

ABSCHLUSSBERICHT
zum Projekt „Sorptions- und Transferverhalten von
PFAA und ausgewählter Präkursoren im Wirkungspfad
Boden-Pflanze für die Gefahrenabschätzung und –bewer-
tung von PFC-Kontaminationen“
PROSPeCT

von

Kowalczyk J.¹, Just H.¹, Breuer J.², Boeddinghaus R. S.², Bücking M.³, Gökener B.³, Lämmer R.³,
Gaßmann M.⁴, Weidemann E.⁴

¹Abteilung Sicherheit in der Nahrungskette, Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR)

²Abteilung Pflanzenproduktion und produktionsbezogener Umweltschutz, Referat Agrarökologie,
Landwirtschaftliches Technologiezentrum Augustenberg (LTZ)

³Abteilung Umwelt- und Lebensmittelanalytik, Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Ange-
wandte Oekologie, Fraunhofer IME (FHG IME)

⁴Fachgebiet Hydrologie und Stoffhaushalt, Institut für Wasser, Abfall, Umwelt, Fachbereich Bauinge-
nieur- und Umweltingenieurwesen, Universität Kassel (UK)

Förderkennzeichen: BWPFC 19002, 19004, 19005, 19006

Laufzeit: 05/19-05/22

Die Arbeiten des Programms Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung werden mit Mitteln des
Landes Baden-Württemberg gefördert

August 2022

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	3
2.	Zielsetzung und Struktur des Projektes.....	4
3.	Material und Methodik	6
	3.1. Säulenversuch AP 2.1.....	8
	3.2. Lysimeterversuch AP 2.2	9
	3.3. Gefäßversuch AP 3.1.....	10
	3.4. Feldversuch AP 3.2	11
	3.5. Einzelstoffanalytik und dTOP-Assay	11
	3.5.1. TBA-Methode.....	11
	3.5.2. dTOP Assay für feste Proben.....	12
	3.5.3. dTOP Assay für flüssige Proben.....	12
	3.5.4. Validierung	13
	3.6. MACRO-Modell und Simulations-Setup	13
	3.6.1. Modellsetup des Säulenversuchs	15
	3.6.2. Modellsetup des Lysimeterversuchs	16
4.	Ergebnisse.....	18
	4.1. Pfad Boden-Sickerwasser	18
	4.1.1. Säulen	18
	4.1.2. Freilandlysimeter	24
	4.2. Pfad Boden-Pflanze	30
	4.2.1. Gefäßversuch	30
	4.2.2. Feldversuch.....	38
	4.3. Versuchsübergreifende Betrachtungen.....	41
	4.4. Modellierung und Simulation des Verhaltens von PFAS im Pfad Boden-Sickerwasser	44
	4.4.1. PFAA-Modellierung (Säulenversuch)	44
	4.4.2. DiPAP-Modellierung (Säulenversuch).....	47
	4.4.3. DiPAP-Simulation (Lysimeterversuch).....	49
5.	Zusammenfassung	53
6.	Summary.....	55
	Literaturverzeichnis.....	57
	Abkürzungsverzeichnis	60
	Tabellenverzeichnis.....	61
	Abbildungsverzeichnis	62
	Anhang	65
	PFAS-Konzentrationen in AP 3.1.....	65
	Modellierung (PFAA-A und -B).....	65

1. Einleitung

Hintergrund des Forschungsprojektes ist der Schadensfall in Baden-Württemberg bei dem mehrere hundert Hektar landwirtschaftliche Nutzfläche durch Per- und Polyfluoralkylsubstanzen (PFAS) enthaltene Papierschlämme kontaminiert wurden (Nürnberg *et al.* 2018). Seit 2014 werden die auf den beaufschlagten Flächen angebauten Nutzpflanzen, jährlich durch ein Vorerntemonitoring auf ihre Verkehrsfähigkeit geprüft. Neben den Futter- und Lebensmittelpflanzen werden zusätzlich Boden und Wasser beprobt und regelmäßig vor allem Perfluorcarbonsäuren (PFCAs) der Kettenlänge C₄-C₈ nachgewiesen. Aktuelle wissenschaftliche Erkenntnisse zeigen, dass die detektierten PFCAs, eine Untergruppe der Perfluoralkylsäuren (PFAAs), Abbausubstanzen sogenannter Vorläufersubstanzen (Präkursoren) darstellen, welche bei industriellen Prozessen eingesetzt werden (Bizkarguena *et al.* 2016, Lee *et al.* 2014). Der Nachweis von Fluortelomerphosphaten (PAPs) als Präkursoren in den entsprechenden Bodenproben Mittelbadens bestätigte diese Vermutung.

Die seit 2014 in der Region Rastatt/Baden-Baden und Mannheim erhobenen Analysedaten in Grundwasser, Boden und verschiedenen Nutzpflanzen haben gezeigt, dass wissenschaftliche Grundlagen zum Umweltverhalten von Präkursoren fehlen, um tragfähige Konzepte für den Umgang mit PFAS-kontaminierten landwirtschaftlichen Nutzflächen (Nutzung, Sicherung, Sanierung) zu entwickeln. Die Vielfalt der PFAS-Verbindungen stellt hier eine besondere Herausforderung für die Entwicklung von Analysemethoden dar. Es wird von einer Gesamtmenge von mehr als 4.700 individuellen Verbindungen ausgegangen (OECD, 2018), die sich in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften oftmals erheblich voneinander unterscheiden. Dies hat einen entscheidenden Einfluss auf die analytische Erfassbarkeit im Hinblick auf Extrahierbarkeit, chromatografische Eigenschaften und geeignete Detektionstechniken. Hinzu kommt, dass für die Analyse vieler Präkursoren keine kommerziellen stabilisotopenmarkierten internen Standards oder Referenzverbindungen erhältlich sind. Dementsprechend ist eine umfassende valide analytische Erfassung im Hinblick auf Nachweis und Quantifizierung äußerst schwierig. Der Wissensstand zum Transfer von PFAS aus dem Boden in die Pflanze ist lückenhaft und die Bedeutung von Präkursoren in den Wirkungspfaden Boden-Wasser und Boden-Nutzpflanze kaum untersucht. Diese Kenntnisse sind jedoch notwendig, um das Risiko der Ausbreitung von PFAS im Wirkungspfad Boden-Pflanze – am Beginn der Futter- und Lebensmittelkette – folgerichtig abzuschätzen, damit sachgerechte Sanierungsmaßnahmen zur Schadensbeseitigung formuliert werden können. PROSPeCT hat sich in fünf Arbeitspaketen in einer Laufzeit von drei Jahren (2019-2022) diesen Aspekten gewidmet und in Labor- und Freilandexperimenten zu einer Erweiterung des Kenntnisstands beigetragen sowie Ableitungen für den Vollzug formuliert.

2. Zielsetzung und Struktur des Projektes

Die Ziele des Verbundprojekts PROSPeCT im Baden-Württemberg Programm „Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung“ (BWPLUS) umfassen die Erarbeitung wissenschaftlicher Grundlagen zum Verhalten von PFAAs und von, die Situation in Mittelbaden berücksichtigend, ausgewählten Präkursoren im Boden und deren Transfer in die Nutzpflanze. Auf dieser Basis wurden Handlungsempfehlungen für den praktischen Vollzug abgeleitet, die in einem Forschungsberichtsblatt aufgeführt werden. Es werden die Aufnahme von PFAAs aus dem Boden in die Wurzel und deren Verteilung in verschiedene Pflanzenkompartimente betrachtet. Die bestehenden Analysemethoden (Targetanalyse mit Extraktion unter Verwendung von Tetrabutylammonium und tert-Butylmethylether [TBA-Methode] und direct Total Oxidizable Precursor Assay [dTOP]) zur quantitativen PFAS-Bestimmung wurden an die komplexen Matrices Boden, Sickerwasser und diverse Pflanzenmaterialien angepasst und die Methodenbeschreibung für die Anwendung in der Überwachung aufbereitet. Des Weiteren wurde auf Basis der in Labor- und Feldversuchen erhobenen Daten ein Simulationsmodell erarbeitet, das angepasst auf die Belastungssituation in Baden-Württemberg das Umweltverhalten von PFAAs und Präkursoren im Wirkungspfad Boden-Sickerwasser abbildet. Hierfür wurde das Simulationsmodell MACRO verwendet, das ursprünglich für die Abbildung des Verhaltens von Pestiziden im Sickerwasser entwickelt wurde. PROSPeCT war aus fünf Arbeitspaketen (AP) aufgebaut (Abbildung 1).

