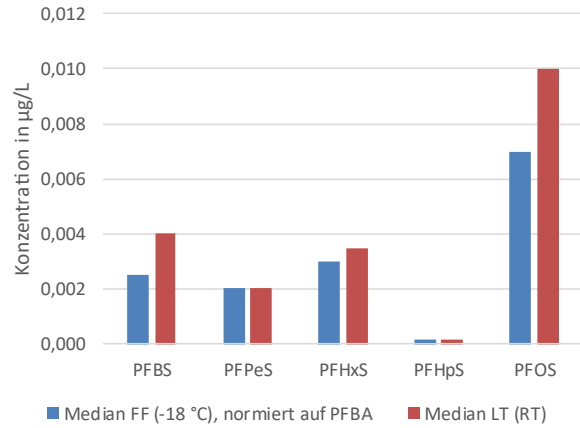
Eluatkonzentrationen, jeweils n = 7



Ermittlung von Hintergrundgehalten (HGW II), 2016

PFSA, Mediane der

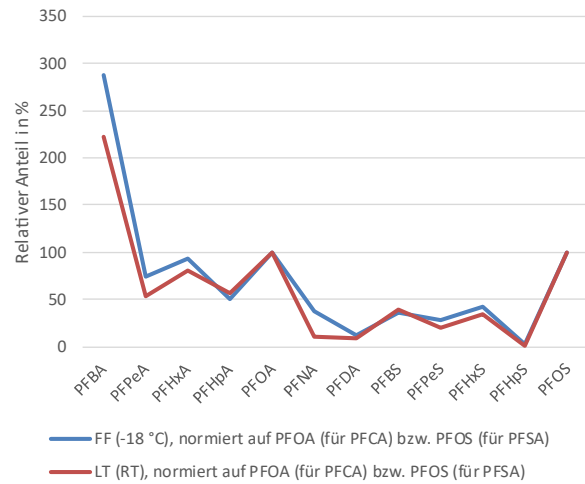
Eluatkonzentrationen, jeweils n = 7



LUBW

Abbildung 7.7: PFAS-Homologenverteilung in Eluaten feldfrischer, tiefgefrorener Proben (FF (-18 °C)) und bei Raumtemperatur luftgetrockneter (LT (RT)) Proben aus einer Messkampagne zum Vergleich dieser beiden Trocknungsarten.

(HGW II), 2016 Mediane, jeweils n = 7, normiert



LUBW

Abbildung 7.8: Relative PFAS-Homologenverteilung in Eluaten feldfrischer, tiefgefrorener Proben (FF (-18 °C)) und bei Raumtemperatur luftgetrockneter (LT (RT)) Proben aus einer Messkampagne zum Vergleich dieser beiden Trocknungsarten; PFCA-Konzentrationen wurden auf die PFOA-Konzentration normiert, PFSA-Konzentrationen auf die PFOS-Konzentration.

8 Literatur und Quellen

- BAM (2018):
Vergleich von Elutions- und Perkolationsuntersuchungen auf perfluorierte Chemikalien (PFC), Vortrag Dr. Ute Kalbe (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung), Fachgespräch Feststoffuntersuchung, Trends und Tendenzen in der Abfall-, Boden- und Altlastenuntersuchung, BEW Das Bildungszentrum für die Ver- und Entsorgungswirtschaft, 05.03.2018.
- BBodSchV (1999):
Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 12. Juli 1999 (BGBl. I S. 1554), die zuletzt durch Artikel 3 Absatz 4 der Verordnung vom 27. September 2017 (BGBl. I S. 3465) geändert worden ist.
- BWPLUS (2020):
BWPLUS-Projekt „Nachweis PFAS-Immo: Entwicklung einer Vorgehensweise zum Nachweis der PFAS-Immobilisierung für konkrete, vorgegebene Immobilisierungsansätze“, Zwischenbericht für das Jahr 2019.
- CAMMANN (2001):
Instrumentelle analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung, Karl Cammann (Hrsg.), Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, Berlin.
- DE CAMPOS PEREIRA (2018):
H. Campos Pereira, M. Ullberg, D. Berggren Kleja, J. P. Gustafsson, L. Ahrens, Sorption of perfluoroalkyl substances (PFASs) to an organic soil horizon – Effect of cation composition and pH, *Chemosphere* 207, 183 – 191.
- DIN (2008):
DIN 32645:2008-11, Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung.
- DIN (2009):
DIN 19528:2009-01, Elution von Feststoffen – Perkolationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen.
- DIN (2015):
DIN 19529:2015-12, Elution von Feststoffen – Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg.
- DIN (2011a):
DIN 38407-42:2011-03, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 42: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Wasser - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) nach Fest-Flüssig-Extraktion (F 42).
- DIN (2011b):
Validierungsdokument zu DIN 38407-42:2011-10, Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen in Wasser – Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) nach Fest-Flüssig-Extraktion (F42), <https://www.wasserchemische-gesellschaft.de/dev/validierungsdokumente?lang=de>.
- DIN (2011c):
DIN 38414-14:2011-08, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Schlamm und Sedimente (Gruppe S) – Teil 14: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Schlamm, Kompost und Boden – Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) (§ 14).
- GELLRICH & KNEPPER (2012):
V. Gellrich & T. P. Knepper, Sorption and Leaching Behavior of Perfluorinated Compounds in Soil, in: D. Barceló, A. G. Kostianoy (Hrsg.) *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 17, Polyfluorinated Chemicals and Transformation Products, T. P. Knepper, F. T. Lange (Vol.-Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, ISBN 978-3-642-21871-2.
- GELLRICH et al. (2012):
V. Gellrich, T. Stahl, T. P. Knepper, Behavior of perfluorinated compounds in soils during leaching experiments, *Chemosphere* 87 (2012) 105 – 1056.
- GHSI et al. (2019):
R. Ghisi, T. Vameralia, S. Manzetti, Accumulation of perfluorinated alkyl substances (PFAS) in agricultural plants: A review, *Environ. Res.* 169, 326 – 341.
- GROFFEN et al. (2019):
T. Groffen, J. Rijnders, N. Verbrigghe, E. Verbruggen, E. Prinsen, M. Eens, L. Bervoets, Influence of soil physicochemical properties on the depth profiles of perfluoroalkylated acids (PFAAs) in soil along a distance gradient from a fluorochemical plant and associations with soil microbial parameters, *Chemosphere* 236, 124407.
- HANGEN et al. (2010):
E. Hangen, A. Klemm, H. Kronawitter, A. Schubert, Perfluorooctanoate (PFO) in Forest Soils near a Fluoropolymer Manufacturing Facility, *Water Air Soil Pollut.* 212, 491 – 499.
- HIGGINS & LUTHY (2006):
C. P. Higgins, R. G. Luthy, Sorption of perfluorinated surfactants on sediments, *Environ. Sci. Technol.* 40, 7251 – 7256.
- HIGGINS & LUTHY (2007):
C. P. Higgins, R. G. Luthy, Modeling sorption of anionic surfactants onto sediment materials: an a priori approach for perfluoroalkyl surfactants and linear alkylbenzene sulfonates, *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 3254 – 3261.
- LEE & MABURY (2014):
H. Lee, S. A. Mabury, Global Distribution of Polyfluoroalkyl Substances and their Transformation Products in Environmental Solids, in: Nollet, L. M. L., Lambropoulou, D. A. (Hrsg.), *Transformation Products of Emerging Contaminants in the Environment – Analysis, Processes, Occurrence, Effects and Risks*, Vol. 2, John Wiley and Sons Ltd.
- LUBW LANDESANSTALT FÜR UMWELT BADEN-WÜRTTEMBERG (2016):
PFC-Hintergrundgehalte in Böden – Untersuchungen an Standorten des Bodendauerbeobachtungs-Programms Baden-Württemberg, Referat 22 – Boden, Altlasten. <https://pudi.lubw.de/detailseite/-/publication/14342>.
- LUBW LANDESANSTALT FÜR UMWELT BADEN-WÜRTTEMBERG (2017):
PFC – Einträge in Böden durch Kompost und Klärschlamm – Bericht über die Probenahme- und Analysenkampagne 2015/2016, Referat 35 – Kreislaufwirtschaft, Chemikaliensicherheit. <https://pudi.lubw.de/detailseite/-/publication/58207>.