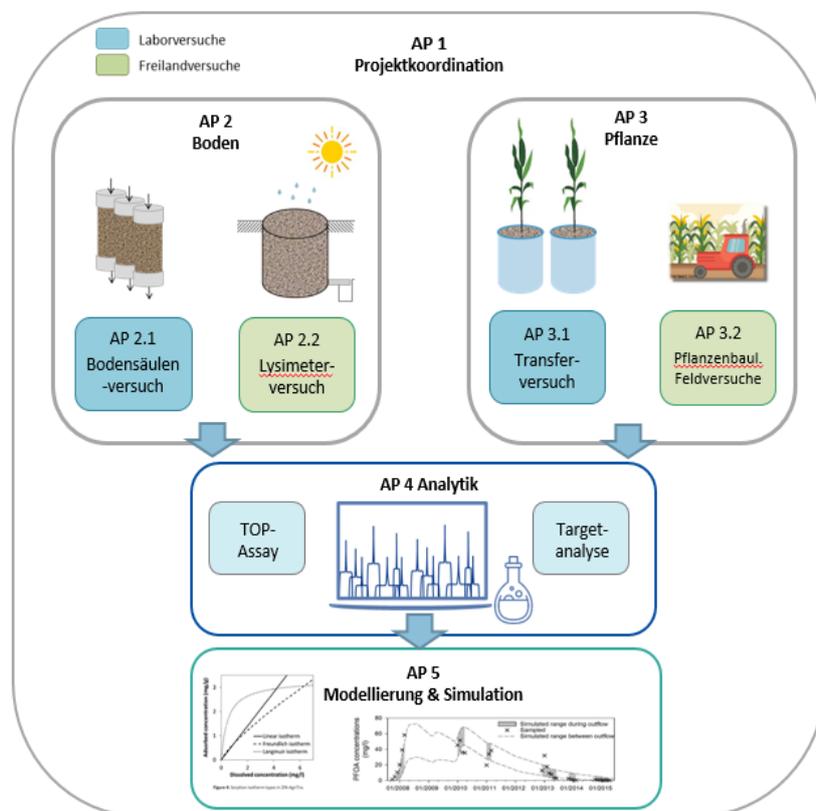


Abbildung 1: Projektstruktur

AP 1 war für die Organisation und die Projektleitung zuständig. Die Experimente in PROSPeCT umfassten in den APs 2 und 3 jeweils einen Labor- und einen Freilandversuch unter kontrollierten bzw. Freilandbedingungen. In AP 2 zu PFAS im Pfad Boden-Sickerwasser werden Sorptions- und Transportverhalten von PFAAs und den als Einzelsubstanzen applizierten Präkursoren einschließlich ihrer Transformation untersucht. Zu diesem Zwecke wurden ein kontrollierter Laborversuch mit Elutionssäulen

(AP 2.1) durch die Universität Kassel und analog dazu ein umweltnaher Versuchsaufbau mit Freilandlysimetern durch das FH-IME Schmallingenberg (AP 2.2) durchgeführt. In AP 3 zum PFAS-Verhalten im Pfad Boden-Nutzpflanze wurde der Transport von PFAAs und als Einzelsubstanzen applizierte Präkursoren aus dem Boden in die verschiedenen Kompartimente der Nutzpflanze untersucht. Zu diesem Zwecke wurde ein kontrollierter Laborversuch mit Mitscherlich-Gefäßen (AP 3.1) und ein pflanzenbaulicher Feldversuch (AP 3.2) auf PFAS-belasteten landwirtschaftlichen Nutzflächen in Baden-Württemberg durchgeführt. Aus dem Gefäßversuch wurden Transferfaktoren abgeleitet, die zur Quantifizierung des Präkursorenabbaus und der Aufnahme in die Pflanze wertvolle Informationen für den Vollzug liefern. Durch die zeitgleiche Erhebung von Boden- und Wetterdaten und die Verwendung von zwei verschiedenen Böden (lehmig und sandig) wurden sowohl in AP 2 als auch in AP 3 Rückschlüsse auf den Einfluss abiotischer Umweltfaktoren auf das Substanzverhalten gezogen. Die aus den APs 2 und 3 generierten Proben wurden im Rahmen des AP 4 analysiert. Die Bestimmung der einzelnen PFAS-Gehalte sowie die Anwendung des dTOP-Assays liefern die grundlegenden Daten für die Auswertung des Gesamtprojekts und stellen gemeinsam mit Boden- und Wetterdaten die Grundlage für die Modellierung und Simulation von Elutions-, Sorptions- und Transferprozessen in AP 5 dar. In dem Modell MACRO wurden die erhobenen Analytikdaten zur Kalibrierung und Optimierung des Transports von PFAS und ihren Präkursoren sowie deren Transformation verwendet. Anhand der Säulenexperimente wurden das Elutions- und Abbauverhalten der applizierten PFAS mit Hilfe von Parametern beschrieben und für die Simulation der Lysimeterdaten genutzt. Durch den Test verschiedener Prozessabbildungen erfolgt so die Simulation des Elutionsverhaltens im Freilandlysimeter.

3. Material und Methodik

In den Labor- und Feldversuchen von PROSPeCT wurde das PFAS-Verhalten unter kontrollierten Bedingungen dem Verhalten unter natürlichen Bedingungen gegenübergestellt. Für die Experimente an Säulen, Lysimetern und Gefäßen wurden verschiedene PFAS auf zwei unterschiedliche Bodentypen (sandigem Lehm und sandigem Schluff) dotiert. Acht verschiedene Varianten umfassen zwei Kontrollvarianten (A und B), zwei Varianten mit PFAA-Dotierungen (PFAA-A und PFAA-B), zwei Varianten mit 6:2 und 8:2 Fluortelomerphosphatdiester (diPAP) Dotierungen sowie zwei Varianten mit kontaminierten Feldböden aus dem Schadensfall in Rastatt (Hügelsheim und Steinbach).

Tabelle 1 zeigt eine Übersicht zu Versuchsböden und applizierten Substanzen. Die Säulen und Lysimeter wurden zuunterst mit PFAS-freiem Boden befüllt und anschließend mit unterschiedlichen Oberböden (lehmigen Sand bzw. sandigem Lehm) bedeckt. Bei den verwendeten RefeSol-Böden handelte es sich um vom Umweltbundesamt anerkannte Standardböden für Bodenuntersuchungen nach Bundesbodenschutzgesetz (Fraunhofer IME). In den Gefäßversuchen wurde ausschließlich ein (Ober-)Boden verwendet. PFAS-freie Böden aus Augustenberg (Baden-Württemberg, 49°0'N, 8°29'O) und Forchheim (Baden-Württemberg, 48°57'N, 8°20'O) wurden als Oberböden in den Varianten Kontrolle A und B sowie für die Dotierungen mit zehn verschiedenen PFAAs (PFAA-A und PFAA-B) verwendet. Die PFAAs, bestehend aus PFCAs der Kettenlängen C₄ bis C₁₀ (Perfluorbutan- (PFBA), -pentan- (PFPeA), -hexan- (PFHxA), -heptan- (PFHpA), -oktan- (PFOA), -nonan- (PFNA) und -decansäure (PFDA)) sowie den perfluorierten Sulfonsäuren (PFSAs) Perfluorbutan-, -hexan- und -oktansulfonsäure (PFBS, PFHxS und PFOS) wurden mit dem jeweiligen Oberboden vermischt und in die Säulen (1 mg je PFAA/kg Boden) gefüllt. Die Gefäße wurden mit einer PFAA-Dotierlösung gegossen (0,5 mg/kg). In den Lysimeterversuchen wurde keine PFAA-Variante durchgeführt. In den Versuchen mit den Präkursoren 6:2 diPAP und 8:2 diPAP wurden Säulen und Lysimeter (2 mg/kg) mit dotiertem Boden befüllt bzw. die Gefäße mit diPAP-Lösung gegossen (1 mg/kg). Beide diPAP-Substanzen (6:2 diPAP und 8:2 diPAP) wurden im Auftrag des Fraunhofer IME durch die Arbeitsgruppe von Prof. Dr. P. Schreiner (Justus-Liebig-Universität Gießen) synthetisiert.

Tabelle 1: Übersicht zu den Varianten und verwendeten Böden für Oberboden (OB) und Unterboden (UB)

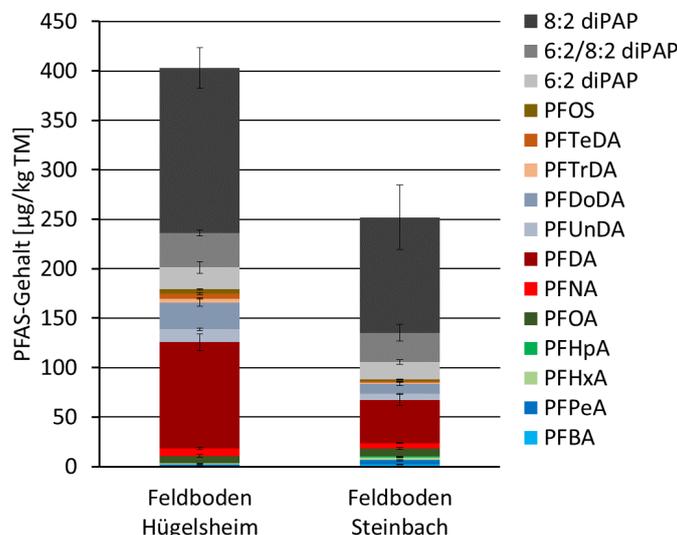
Variante	Säulenversuch		Lysimeterversuch		Gefäßversuch	PFAS im OB
	OB	UB	OB	UB		
Kontrolle A	Forchheim ¹	Forchheim ¹	Forchheim ¹	RefeSol 01-A ³	Forchheim ¹	
Kontrolle B	Augustenberg ²	Forchheim ¹	Augustenberg ²	RefeSol 01-A ³	Augustenberg ²	
PFAA-A	Forchheim ¹	Forchheim ¹	-	-	Forchheim ¹	PFCAs C4-C10, PFBS, PFHxS, PFOS
PFAA-B	Augustenberg ²	Forchheim ¹	-	-	Augustenberg ²	PFCAs C4-C10, PFBS, PFHxS, PFOS
6:2 diPAP	RefeSol 01-A ¹	Forchheim ¹	RefeSol 01-A ¹	RefeSol 01-A ³	RefeSol 01-A ¹	6:2 diPAP
8:2 diPAP	RefeSol 01-A ¹	Forchheim ¹	RefeSol 01-A ¹	RefeSol 01-A ³	RefeSol 01-A ¹	8:2 diPAP
Feld A	Hügelsheim ¹	Forchheim ¹	Hügelsheim ¹	RefeSol 01-A ³	Hügelsheim ¹	PFAAs + Präkursoren
Feld B	Steinbach ²	Forchheim ¹	Steinbach ²	RefeSol 01-A ³	Steinbach ²	PFAAs + Präkursoren

¹ lehmiger Sand

² lehmiger Schluff

³ schwach toniger Sand

In den Varianten mit kontaminierten Feldböden wurden die Säulen, Lysimeter und Gefäße mit Böden aus Steinbach (Baden-Württemberg, 48°43'N, 8°8'O) und Hügelsheim (Baden-Württemberg, 48°47'N, 8°6'O) befüllt, welche langjährig dem Eintrag von Papierchemikalien unterlagen. Zu Beginn der Versuche wurden zunächst beide Böden per TBA-Methode auf ihre PFAS-Gehalte hin untersucht. Sie wiesen ein breites Substanzspektrum auf, das PFCAs der Kettenlängen C₄-C₁₄, PFOS sowie diPAPs umfasst, wobei die PFAS-Konzentration im Feldboden aus Hügelsheim mit 405 µg/kg TM die im Steinbacher Boden mit 250 µg/kg übersteigt (Abbildung 2).