LUBW LANDESANSTALT FÜR UMWELT BADEN-WÜRTTEMBERG (2019):

Bestimmung von per- und polyfluorierten Verbindungen (PFAS) in Feststoffen – Vergleich Schüttel- und Säulenverfahren, Referat 22 – Boden, Altlasten. <https://pudi.lubw.de/detailseite/-/publication/42387>.

RODOWA et al. (2017):

A. E. Rodowa, E. Christie, J. Sedlak, G. F. Peaslee, D. Bogdan, B. DiGuseppi, J. A. Field, Field sampling materials unlikely source of contamination for perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in field samples, Environ. Sci. Technol. Lett., 2020, 7, 156–163, <https://dx.doi.org/10.1021/acs.estlett.0c00036>.

9 Anhang

9.1 Beschreibung von Probennahme und -Aufbereitung

HGW Phase I (Beschreibung aus LUBW (2016))

Die Proben wurden horizontbezogen im mineralischen Oberboden und auf Waldflächen zusätzlich aus den Auflagehorizonten entnommen. Beprobte Fläche von insgesamt 384 m² je Standort (sechs Teilflächen mit je 8 x 8 m). Die Probennahmetiefe variiert je nach Horizontmächtigkeit bzw. Bearbeitungstiefe auf Ackerflächen und beträgt auf Acker- bis max. 39 cm, auf Grünland- bis max. 21 cm und auf Waldflächen bis max. 13 cm. Die maximale Mächtigkeit der beprobten organischen Waldaufgaben beträgt 6 cm. Insgesamt wurden fünf Mischproben entnommen. Dazu wurde pro Teilfläche je ein Einstich mittels Split-Tube-Bohrer entnommen und zu einer Mischprobe vereinigt. In der Regel wurde die vollständige Probenmenge in Glasflaschen abgefüllt. Bei sehr großen Probenmengen (z. B. bei Auflagen) wurde die Gesamtprobe vor Ort gewogen, homogenisiert und mit dem Teilkreuz halbiert.

Um die Repräsentativität der Proben sicher zu stellen, wurde je Mischprobe die gesamte, abgefüllte Probenmenge aufbereitet. Die Bodenproben wurden gewogen, von Hand vorzerkleinert, *luftgetrocknet (sehr tonreiche Böden bei 25 °C im Trockenschrank)*, Aggregate durch Mörsern zerkleinert, *durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 2 mm gesiebt* und erneut gewogen. Auflageproben wurden luftgetrocknet und mittels Schneidmühle auf ca. 2 mm zerkleinert. Die Mischproben wurden mit einem Riffelteiler in identische Aliquote geteilt, in Braunglas- oder PVC-Flaschen abgefüllt (Deckel PP mit PE-Schaumeinlage) und in der Probenbank der LUBW aufbewahrt. Eine Kontamination der Proben während der Probennahme und Aufbereitung ist aufgrund der verwendeten Materialien aus Edel- und Baustahl, Porzellan, Horn, Polyethylen und Polypropylen sowie Nitrilhandschuhen mit hoher Wahrscheinlichkeit auszuschließen.

Für die Laborprobe zur Analyse wurde aus dem vorhandenen Probenmaterial je Standort und Horizont eine Teilmenge von ca. 110 g Bodenmaterial und ca. 140 g Auflage entnommen. Aufgrund der geringen Flüchtigkeit der

untersuchten Substanzen wird davon ausgegangen, dass während der Lagerung keine Verluste auftraten.

Durchführung im Rahmen des PFAS-Projekts (schriftliche Mitteilung LUBW Bodenschutz, redaktionell bearbeitet)

Die Entnahme der feldfrischen Bodenproben erfolgte von langjährig beprobten Bodendauerbeobachtungsflächen (BDF) der LUBW. Diese wurden grundsätzlich immer von einer eingemessenen und über die Jahre markierten (Magnet) Fläche von 400 m² (20 x 20 m) entnommen. Die Probennahme erfolgte i. d. R. mit dem Split-Tube-Bohrer nach bodenkundlich angesprochenen Bodenhorizonten. Von der Fläche wurden 20 rastermäßig verteilte Einstiche zu einer oder mehreren Mischproben (MP) vereint. Die Kennzeichnung erfolgte immer nach Anzahl der Mischproben z. B. MP 1 (bei einer Mischprobe) und dem beprobten Bodenhorizont z. B. 1. (oberster) Horizont MP 1/1 oder 2. (darunter folgender) Horizont MP 1/2.

Die Proben wurden vor Ort gewogen und der Skelett-Anteil (Steingehalt) optisch geschätzt. Die Probennahmehmenge wurde ggf. vor Ort reduziert (Probenteiler, Kreuz in Kunststoffwanne (PE)). Die Bodenproben wurden vor Ort grob mit den Händen homogenisiert (in Kunststoffwannen (PE) mit Nitrilhandschuhen). Die Bodenproben (Feinboden) wurden in 1 L-Braunglasflaschen mit Aluminiumkaschiertem Deckel abgefüllt, gewogen, beschriftet und bei Lufttemperatur bis zum Ende der Probennahme gelagert.

Nach dem Ende der Probennahmekampagne wurden die *feldfrischen* Proben im Keller der LUBW in Tiefkühlschränken bei -18 °C eingefroren. Diese eingefrorenen Proben wurden dann dem TZW zur Analytik überbracht.

Wenn Proben *getrocknet* wurden, erfolgte dies im Trockenkeller der LUBW bei Raumtemperatur in offenen Kunststoffwannen (PE). Nach der Trocknung wurden die Proben von Hand gemörsert und <2 mm gesiebt. Bodenskelett und pflanzliche Bestandteile wurden aussortiert, gewogen und in separaten Kunststoffbeutel abgefüllt. Die Homogenisierung erfolgte im Riffelteiler. Diese Proben wurden in 1 L-Braunglasflaschen mit Aluminiumkaschiertem Deckel

abgefüllt, gewogen und beschriftet. Die Proben wurden bei Raumtemperatur bis zur Analytik gelagert.

Durchführung im Rahmen des Untersuchungsprogramms zu PFAS-Einträgen in Böden durch Kompost und Klärschlamm in den Jahren 2015/2016 (Beschreibung aus LUBW (2017))

Die Entnahme der Bodenproben mittels Bohrstock erfolgte in Anlehnung an die Vorgaben der BBodSchV in den Beprobungstiefen 0 – 30 cm und 30 – 60 cm. Aus jeder