DiPAPs (6:2 diPAP, 6:2/8:2 diPAP und 8:2 diPAP) dominierten im Hügelsheimer Feldboden mit etwa 55% und im Steinbacher Feldboden mit etwa 65% die Gesamtbelastung des PFAS-Spektrums. Daneben konnten einige langkettige PFCAs (C₉ bis C₁₂) in höheren Gehalten quantifiziert werden, wobei Perfluordecansäure (PFDA) den jeweils höchsten Anteil in den Böden darstellte (Hügelsheim: 107 µg/kg TM, Steinbach: 43,4 µg/kg TM). Kürzerkettige (C₄ bis C₈) und längerkettige (C₁₃ und C₁₄) PFCAs wurden in geringeren Gehalten detektiert (je < 10 µg/kg TM).

In Tabelle 2 sind die Bodeneigenschaften der Versuchsböden aufgeführt. Dabei wurden zwischen den Varianten jeweils ein lehmiger Schluff und ein sandiger Lehm als Oberboden verwendet, um zwischen den Böden und den Applikationen vergleichen zu können.

Tabelle 2: Übersicht zu den Bodeneigenschaften

Boden	∑PFAS-Gehalt (µg/kg)	Bodenart	pH	Corg (% i. TM)	Ton (% <2 µm)	Schluff (% 2-63 µm)	Sand (% 0,06-2 mm)
Forchheim	0	IS	5,4	1,4	7.7	16.5	75.8
Augustenberg	0	IU	7,0	1,1	19.5	45.4	35.1
Hügelsheim	405	IS	6,7	1,5	5.8	11.2	83.0
Steinbach	250	IU	6,2	2,0	20.1	62.7	17.2
RefeSol 01-A (0-30 cm)	0	IS	5,1	0,9	4,9	27,1	68,0
RefeSol 01-A (30-60 cm)	0	St	4,9	0,2	5,5	4,5	90,0

Für die Erstellung von Stoffflussbilanzen mussten die Stoffkonzentrationen der diPAPs und PFCA-Transformationsprodukte in deren Massen umgerechnet werden. Der Abbau von einem diPAP Molekül

in zwei PFCA-Moleküle erfolgte, wie durch Lee et al. (2010) beschrieben. Die aus der initialen Stoffmenge der diPAP (ndiPAP) gebildete Stoffmenge an PFCAs (nPFCAs) wird durch zwei geteilt. Die sich daraus ergebende PFCA-Stoffmenge (\tilde{n}_{PFCA}) entspricht derjenigen Stoffmenge, die mit der im Boden gefundenen diPAP und der der Transformationsprodukte addierbar ist (Gleichung 1):

$$(1) \quad \tilde{n}_{\text{PFCA}} = \frac{n_{\text{PFCA}}(n_{\text{diPAP}})}{2}$$

Gemäß Gleichung 1 ergibt sich die Wiederfindung aus der Summe von \tilde{n}_{PFCA} der gefundenen Transformationsprodukte addiert mit n_{diPAP} , geteilt durch die anfängliche Stoffmenge des diPAP.

3.1. Säulenversuch AP 2.1

Für die Säulenversuche (AP 2.1) wurden 24 Polypropylensäulen mit einer Höhe von 50 cm und einem Durchmesser von 4,5 cm mit Versuchsboden befüllt. Die Unterseite der Säulen wurde mit einem Fließgennetz ausgestattet, um ein Abrutschen des Bodens zu verhindern. Für jede Variante wurden drei Wiederholungen angelegt. Die Säulen wurden mit Unterboden bis zur Hälfte (25 cm) und anschließend mit einer Schicht Oberboden (ebenfalls 25 cm) befüllt. Der Boden wurde auf eine Korngröße von < 2 mm gesiebt und auf eine Dichte von $1,5 \text{ g/cm}^3$ komprimiert. In den PFAA-Varianten wurde eine Methanolösung mit einer Konzentration von 100 mg PFAA/L ($623 \text{ } \mu\text{g/Säule}$) und NaCl als nicht retardierender Tracer zur Überwachung der Retardation im Boden auf den Boden aufgegeben. Für die diPAP-Varianten wurden die Substanzen in den Boden gemischt und als Oberboden eingefüllt ($1.160,2 \text{ } \mu\text{g/Säule}$). Die Säulen wurden mit Uhrgläsern abgedeckt, um Evaporation des Gießwassers zu vermeiden. Die Bewässerung mit 35 mL/Woche entspricht der jährlichen durchschnittlichen Niederschlagsrate in Südwestdeutschland (Statistika, 2021) und wurde mittels einer Eppendorf Pipette 3-5mal über die Woche verteilt aufgegeben. Das Sickerwasser wurde über einen Trichter (Polyethylen) in Elutionsflaschen mit einem Volumen von 100 mL aufgefangen und zweiwöchentlich gewechselt. Aufgrund von deutlichen Trübungen des aufgefangenen Sickerwassers wurde es vor der Analyse durch einen RC-Filter ($0,45 \text{ } \mu\text{m}$ Porengröße) filtriert. Das aufgefangene Eluat wurde bei $< -18 \text{ } ^\circ\text{C}$ eingefroren und alle zwei Monate zur Analyse an das Fraunhofer IME versandt.



Abbildung 2: Aufbau des Bodensäulenversuchs AP 2.1

Zwei Säulen der Variante Feldboden B (Steinbach) wurden teilweise aus dem Versuch ausgeschlossen, da sich dort Verschlammungen bildeten, die zu Wasseransammlungen auf den Oberböden führten und den Bewässerungsvorgang zeitweise behinderten. Dieser Ausschluss erfolgte von Woche 85 bis 99. Nach dieser Woche wurden die Mittelwerte und Standardabweichung anhand einer Beobachtung oder zweier Beobachtungen berechnet, je nach Anzahl der ausgeschlossenen Beobachtungen.

Am Ende der Studie (105 Wochen) wurden die Bodensäulen in einem Gefrierschrank bei -23 °C gelagert. Anschließend wurde jede Säule mit einem Multifunktionswerkzeug, das mit einem Segmentsägeblatt ausgestattet war, in vier Stücke mit einer Ziellänge von 12,5 cm geschnitten. Die Stücke wurden dann separat in Laborschalen aus Polypropylen (PP) aufgetaut und der Boden wurde mit Probenahmeöffeln (PP) herausgelöst. Die Bodenschalen wurden in einen Trockenschrank gestellt und bei 40 °C mit einem angestrebten Feuchtigkeitsgehalt von etwa 5% getrocknet. Es wurden insgesamt 72 Bodenproben hergestellt. Die Proben wurden dann innerhalb einer Variante und Bodentiefe gepoolt, z.B. wurden alle oberen 12,5 cm von Kontrolle A gepoolt und als Bodenschicht 1 bezeichnet, dies ergab 24 Bodenproben. Vor der Analyse wurden die zusammengefassten Proben in einer Küchenmaschine homogenisiert. Zwischen den Schritten, bei denen Massenverluste auftreten könnten, wurden die Proben mit einer Genauigkeit von 1 g gewogen, um den Massenverlust von Boden oder Wasser zu überwachen. Um Kontaminationen zwischen Varianten und Proben zu minimieren, wurden die Oberflächen vor der Verwendung der Materialien mit Ethanol gereinigt.

3.2. Lysimeterversuch AP 2.2

Am Standort Schmallenberg wurde in insgesamt zehn Freilandlysimeter mit den Abmaßen 100 cm x 100 cm x 80 cm (Länge x Breite x Tiefe) zunächst eine Kiesschicht (5 cm) zum besseren Abfluss des Sickerwassers eingefüllt (Abbildung 3 und Abbildung 4). Anschließend wurden 600 kg RefeSol 01-A als Unterboden eingefüllt und auf eine Höhe von 35 cm verdichtet. Die Schichten mit Oberböden waren jeweils 30 cm hoch und entsprachen ca. 337,5 kg je Lysimeter. Für die diPAP-Varianten wurden 500 g des RefeSol 01-A Oberbodens in doppelter Wiederholung auf $< 2\text{ mm}$ gesiebt und mit diPAPs dotiert. Diese vordotierten Mixturen wurden dann mittels Betonmischer in den restlichen Oberboden eingemischt, in die Lysimeter geschüttet und komprimiert. Die endgültigen diPAP-Gehalte im Lysimeter betrugen 2 mg/kg Boden. Der Oberboden der Steinbach- und Hügelsheim-Varianten wurde ebenfalls in Lysimeter gefüllt und leicht komprimiert. Alle Lysimeter wurden zum Schutz vor Erosion mit einer Grasmischung bepflanzt.