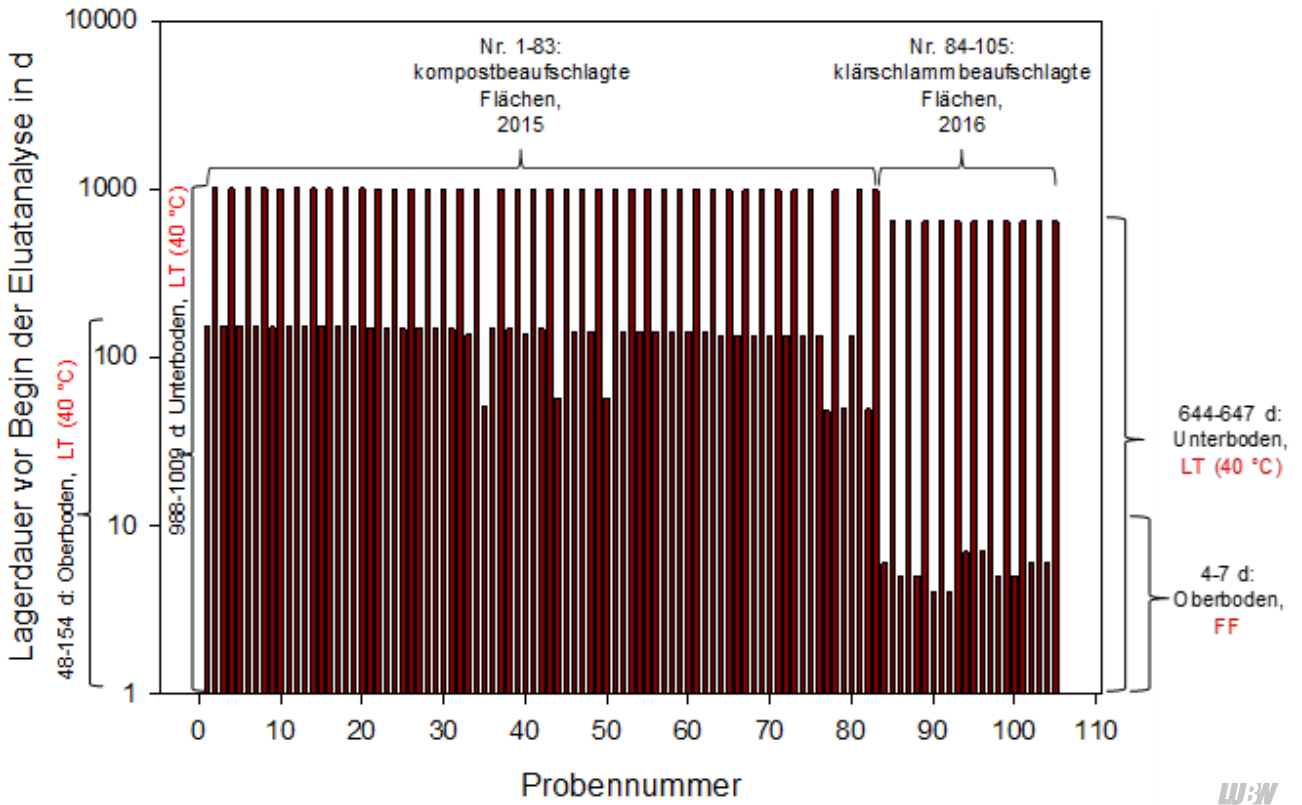
Beprobungstiefe wurde aus 15 bis 25 Einzeleinstichen eine Bodenmischprobe entnommen. Für den Tiefenbereich 0 – 30 cm wurden 1 Laborprobe (1L) sowie 3 Rückstellproben (je 1 L) durch fraktionierendes Teilen in Braunglasflaschen abgefüllt. Für den Tiefenbereich 30 – 60 cm wurden lediglich 3 Rückstellproben (je 1 L) hergestellt, da vorerst nur der Bereich 0 – 30 cm untersucht wurde. Bei Flächen mit einer Größe von mehr als 0,5 ha erfolgte die Beprobung auf einer repräsentativen Teilfläche von maximal einem Hektar mit jeweils 15 bis 25 Einzeleinstichen.

Liebe Leserinnen und Leser, liebe Hörerinnen und Hörer,

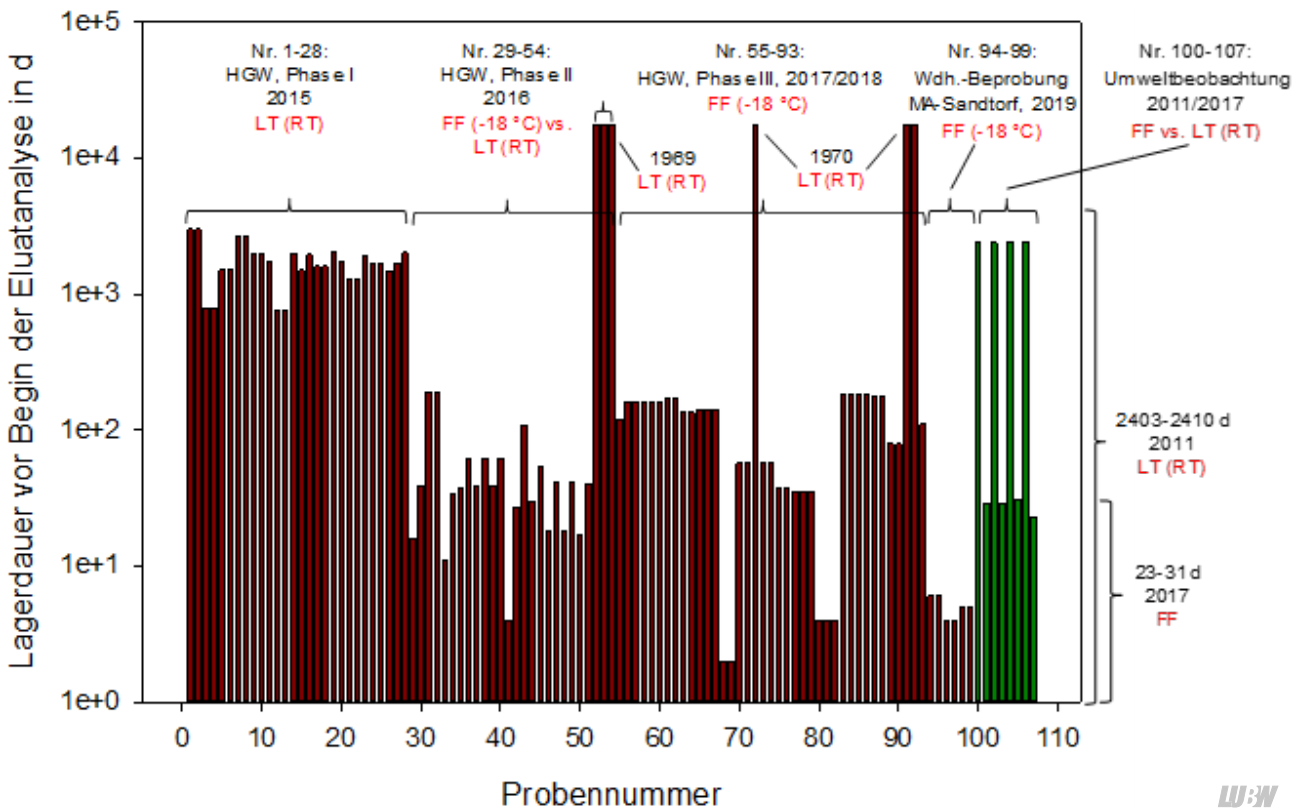
um unserem sozialen Auftrag und den aktuellen gesetzlichen Bestimmungen zu entsprechen ist der vorangegangene Bericht barrierefrei aufbereitet. Im Bericht selbst folgt nun ein umfangreicher Anhang. Dieser Anhang ist eine Datensammlung der Messungen in Bild- und Tabellenform, die diesem Bericht zugrunde liegen. Für das inhaltliche Ver-

ständnis des Berichts ist der Anhang nicht erforderlich. Gleichzeitig ist eine barrierefreie Aufbereitung dieser Abbildungen nicht zielführend. Deshalb wurde auf eine barrierefreie Umsetzung des Anhangs verzichtet. Bei Fragen melden Sie sich gerne bei der Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg oder der entsprechenden Fachabteilung.