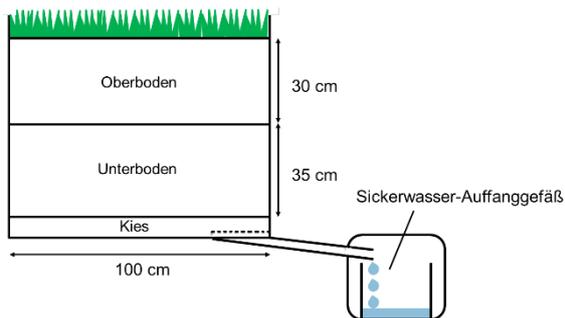


Abbildung 3: Aufbau eines Lysimeters



Abbildung 4: Befüllung der Lysimeter in AP 2.2

Der Lysimeterversuch begann am 26.04.2019. In variablem Rhythmus wurden Sickerwasserproben genommen. Während niederschlagsreicher Wetterperioden erfolgte die Probenahme mit kurzen Beprobungsintervallen (zweimal wöchentlich). In niederschlagsarmen Perioden wurden die Intervalle entsprechend verlängert (einmal monatlich). In Monaten ohne Sickerwasserbildung (Sommer) wurden keine Proben genommen. Die Wetterdaten (Niederschlag, Temperaturen, Windgeschwindigkeit) wurden auf dem Gelände des Fraunhofer IME aufgezeichnet. Einmal jährlich wurde der Grasbewuchs auf den Lysimetern gemäht und auf den PFAS-Gehalt untersucht. Nach Versuchsende wurden die Lysimeterböden

in je fünf Tiefen (je 12 cm hoch) beprobt. Dies erfolgte mithilfe eines Bohrstockes in dreifacher Ausführung der Bodenstiche pro Lysimeter. Die drei Bodenproben eines Lysimeters der gleichen Tiefe wurden anschließend vereinigt und auf PFAS untersucht.

3.3. Gefäßversuch AP 3.1

Die Gefäßversuche (AP 3.1) fanden in den Gewächshäusern des Landesbetrieb Landwirtschaft Hessen in Kassel Harleshausen statt (Abbildung 5). Es wurden 14,5 kg Versuchsboden in vier Mitscherlich-Gefäße (Volumen 15 L) je Variante gefüllt und vier Maispflanzen der Sorte DEKALB DKC 3941 (FAO Klasse 260) bis zum Vierblattstadium in den Töpfen herangezogen. Anschließend wurden die Maispflanzen auf zwei Pflanzen pro Gefäß vereinzelt und die Dotierlösungen auf den Boden aufgegeben. Die Dotierlösungen wurden mit jeweils 100 mg Substanz je Liter hergestellt und, angepasst an das exakte Bodenvolumen im Gefäß, aufgegeben. Hierfür wurden die Substanzen mit Ethanol gelöst, mit demineralisiertem Wasser aufgefüllt und 2 min von Hand geschüttelt. Die Substanz 8:2 diPAP konnte mit Ethanol nicht vollständig gelöst werden und es kam zu einer Hautbildung im Gefäß. Diese Haut wurde kurz vor dem Dotieren mit Isopropanol gelöst. Ein Tag nach der Dotierung wurden die Pflanzen mit 1,5 g des Kombinationsdünger Nitrophoska® (EuroChem Agro GmbH, Schweiz) gedüngt. Während der Wachstumsperiode unter natürlichen Licht- und Temperaturbedingungen wurden die Maispflanzen regelmäßig gewässert, um optimale Wachstumsbedingungen zu ermöglichen. Um natürliche Aufwuchsbedingungen zu gewährleisten, wurde das Dach des Gewächshauses ausschließlich während Niederschlagsereignissen geschlossen. Die komplette Anlage ist mit einem Netz geschützt, um Tiere (z.B. Vögel) fernzuhalten. Nach 118 Tagen wurden die Pflanzen händisch geerntet und in ihre Pflanzenkompartimente Stängel, Blatt, Lieschblatt, Spindel und Korn getrennt, die Trockenmasse bestimmt und gewogen. In den Pflanztöpfen wurde 10 Tage nach der Ernte mit einem Bohrstock zwei Bodenproben je Gefäß entnommen und auf PFAS analysiert. Die Wurzelballen wurden von der Erde befreit und gewaschen. Feinwurzeln wurden mit Sieben aufgefangen. Es erfolgten 10-15 Waschstufen bis zur optischen Reinheit des Waschwassers und die anschließende Spülung mit demineralisiertem Wasser, um gegebenenfalls anhaftende Partikel abzuspielen. Nach einer Trocknung bei 65 °C wurden die Wurzeln auf PFAS analysiert.



Abbildung 5: Gefäßversuch AP 3.1

Um die Wiederfindungsraten ($\text{recovery rate} = \text{RR}_{\text{total}}$) der Substanzen im System Gefäß zu Versuchsende zu berechnen, wurden die Stoffmengen je Gefäß zu Versuchsende und Versuchsbeginn ins Verhältnis

gesetzt. Für die PFAA-Varianten wurden die zu Versuchsende detektierten PFAA-Mengen ins Verhältnis zu den applizierten Mengen je Gefäß gesetzt (Gleichung 2). Für die diPAP-Varianten wurden die Abbauprodukte und die verbliebenen Präkursoren zu Versuchsende ins Verhältnis zu den applizierten diPAP-Mengen je Gefäß gesetzt (Gleichung 3). Es wurde ein Stöchiometriefaktor (SF) von 2 einberechnet, da sich ein Molekül diPAP zu zwei Molekülen PFAAs abbauen kann (Lee et al. 2014). Aus den berechneten Wiederfindungsraten lassen sich die Konzentrationsraten der applizierten Substanzen im Boden (concentration rate = CR) und die Transferraten in die Pflanze (transfer rate = TR) für die einzelnen Matrices Boden und Pflanze bzw. Pflanzenkompartimente ableiten (Just *et al.* 2022).

$$(2) \quad RR_{PFAA}(\%) = \frac{PFAA_{soil} + PFAA_{plant}}{PFAA_{appl.}} \cdot 100$$

$$(3) \quad RR_{diPAP}(\%) = \frac{n(\sum PFAA)_{soil} + SF \cdot n(Prec)_{soil} + n(\sum PFAA)_{plant} + SF \cdot n(Prec)_{plant}}{SF \cdot n(Prec)_{appl.}} \cdot 100$$

3.4. Feldversuch AP 3.2

In dem zweijährigen Feldversuch (AP 3.2) wurden unter Freilandbedingungen Daten zum Transfer von PFAS im Boden in Mais erhoben.

Hierfür wurde 2019 und 2020 Mais der Sorte DKC 3941 auf den PFAS-Versuchsflächen des LTZ in Hügelsheim und Steinbach im Landkreis Rastatt angebaut. Die Ernte der Ganzpflanzen und deren Aufteilung in einzelne Pflanzenkompartimente (Stängel, Blätter, Lieschblätter, Spindeln und Körner) erfolgte von Hand. Im Jahr 2019 erfolgte die Ernte in KW 37/38. Im darauffolgendem Jahr 2020 verzögerte sich die Abreife erheblich und die Ernte erfolgte entsprechend später in KW 43/44. Die Pflanzenproben wurden bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, vermahlen (< 1 mm) und eine repräsentative Stichprobe zur PFAS-Analyse dem AP 4 übermittelt. Im zweiten Versuchsjahr erfolgte zudem die Bestimmung der Frischmasse sowie der Trockensubstanz der einzelnen Pflanzenkompartimente.

Innerhalb der Ernteparzellen erfolgte 2019 und 2020 eine Bodenprobennahme mittels Bohrstöcken in den Tiefenstufen 0–30 cm und 30–60 cm. Die Beprobung wurde sowohl pflanzennah als auch pflanzenfern durchgeführt. Pro Parzelle wurde jeweils eine Mischprobe aus mehreren Einstichen pro Probenahmeort (Pflanzennähe) und Tiefenstufe hergestellt. Für die PFAS-Analyse wurden die Bodenproben gesiebt (< 2 mm), Wurzeln und Steine entfernt und an der Luft getrocknet. Die Proben wurden anschließend an das Fraunhofer Institut IME nach Schmallenberg zur Analyse versandt.

3.5. Einzelstoffanalytik und dTOP-Assay

In PROSPeCT basierte die Probenanalyse sowohl auf der TBA-Methode zur Quantifizierung einzelner PFAS als auch auf dem dTOP Assay, eine Summenparametermethode zur Abschätzung der Gesamtmenge an PFAS in den untersuchten Versuchsmatrices (Boden, Wasser und Pflanze). Die Kombination beider Analysemethoden war notwendig, um aus der Gesamtmenge aller vorhandenen PFAS die infolge des Präkursorenabbaus entstehende Gesamtmenge an PFAAs bestimmen zu können.