9.2 Lagerdauer der Bodenproben bis zum Beginn der Eluatherstellung

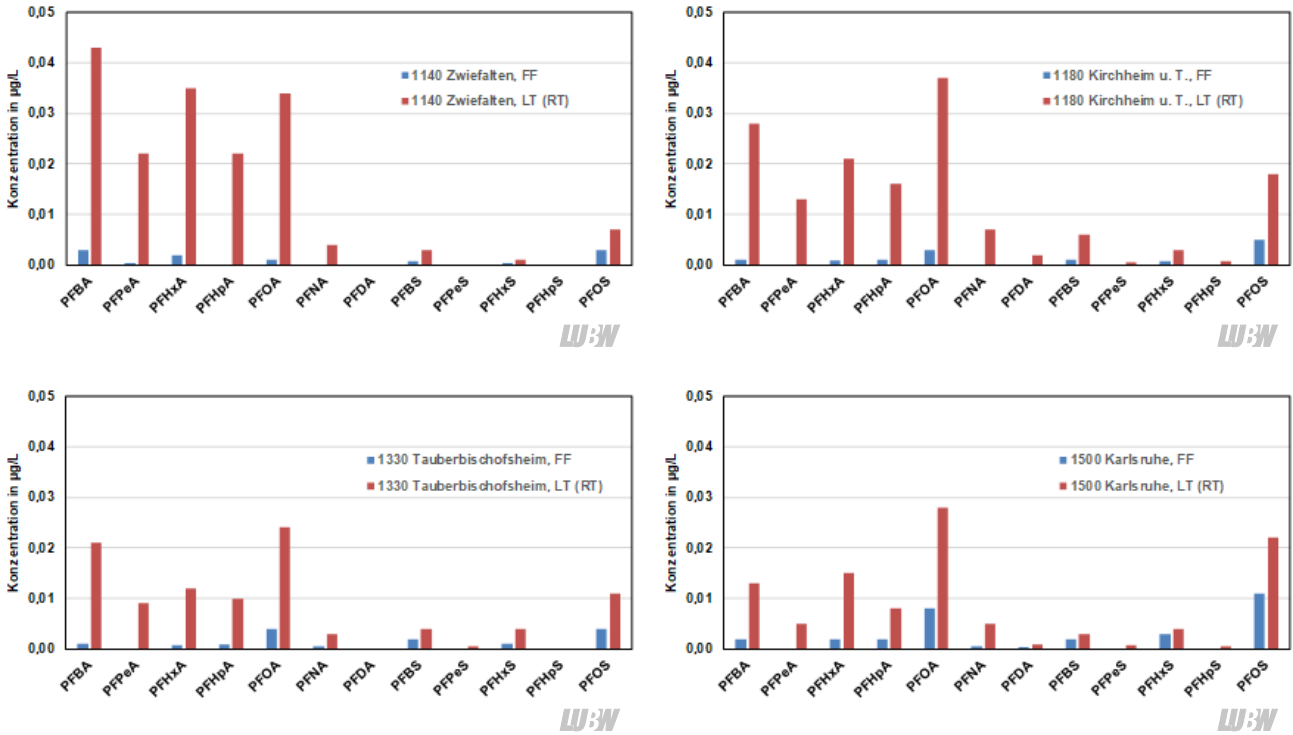


LUBW

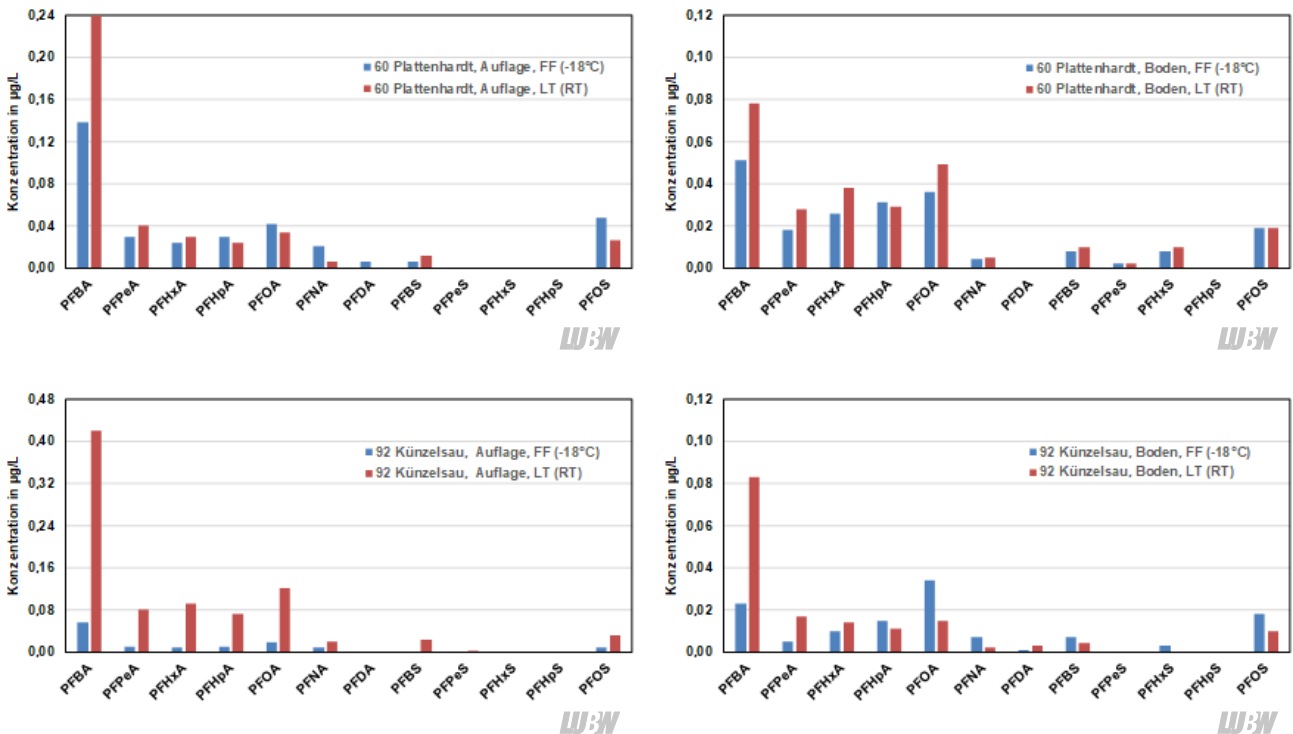


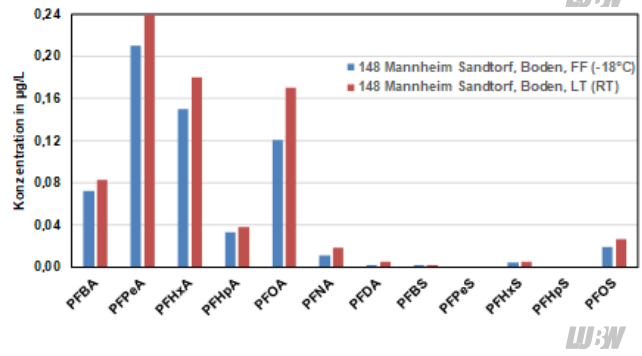
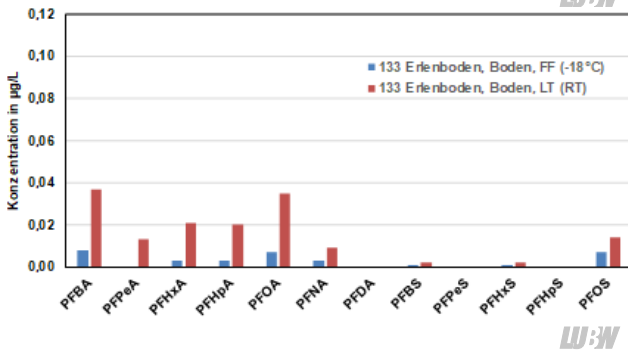
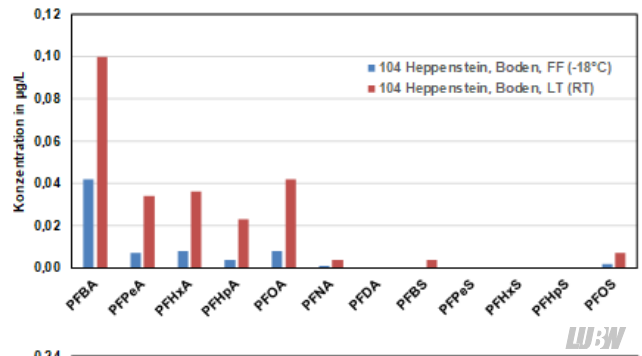
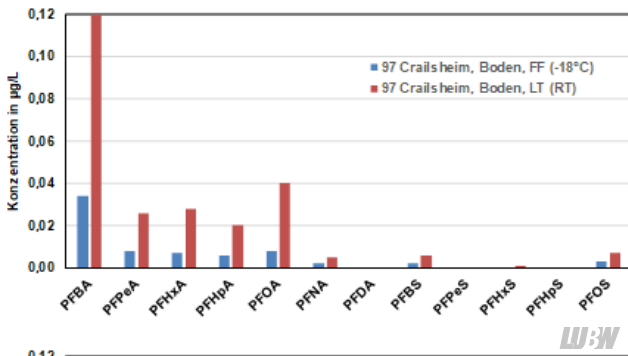
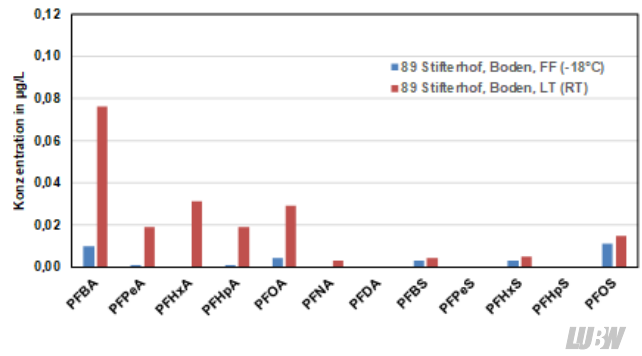
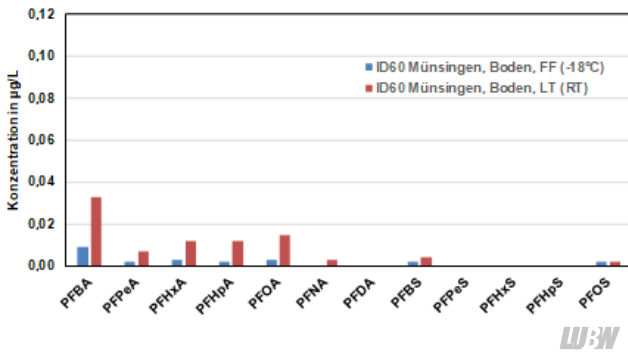
LUBW