3.5.1. TBA-Methode

Zur Durchführung der TBA-Methode wurden 1 mL Wasserprobe, 0,5 g homogenisierte Pflanzenprobe bzw. 1 g Bodenmaterial in ein 15 mL-Röhrchen (Polypropylen, PP) gegeben. Die Homogenisierung der Pflanzenproben erfolgte durch Trocknen der Probe bis zur Gewichtskonstanz in einem Trockenofen (drei Tage bei 40 °C) und anschließender Behandlung in einem herkömmlichen Küchenmixer. Insgesamt 100 µL einer Mischung aus isotopenmarkierten PFAS-Standards (je 100 µg/L) wurden als interne Standards zugegeben. Nach der anschließenden Zugabe von 2 mL einer 0,25 M Natriumhydrogencarbonat/Natriumcarbonat-Pufferlösung (im Folgenden als Carbonatpuffer bezeichnet), 1 mL einer 0,5 M

TBA-Lösung (pH 10) und 5 mL *tert*-Butylmethylether (MTBE) wurde das Röhrchen verschlossen und 10 min lang auf einem Schüttler (Vortex, 2.000 U/min) geschüttelt. Nach der Behandlung der Proben im Ultraschallbad (10 min, Raumtemperatur) und 10 min Schütteln (Vortex, 2.000 rpm) wurden die Proben zentrifugiert (4.700 rpm, 5 min). Der organische Überstand wurde abgenommen und in ein neues 15-mL-PP-Röhrchen pipettiert. Der Überstand wurde unter Stickstoffstrom bei 40 °C bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand anschließend in 1 mL Methanol (MeOH) aufgenommen. Nach Schütteln (10 min, Vortex, 2.000 rpm) und Behandlung im Ultraschallbad (5 min, Raumtemperatur) wurde die methanolische Lösung in ein PP-Autosamplervial überführt und mittels Flüssigchromatographie gekoppelt mit hochauflösender Massenspektrometrie (LC-HRMS) gemessen.

3.5.2.dTOP Assay für feste Proben

Zur Durchführung des dTOP Assays wurden etwa 100 mg der Probe in ein 250-mL-Polypropylenfläschchen eingewogen und 100 µL einer Mischung isopenmarkierter PFAS-Standards in Methanol (nur PFCAs und PFSAs, jeweils 100 µg/L) als interner Standard hinzugefügt. Nach dem Verdampfen des Methanols im Stickstoffstrom (40 °C) wurden 100 mL alkalische Kaliumpersulfatlösung (125 mM K₂S₂O₈; 500 mM NaOH) zugegeben und die Flasche verschlossen. Nach manuellem Schütteln für 30 s wurden die Proben 7 h im Trockenofen bei 85 °C oxidiert. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde der pH-Wert durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure (HCl) auf pH 6 ± 0,5 eingestellt und mit einem pH-Meter überprüft.

Die anschließende Festphasenextraktion (SPE) wurde mit SPE-Kartuschen (Oasis[®] WAX, 3 cm³, 60 mg, Waters) durchgeführt. Die Kartuschen wurden zunächst mit 5 mL 0,1%iger Ammoniaklösung in MeOH und anschließend mit 5 mL MeOH gewaschen. Nachdem die Kartusche zweimal mit jeweils 5 mL Wasser equilibriert wurde, wurde die Probe aufgetragen (ein Tropfen pro Sekunde, Normaldruck). Nachdem die Probe vollständig durchgelaufen war, wurde die Kartusche zweimal mit 5 mL Wasser gespült, bevor sie durch Anlegen eines Vakuums (15 mbar) für 5 min getrocknet wurde. Gewaschen wurde mit je 5 mL MeOH und 0,1%iger NH₃-Lösung in MeOH.

Die vereinigten Eluate wurden dann im Stickstoffstrom bei 40 °C zur Trockene eingedampft und in 1 mL MeOH aufgenommen. Nach 10-minütigem Schütteln (Vortex, 2000 rpm) und Behandlung im Ultraschallbad (5 min, Raumtemperatur) wurde die Lösung in ein PP-LC-Messvial überführt und mittels LC-HRMS gemessen.

3.5.3.dTOP Assay für flüssige Proben

Zur Durchführung des dTOP Assays wurden 100 µL einer Mischung isopenmarkierter PFAS-Standards in Methanol (nur PFCAs und PFSAs, jeweils 100 µg/L) in ein 15-mL-PP-Röhrchen pipettiert. Die methanolische Lösung wurde unter Stickstoffzufuhr (40 °C) bis zur Trockene eingedampft. Dann wurde 1 mL Sickerwasserprobe zupipettiert und 1 mL alkalische Kaliumpersulfatlösung (125 mM K₂S₂O₈; 500 mM NaOH) hinzugefügt. Nach dem Verschließen des Röhrchens wurde die Probe manuell geschüttelt (30 s) und im Trockenschrank bei 85 °C für 7 h oxidiert. Nach dem Abkühlen wurden 3 mL 0,25 M Carbonatpuffer, 1 mL 0,5 M TBA-Lösung (pH 10) und 5 mL MTBE zugegeben und die Probe geschüttelt (Vortex, 2.000 rpm). Nach einer Behandlung der Proben im Ultraschallbad (10 min) und einem weiteren Schüttelschritt (10 min, Vortex, 2000 rpm) wurden die Proben zentrifugiert (4700 rpm, 5 min). Der organische Überstand wurde in ein neues 15-mL-PP-Röhrchen überführt. Der Überstand wurde im Stickstoffstrom (40 °C) bis zur Trockene eingedampft und der Rückstand in 1 mL MeOH aufgenommen. Nach dem Rühren (10 min, Vortex, 2000 U/min) und der Behandlung im Ultraschallbad (5 min) wurde die methanolische Lösung in ein PP-LC-Messvial überführt und mittels LC-HRMS gemessen.

3.5.4. Validierung

Für die Ermittlung der PFAS-Gehalte in allen zu untersuchenden Proben wurden zunächst sowohl TBA-Methoden als auch Summenparameterbestimmungen für die verschiedenen Matrices (Boden, Sickerwasser und pflanzliche Kompartimente) validiert. Die Validierung erfolgte in Anlehnung an die SANCO-Richtlinie 3029/99 (European Commission 2000), die im Bereich von Zulassungsstudien von Pflanzenschutzmitteln angewendet wird. Die Methoden wurden entsprechend der SANCO-Richtlinie als valide angenommen, wenn die Wiederfindung an der Bestimmungsgrenze (*limit of quantification*, LOQ) und 10xLOQ zwischen 70% und 120% beträgt und die Standardabweichung dreier Proben bei weniger als 20% liegt. Dies konnte sowohl für die TBA-Methode als auch für die Summenparameterbestimmungen (dTOP Assay) erreicht werden. Für die TBA-Methode lag der LOQ bei 0,5 µg/L Sickerwasser bzw. 0,5 µg/kg Matrix, ebenso lag der LOQ für das dTOP Assay nach der Oxidation für alle untersuchten nicht-oxidierbaren PFAS bei 0,5 µg/L Sickerwasser bzw. 5 µg/kg Feststoffmatrix.

3.6. MACRO-Modell und Simulations-Setup

Im Nachfolgenden werden kurz die dem Modell MACRO 5.2 (Larsbo, 2020) zugrunde liegenden Gleichungen erläutert. MACRO ist ein 1-dimensionales numerisches Modell, welches Wasser- und Substanztransporte sowie Substanztransformationen im Boden simulieren kann. MACRO wurde in der Vergangenheit besonders im Verfahren für die Registrierung von Pestiziden in der E.U. eingesetzt. Abgesehen von diesem Einsatzzweck wurde MACRO auch für Simulationsstudien mit anderen Substanzen verwendet, wie beispielsweise Pharmazeutika (Spill et al., 2022) und PFAS (Gassmann et al., 2021). Die Wasserbilanz wird in MACRO im Wesentlichen durch Niederschlag (Eingangsdaten), die Evapotranspiration, welche aus eingegebenen meteorologischen Daten berechnet wird, und die Sickerwasserbewegung gelöst. Für die Berechnung des Sickerwasserflusses ist der Boden in zwei hydraulische Bereiche unterteilt, Mikroporen und Makroporen. Der Wasserfluss wird mit der Richards-Gleichung (Mikroporen) und einer Schwerkraftgetriebenen-Gleichung (Makroporen) berechnet. Der Fluss der gelösten Stoffe wird durch eine Konvektions-Dispersions-Gleichung (Mikroporen) und eine Konvektions-Gleichung (Makroporen) beschrieben. Die Konvektions-Dispersions-Gleichung vereint die Berechnung des Stoffflusses sowohl in Mikro- als auch in Makroporen.

Die adsorbierte Konzentration des gelösten Stoffes im Gleichgewicht s wird mit Hilfe der Freundlich-Isotherme (Gleichung (4)) berechnet, die den Sorptionskoeffizienten K_D (l/kg) und den Freundlich-Exponenten n enthält. Ein Freundlich-Exponent $n = 1$ würde einer linearen Ad- und Desorption entsprechen. Beide Parameter können in MACRO für verschiedene Bodenhorizonte variiert werden.

$$(4) \quad s = K_D \cdot c^n$$

Die Mobilität des Stoffes kann zudem noch durch den Anionenausschluss erhöht werden, d.h. dass Substanzen in anionischer Form schneller in den Mikroporen transportiert werden. Der Prozess des Anionenausschlusses wird in MACRO über den Wasseranteil (θ_{ae}) beschrieben, bei dem der Wassergehalt in den Mikroporen (θ_{mi}) ausgeschlossen ist und somit nicht zum Anteil des mobilen Wassers ($\theta_{mi(m)}$) beiträgt (Gleichung (5)) (Moeys et al. 2012):

$$(5) \quad \theta_{mi(m)} = \theta_{mi} - \theta_{ae}$$

Die Abbaugeschwindigkeit erster Ordnung einer Substanz (μ_{ref}) kann für die vier verschiedenen „Pools“ (Mikro-/Makroporen in jeweils der festen oder flüssigen Phase) für jede Bodentiefe separat festgelegt werden. Dieser Wert entspricht einem Referenzwert, welcher bei einer festgelegten Temperatur, die angegeben werden muss, ermittelt wurde. Die Abbaufunktion wurde zuvor bereits als Hilfsfunktion eingesetzt, um die Bildung von nicht extrahierbaren Rückständen (NER) zu simulieren (Gassmann et al.