9.3 PFAS-Konzentrationen in den wässrigen 2:1-Eluaten nach / in Anlehnung an DIN 19529 von vier Flächen, die in den Jahren 2011 (luftgetrocknete Proben, LT (RT)) und 2017 (feldfrische Proben, FF) im Rahmen der Umweltbeobachtung untersucht wurden

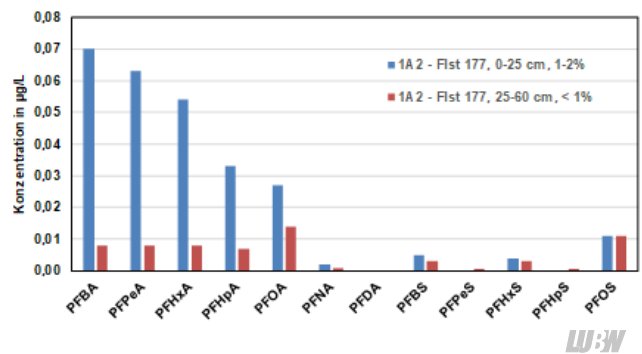
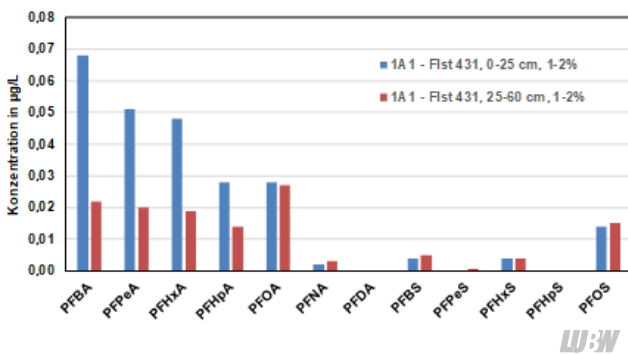


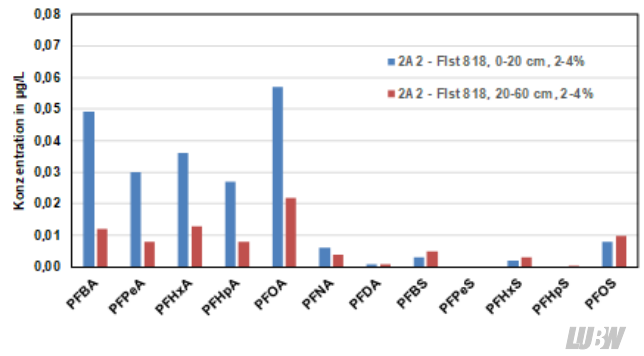
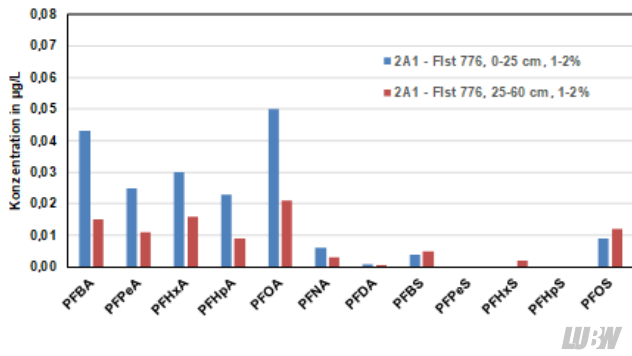
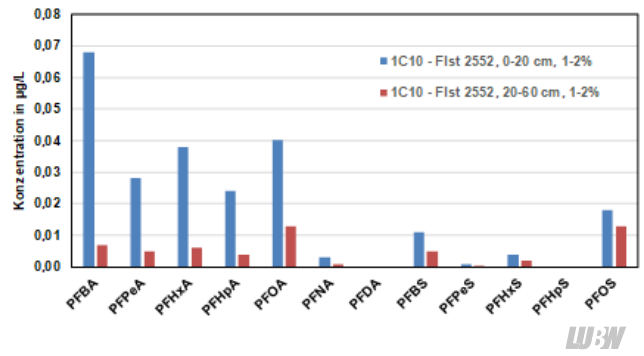
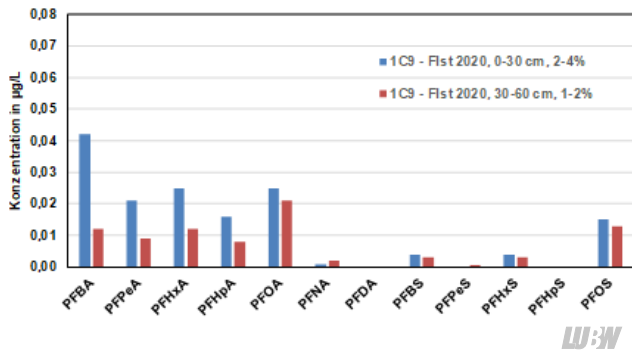
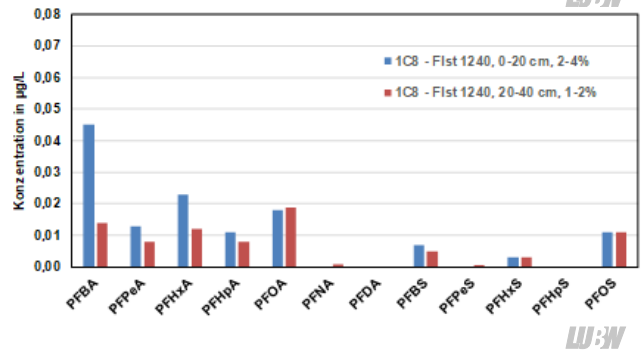
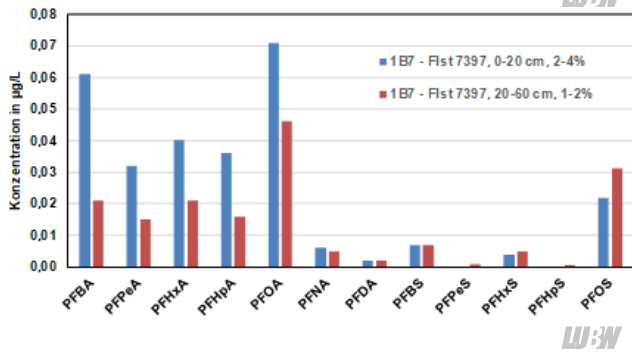
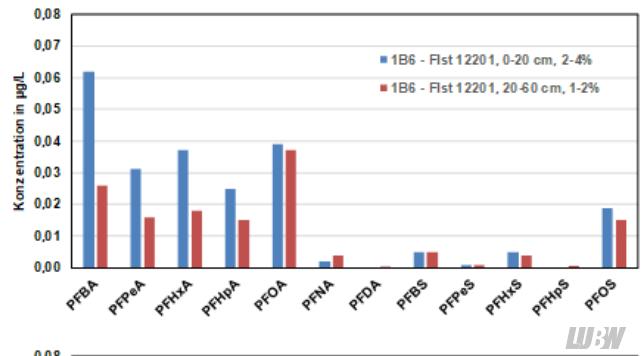
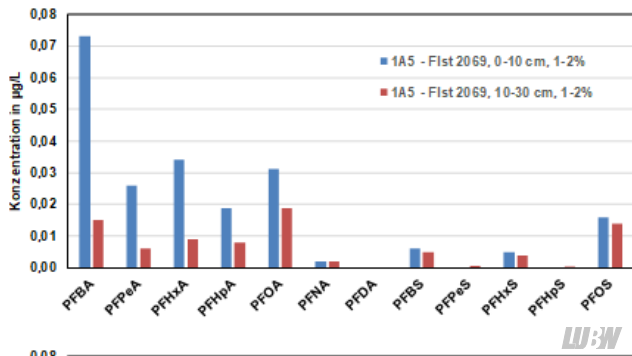
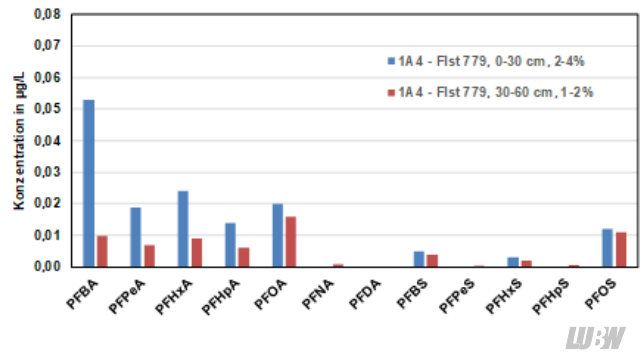
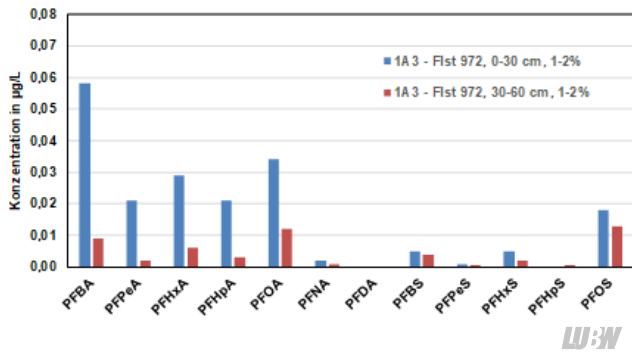
9.4 PFAS-Konzentrationen in den wässrigen 2:1-Eluaten in Anlehnung an DIN 19529 von Böden von zehn Flächen, die im Jahr 2016 im Rahmen der Ermittlung von PFAS-Hintergrundgehalten untersucht wurden. Die Eluate wurden aus luftgetrockneten (LT (RT)) und feldfrischen (FF (-18 °C)) Proben hergestellt.

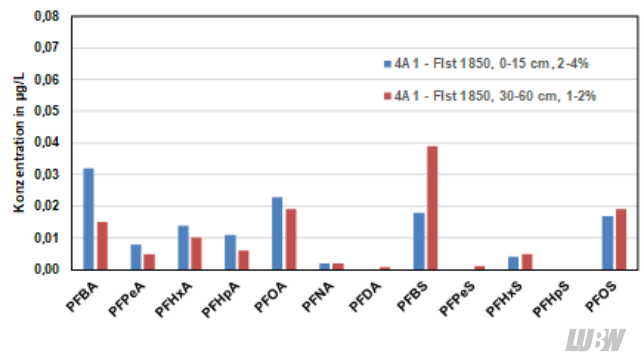
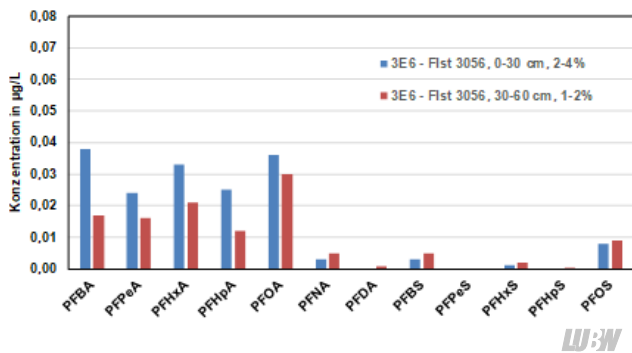
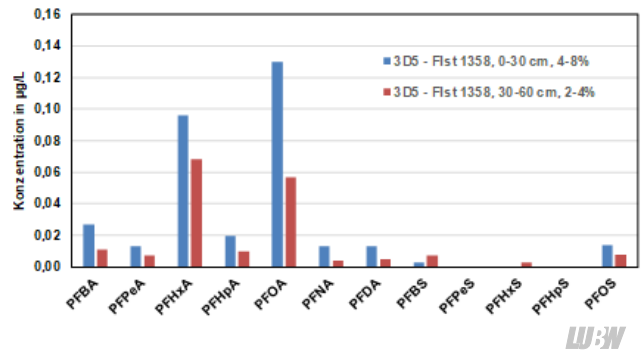
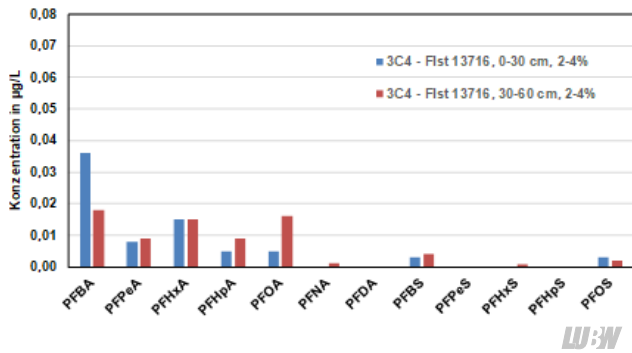
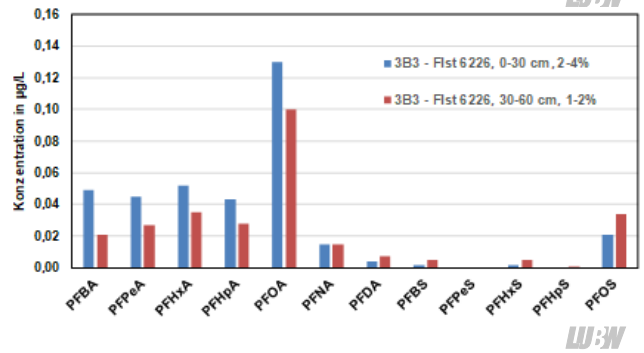
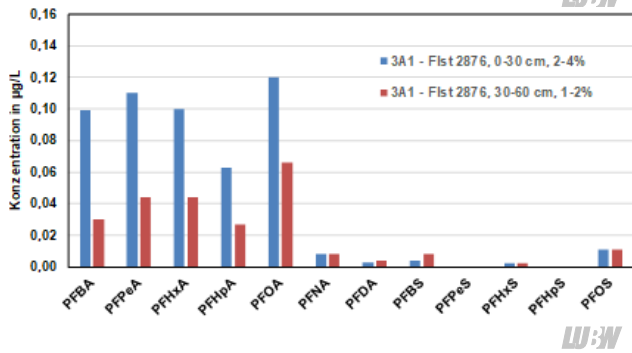
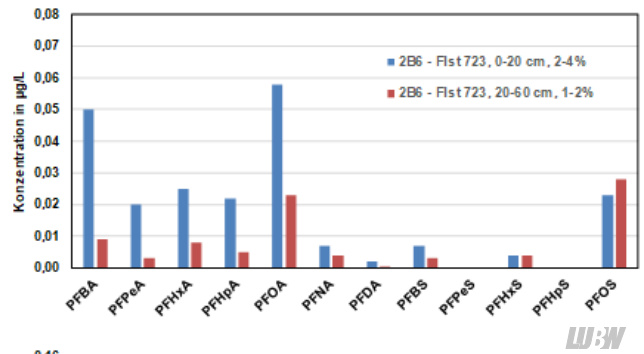
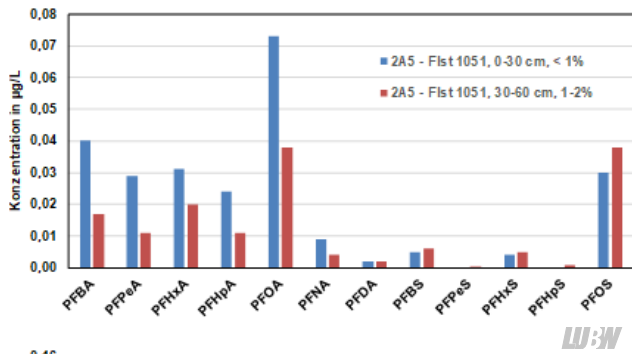
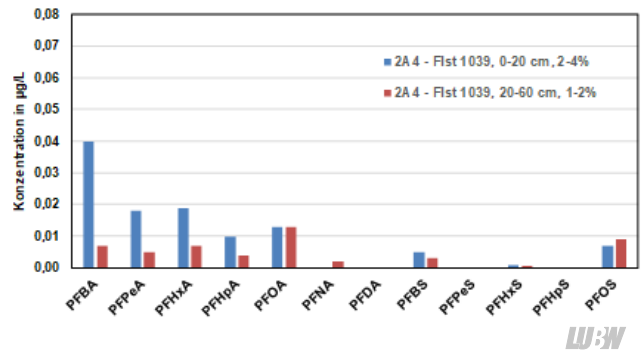
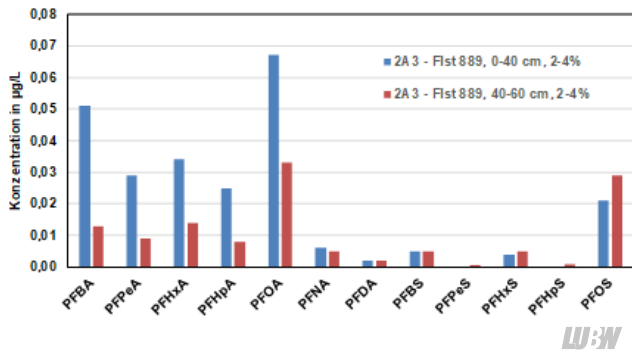