2021). Hierbei wurde die Abbaurate der festen Phase (Mikroporen) verwendet (Gleichung (6)). Die Abbaurate kann durch die Bodenfeuchte F_w und die Umgebungstemperatur F_t beeinflusst werden:

$$(6) \quad \mu = \mu_{\text{ref}} \cdot F_w \cdot F_t$$

Die Parameter werden hierbei durch abschnittsweise definierte Funktionen berechnet, je nachdem in welchem Definitionsbereich die Bodenfeuchte (Gleichungen (7) bis (9)) bzw. die Temperatur (Gleichungen (10) bis (12)) liegen:

$$(7) \quad F_w = 0 \text{ für } \Theta < 0.5\Theta_w$$

$$(8) \quad F_w = \left(\frac{\Theta - 0,5 \Theta_w}{\Theta_{100} - 0,5 \Theta_w} \right)^B \text{ für } 0.5\Theta_w < \Theta \leq \Theta_{100}$$

$$(9) \quad F_w = 1 \text{ für } \Theta > \Theta_{100}$$

- Θ aktueller Wassergehalt (m^3/m^3)
- Θ_w Wassergehalt, Welkepunkt (m^3/m^3)
- Θ_{100} Wassergehalt, Druckhöhe -100 cm (m^3/m^3)
- B empirischer Exponent (-)

$$(10) \quad F_t = e^{\alpha(T-T_{\text{ref}})} \text{ für } T > 5^\circ\text{C}$$

$$(11) \quad F_t = (T/5) e^{\alpha(5-T_{\text{ref}})} \text{ für } 0 \leq T \leq 5^\circ\text{C}$$

$$(12) \quad F_t = 0 \text{ für } T < 0^\circ\text{C}$$

- T aktuelle Temperatur ($^\circ\text{C}$)
- T_{ref} Temperatur bei der die Abbaurate gemessen wurde ($^\circ\text{C}$)
- α zusammengesetzter Parameter (-)

Bei der Simulation einer Transformation wird ein Faktor eingestellt, welcher den Anteil des Transformationsproduktes an der transformierten Masse der Ausgangssubstanz beschreibt (ff, formation fraction, %).

Die Simulationen des Verhaltens von PFAS in den Böden wurden mithilfe des MACRO-Modells in der Kommandozeilenversion 5.2 durchgeführt und über GNU R gesteuert. Die Ergebnisse wurden mithilfe des Pakets „macrouils“ (1.15.0) analysiert, welches von den MACRO-Entwicklern empfohlen wird (Larsbo 2020).

Mithilfe der Bodenkennwerte wurden die Bodenparameter modellintern mithilfe der Pedotransferfunktion FOOTPRINT berechnet, die im Modellpaket von MACRO enthalten ist. Für die Substanzflussoptimierung wurden ausschließlich Substanzparameter (K_D -Wert, Freundlich n , Anionenausschluss, NER Bildungsrate, Abbaurate) verwendet. Die Grenzen für die Parametervariation wurden mithilfe von Literaturwerten und Messwerten gewählt.

Die kinetische Sorption wurde gemäß den Ergebnissen in Gassmann et al. (2021) für die Simulation der PFAS vernachlässigt. Die Grenzen des K_D -Wert wurden mithilfe der Approximation nach Fabregat-Palau et al. (2021) festgelegt. Die Bildung von NER wurden wie in Gassmann et al. (2021) mittels des Substanzabbaus in der adsorbierten Phase berechnet.

3.6.1. Modellsetup des Säulenversuchs

Da im Säulenversuch überwiegend konstante Bedingungen mit einer Umgebungstemperatur von 20 °C herrschten, wurde der Exponent α in Gleichung (10), welcher Einfluss auf die temperaturabhängige Abbaurrate hat, auf null gesetzt. Hierdurch wird $F_t = 1$, da keine anderen Temperaturbereiche erreicht werden. Da im Säulenversuchen eine gleichmäßige Bodenfeuchte aufgrund der gleichbleibenden und regelmäßigen Bewässerung vorherrschte, wurde Parameter B in der Gleichung (8) ebenfalls auf null gesetzt.

In den Varianten PFAA-A und PFAA-B wurden nicht-abbaubare PFAA simuliert, die zum Teil nicht vollständig im System Säule-Eluat wiedergefunden werden konnten. Diese NER wurden mithilfe des Abbaus in der festen Phase der Mikroporen simuliert. In den diPAP-Varianten wurde zunächst die wiedergefundene Masse der diPAP (inkl. PFAA-Transformationsprodukte) simuliert. Der Abbau bzw. die Transformation wurde in der flüssigen Phase der Mikroporen simuliert, da aufgrund der Analyse von Rückstellproben kein Abbau in der festen Phase beobachtet wurde.

Die Optimierung der Parameter wurde anhand der PFAS-Massen im Sickerwasser und in den vier Bodenschichten zum Ende des Versuchs durchgeführt. Die Optimierung wurde mithilfe des caRamel Algorithmus (Version 1.2) durchgeführt (Monteil et al. 2020) und die Bewertung erfolgte mit dem Gütemaß Root-Mean-Square-Error (RMSE) für zwei Optimierungsziele (Sickerwasser, Boden). Das Gütemaß wurde im Vorfeld bei Testläufen als geeignet für die hier durchgeführten Simulationen eingestuft, da es für alle Optimierungsfunktionen und alle zehn Substanzen eingesetzt werden konnte. Die Optimierung wurde ausschließlich bei den PFAA-Applikationen eingesetzt, da eine Optimierung der diPAP aufgrund der geringen Messwerte im Boden und fehlender Messwerte im Sickerwasser (geringe Mobilität der diPAP) nicht durchgeführt werden konnte. Der verwendete evolutionäre Algorithmus produziert als Ergebnis eine „Pareto-Front“, welche die Optimierungsergebnisse für beide Zielfunktionen erhält. Ein benachbarter Punkt der Pareto-Front steht, bei der Verwendung von zwei Zielfunktionen, für die Verbesserung von einer der beiden Zielfunktion und einer Verschlechterung der anderen Zielfunktion. Die Modellierungsstrategie für die Bodensäulenversuche (PFAA- und diPAP-Varianten) ist in Abbildung 6 dargestellt. Im ersten Schritt wurde der Wasserfluss mithilfe der Variation des Anfangswassergehaltes (Ober- und Unterboden) optimiert. Hierbei war das Ziel eine Anfangsbedingung zu finden, die den Wasserfluss befriedigend darstellt. Für die nachfolgenden Substanzoptimierungen bzw. Substanzsimulationen wurden die optimierten Werte des Anfangswassergehaltes festgesetzt.

Das PFAA-Leaching wurde optimiert und die Ergebnisse wurden als PFAA-Parametergrenzen des Untergrunds in den anderen Varianten verwendet. Aufgrund der Ähnlichkeit von RefeSol-Boden und dem Boden aus Forchheim wurden die Parameterergebnisse von Variante PFAA-A auch als Grenzen in den diPAP-Varianten verwendet. Dabei wurden beispielhaft drei Parametersätze mit (1) der besten Anpassung im Sickerwasser, (2) der mobilsten Einstellung und (3) der immobilsten Einstellung benutzt. Diese Variation resultierte in einem Unsicherheitsbereich der Simulationsergebnisse.

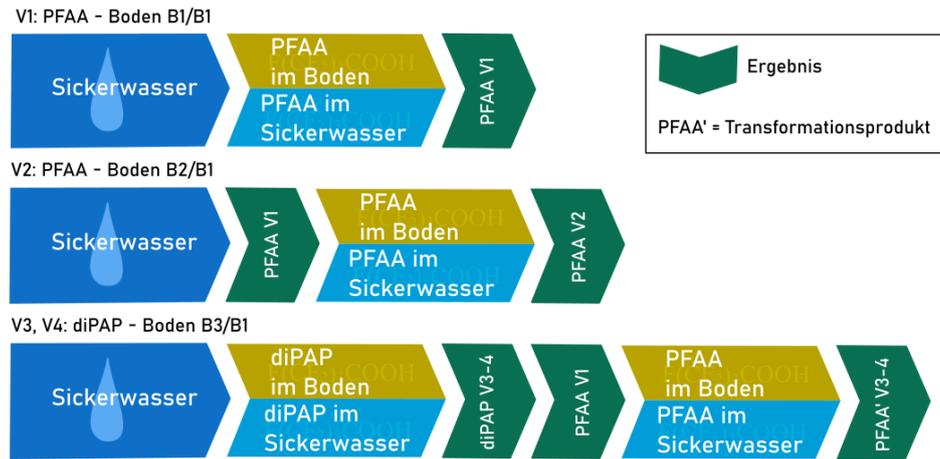


Abbildung 6: Modellierungsstrategie für die PFAA- und diPAP-Varianten des Säulenversuchs.

Der verwendete Algorithmus kann dazu führen, dass an den äußeren Bereichen der Pareto-Front große Abweichungen von den Zielfunktionen auftreten im Ausgleich zu einer verhältnismäßig geringen Verbesserung der anderen Zielfunktion. Aus diesem Grund wurde ein Grenzkriterium erstellt, um unverhältnismäßige Verschlechterungen auszusortieren. Hierbei wurde ein strenges Kriterium verwendet, um die nachfolgende Modellierung von Variante PFAA-B durchzuführen ($RMSE_{max} = 2.5\% - 5\%$ der wiedergefundenen Masse in Sickerwasser und Boden).