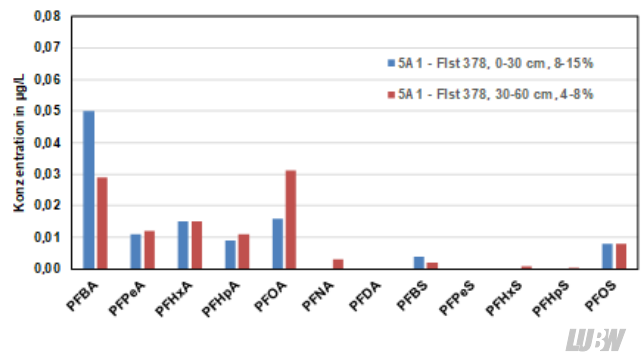
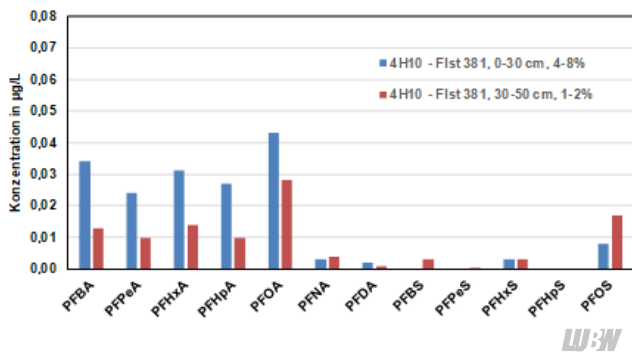
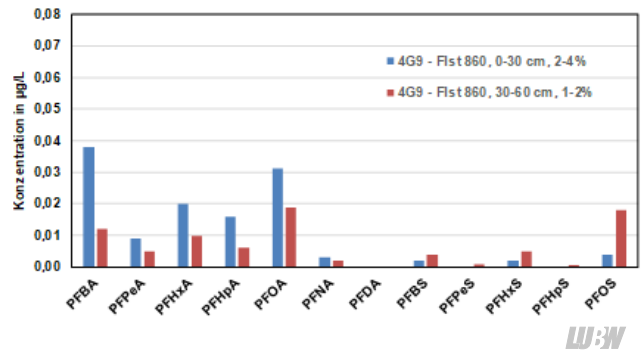
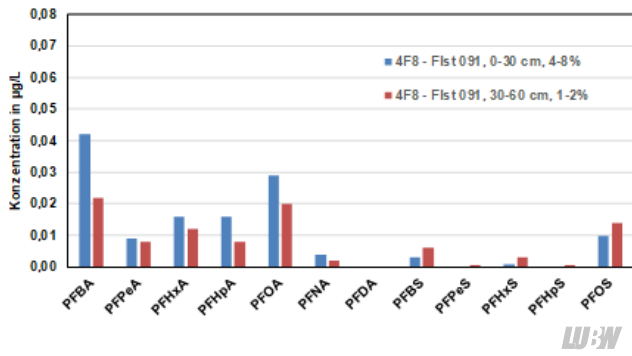
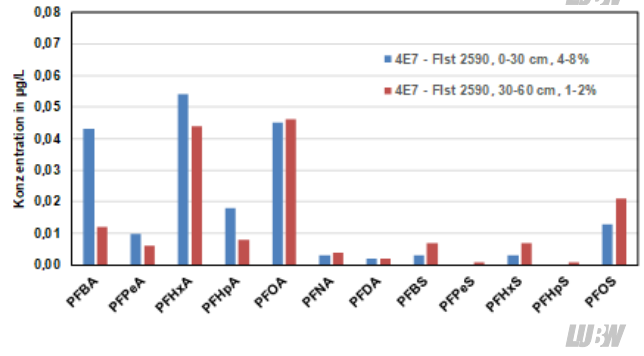
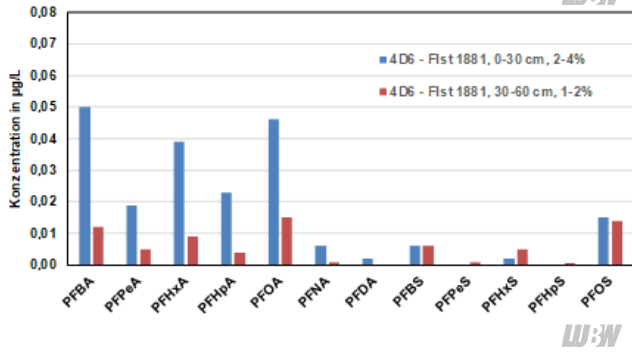
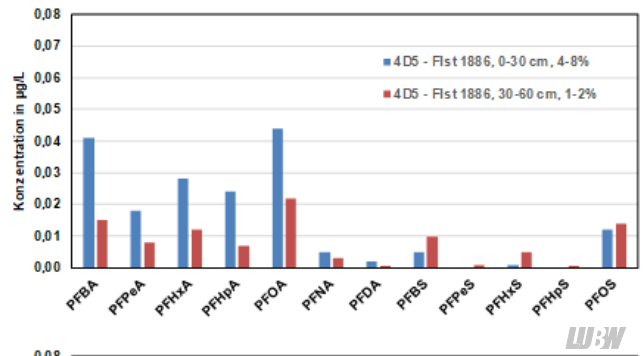
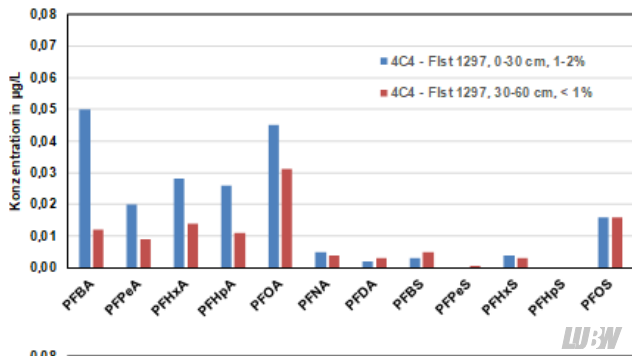
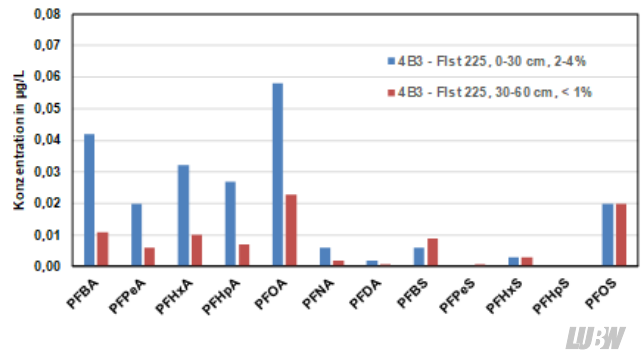
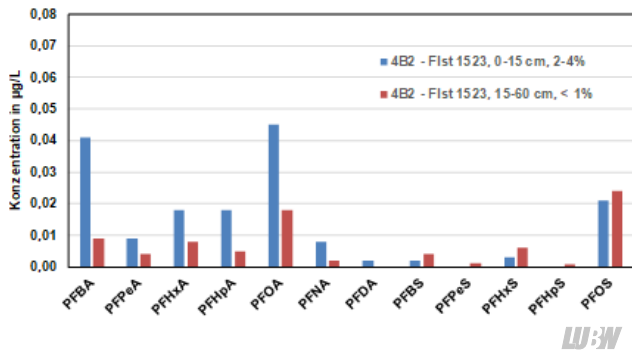