Für die nachfolgende diPAP-Modellierung wurde keine Optimierung durchgeführt, da aufgrund der Dynamik des PFAA-Austrags‘ ein gleichbleibender Abbau ausgeschlossen und eine zeitabhängige Änderung der Abbaurate nicht automatisch durchgeführt werden kann. Um diese Hypothese zu unterstützen, wurden zwei Modellierungsansätze erstellt. In dem ersten Ansatz wurde eine unveränderliche Abbaurate zugrunde gelegt, die mithilfe der Messwerte der diPAPs im Boden erstellt wurde. In dem zweiten Ansatz wurde nach Parameterkombinationen gesucht, die einen zunächst schnellen Abbau mit einem anschließend langsameren Abbau beschreiben. Der Zeitpunkt der Änderung wurde als der Tag an dem sich ein Gleichgewicht in der Bodenfeuchte eingestellt hat definiert. Dieser wurde anhand der Modellergebnisse bestimmt. Der Zeitpunkt für den Wechsel der Transformationsraten ist innerhalb einer Variante für alle PFAAs gleich.

3.6.2. Modellsetup des Lysimeterversuchs

Die im Labor gewonnenen Parameterwerte wurden auf ihre Übertragbarkeit auf naturnahe Verhältnisse im Lysimeter getestet (Validierung). Hierzu wurde zunächst das hydrologische Modell des Lysimeterversuchs mithilfe von Wetterdaten erstellt, die vom Fraunhofer IME in der Nähe des Versuchsstandortes erhoben wurden. Ergänzend wurden Daten des Deutschen Wetterdienstes für die potenzielle Evapotranspiration und zum Schließen von Messlücken (Niederschlag, Temperatur) genutzt. Teil der Parameteroptimierung waren der Anfangswassergehalt im Ober- und Unterboden sowie Parameter, die Einfluss auf die Transpiration nehmen. Das Vorgehen der nachfolgenden Substanzsimulation kann Abbildung 7 entnommen werden. Zuerst wurde die Simulation der diPAPs durchgeführt. Hierbei wurden die Szenarien (1) mit und (2) ohne Einfluss der Temperatur auf die Abbaurate durchgeführt. Der Einfluss der Bodenfeuchte auf die Abbaurate konnte nicht mit der gleichen Methode wie im Säulenversuch modelliert werden, da die Bodenfeuchte unter natürlichen Bedingungen nicht gleichbleibend war. Anschließend wurden die Simulationen der Hauptabbaumetaboliten der diPAP-Varianten PFPeA (6:2 diPAP) und PFOA (8:2 diPAP) durchgeführt.



Abbildung 7: Modellierungsstrategie für den Lysimeterversuch (6:2 diPAP, 8:2 diPAP).

4. Ergebnisse

4.1. Pfad Boden-Sickerwasser

4.1.1. Säulen

PF_{AA}-Applikationen

Innerhalb der zweijährigen Versuchsdauer wurden neun von zehn applizierten PF_{AA}s im Sickerwasser der Säulen mit lehmigem Sand (PF_{AA}-A) und lehmigem Schluff (PF_{AA}-B) wiedergefunden. Dabei konnte PF_{DA}, die längste aller applizierten PF_{CA}-Verbindungen, nicht im Sickerwasser nachgewiesen werden, was in der geringen Mobilität der Substanz im Boden begründet liegt (Abbildung 8). Die kurz-kettigen Verbindungen wurden ohne relevante Retardation nach wenigen Wochen vollständig ausgetragen. Zwischen Variante PF_{AA}-A und Variante PF_{AA}-B konnten kleinere Unterschiede im zeitlichen Verlauf des Austrages festgestellt werden, was mit der unterschiedlichen hydraulischen Leitfähigkeit der beiden Böden begründet werden kann.

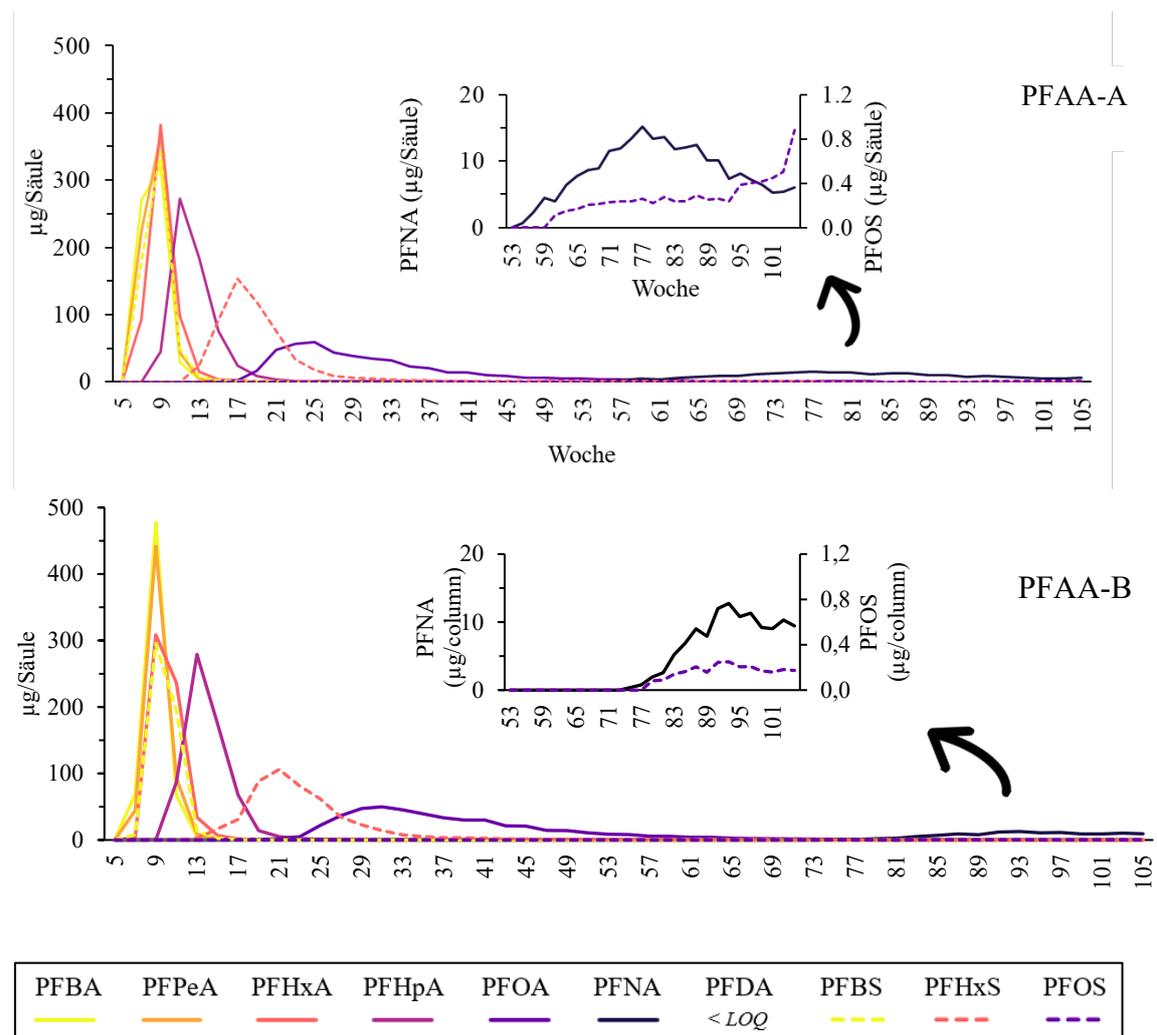


Abbildung 8: Zweiwöchentlicher Massenaustrag (µg/Säule) im Sickerwasser des Säulenversuchs bei Dotierung von zehn PF_{AA}s, Variante PF_{AA}-A (oben) und Variante PF_{AA}-B (unten). Mittelwert Triplikat.

Für einen Vergleich der PF_{AA}-Massen im Boden und Eluat wird die Anzahl der CF_x-Gruppen (x=2; 3) herangezogen. Eine CF_x-längenabhängige Verlagerung im Boden wird insbesondere durch einen Vergleich von PF_{NA} (CF_x=8) mit PF_{DA} (CF_x=9) in Abbildung 9 deutlich. In beiden Böden wurden signi-

fikante Massen von PFNA, PFDA und PFOS ($CF_x > 6$) festgestellt. PFAAs mit $CF_x \leq 7$ wurden überwiegend aus dem Boden ausgetragen und weniger als 1% der Anfangsmasse im Boden wiedergefunden. Die Wiederfindung der PFAAs sank mit steigender CF_x -Gruppe (Abbildung 10), wofür u.a. die Sorption an Gefäßwänden ursächlich sein kann (Lath et al. 2019). Die Bildung von NER im Boden kann ebenfalls für eine unvollständige Massenbilanz verantwortlich oder teilverantwortlich sein (McLachlan et al. 2019).

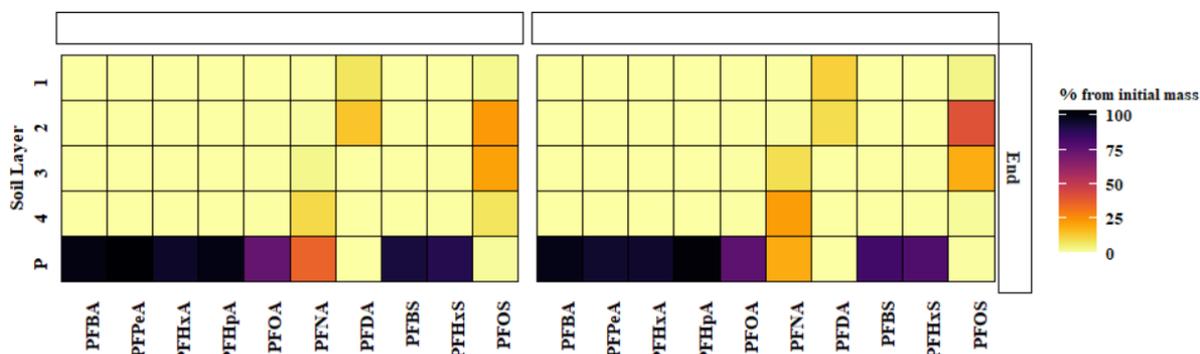


Abbildung 9: Verteilung der relativen PFAS-Massen bezogen auf die Ausgangsmasse in den Bodenschichten (%/Bodenschicht á 12,5 cm) am Ende des Säulenversuchs nach Dotierung von zehn PFAAs (PFAA-A links, PFAA-B rechts), sowie die kumulierte relative Masse (%) im Sickerwasser (P). Mittelwert aus Triplikat.