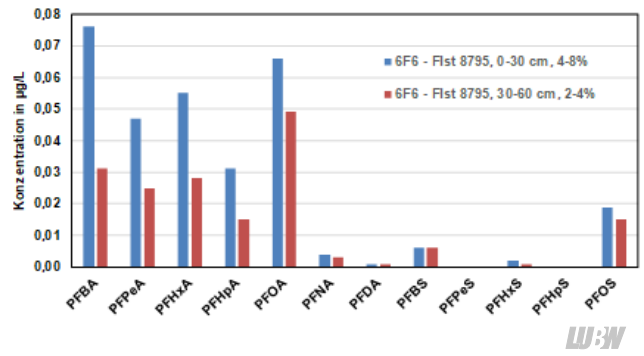
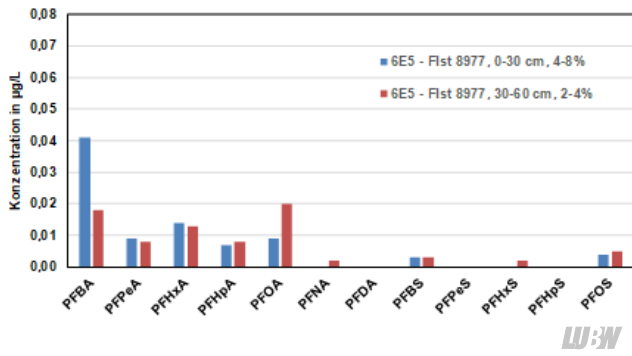
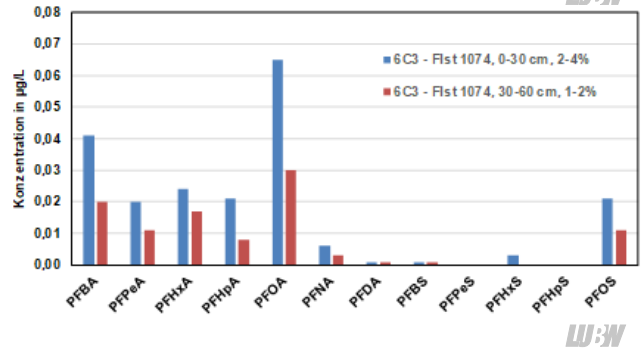
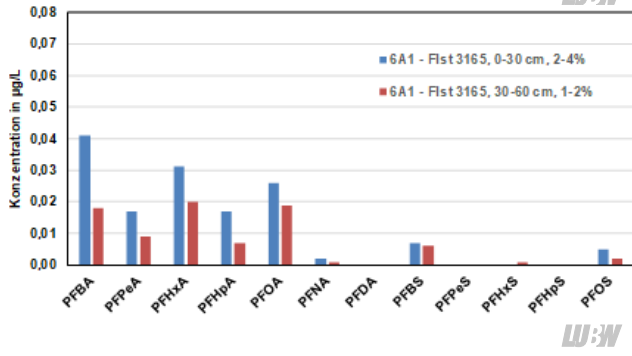
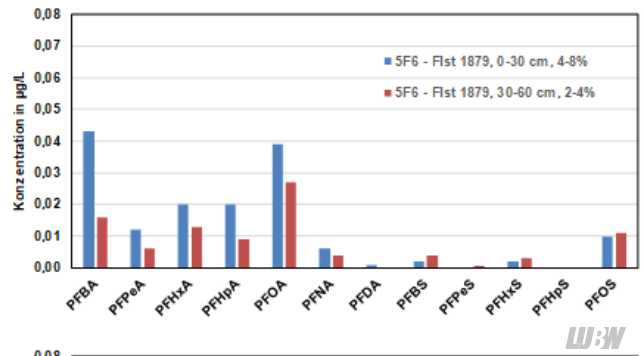
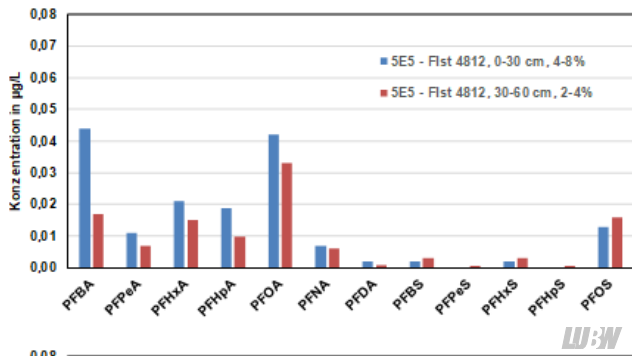
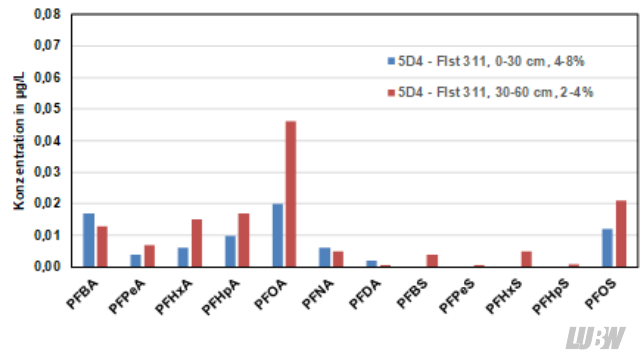
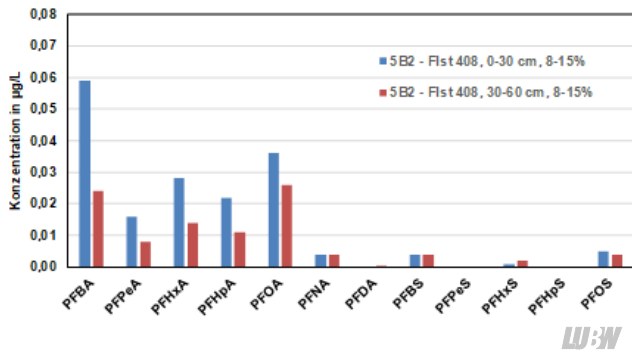
9.5 PFAS-Konzentrationen in den wässrigen 2:1-Eluaten in Anlehnung an DIN 19529 von Böden von 40 Flächen, die im Jahr 2015 im Rahmen der Untersuchungen zum Einfluss der Kompostausbringung auf die PFAS-Gehalte in Böden untersucht wurden. Die Eluate wurden aus bei 40 °C getrockneten (LT (40 °C)) Proben hergestellt.











9.6 PFAS-Konzentrationen in den wässrigen 2:1-Eluaten nach / in Anlehnung an DIN 19529 von Böden von 11 Flächen, die im Jahr 2016 im Rahmen der Untersuchungen zum Einfluss der Klärschlammausbringung auf die PFAS-Gehalte in Böden untersucht wurden. Die Eluate wurden aus feldfrischen (FF) Oberböden und bei 40 °C getrockneten (LT (40 °C)) Unterböden hergestellt.