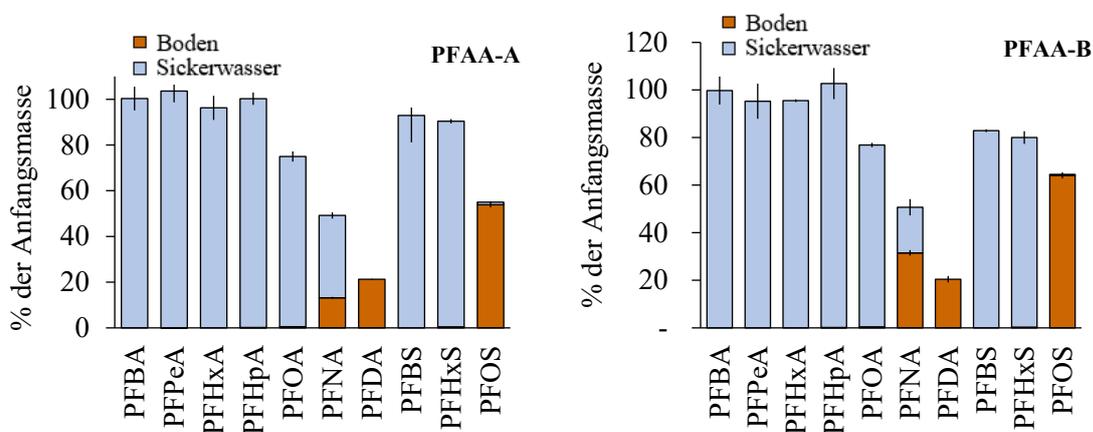


Abbildung 10: Massenbilanz der dotierten PFAAs im Säulenversuch (applizierte Masse: 623 µg) von PFAA-A und PFAA-B. Unterscheidung der Fraktionen Boden und Sickerwasser. Mittelwert.

DiPAP-Applikationen

Die Halbwertszeit ($T_{1/2}$) wurde aus den zurückerhaltenen Massen für beide diPAPs berechnet: für 6:2 diPAP 182 Tage und für 8:2 diPAP 630 Tage. Diese Werte sind höher als in anderen Vergleichsstudien (Lee et al., 2014; Liu et al., 2016). Mögliche Gründe hierfür können Unterschiede im Versuchsaufbau sein, z.B. unterschiedliche Bodenfeuchte (Cho et al., 2000), Bodenkennwerte, PFAS-Konzentrationen und Bepflanzung. Nach Fabregat-Palau et al. (2021) haben neben der Länge der CF_x -Gruppe insbesondere die Höhe der Mineralfraktion und der organische Kohlenstoffgehalt einen Einfluss auf die Sorption von PFAAs. Durch ein Ansteigen der Sorption könnte auch die Bildung von NER verstärkt werden, was durch den Vergleich der beiden Böden aus den PFAA-Experimenten abgeleitet werden kann.

Die Stoffmengenbilanzen (vgl. Abbildung 11) verdeutlichen, dass 6:2 diPAP überwiegend in die mobilen Verbindungen PFPeA und PFHxA und 8:2 diPAP in die vergleichsweise weniger mobile Verbindung PFOA transformiert wurden. Es wurde zu Versuchsende die sechsfache Menge von 8:2 diPAP im Vergleich zu 6:2 diPAP im Versuch wiedergefunden, was auf unterschiedliche Transformationsraten hindeutet und somit die unterschiedlichen Halbwertszeiten widerspiegelt.

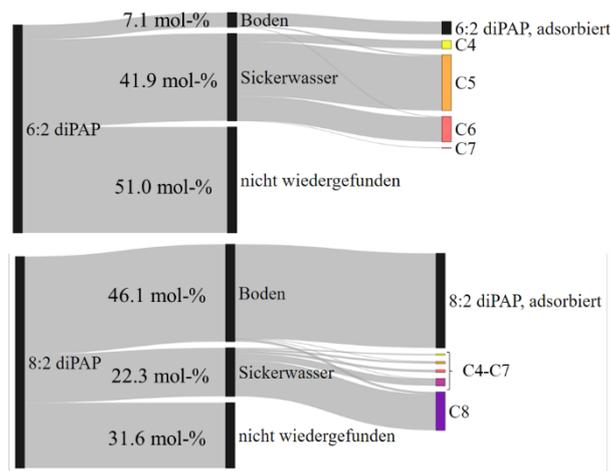
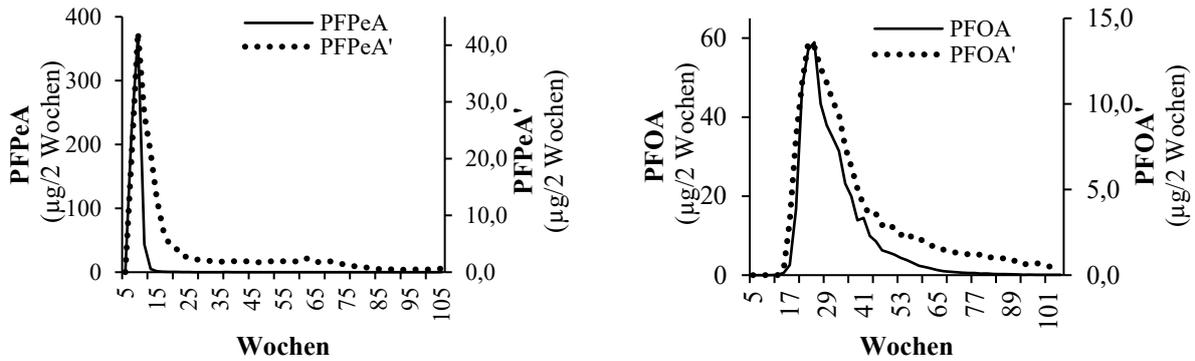


Abbildung 11: Stoffmengenbilanzen (mol-%) des Säulenversuchs dotiert mit diPAPs. Oben: 6:2 diPAP, unten: 8:2 diPAP.

Bei einer vergleichenden Betrachtung des Leachingverhaltens der PFAAs und der PFAAs als diPAP-Transformationsprodukte (PFAAs‘) wurde festgestellt, dass sich die Austragsdynamiken zwischen den Varianten 6:2 diPAP, 8:2 diPAP und PFAA-A, bei denen sich die Böden hinsichtlich Korngrößenanteilen, C_{org} -Gehalt und pH-Wert nur geringfügig unterscheiden, sehr ähneln (siehe Abbildung 12). Die Verläufe der PFAAs‘ im Sickerwasser weisen auf Sorption und Desorption als Hauptprozess im Boden hin und nicht auf Transformationsprozesse, da die Verläufe qualitativ denen des PFAA-A-Versuchs sehr ähneln, mit Ausnahme der konstanten Konzentration nach dem Abflachen der Kurve. Ein wesentlicher Unterschied zum begrenzten PFCA-Leaching in den PFAA-Experimenten besteht im geringen aber beständigen Austrag von PFCAs‘ in den diPAP-Experimenten. Dieses Austragsverhalten der Umwandlungsprodukte gibt Hinweise auf die mögliche Abbaudynamik von diPAP:

(1) Der Großteil der gemessenen Abbauprodukte wurde offenbar vor dem ersten Austragsereignis gebildet, da die Kurven dieselbe Dynamik wie in der PFAA-A Variante aufzeigen (Abbildung 12). Der Abbau 1. Ordnung würde im Verlauf nicht diese charakteristischen Verläufe, die hier zu finden sind, zeigen. Diese Aussage wird mit dem Modell überprüft. Die Abweichungen zwischen den Kurven nach dem rapiden Absinken kann auf eine unterschiedliche Desorptionsdynamik und die anschließende Abgabe von PFAAs‘ durch Umwandlungsprozesse zurückzuführen sein. (2) Ein weiterer Einflussfaktor auf das schnelle Abflachen des PFAA-Austrags ist möglicherweise der hohe Feuchtigkeitsgehalt des Bodens durch beständiges Gießen. Andere Studien haben bereits gezeigt, dass eine hohe Bodenfeuchte "nahe der vollen Sättigung" eine unterdrückende Wirkung auf die Biotransformation haben kann, da sie das Sauerstoffangebot für Mikroorganismen, die, wie in anderen Studien gezeigt wurde, an der Transformation beteiligt sind (Liu und Liu 2016), einschränkt (Cho et al., 2000). Diese Ansätze können aufgrund der einmaligen Bodenmessung am Ende der Studie nicht validiert werden und sollten durch weitere Studien überprüft werden.



**Abbildung 12: Vergleich von PFCAs im Sickerwasser des Säulenversuchs ($\mu\text{g}/2$ Wochen), appliziert als Reinsubstanz (PFCAs) sowie als Transformationsprodukt (PFCAs') von n:2 diPAP.
 Links: PFPeA (PFAA-A) und PFPeA' aus 6:2 diPAP-Transformation.
 Rechts: PFOA (PFAA-A) und PFOA' aus 8:2 diPAP-Transformation.**

Feldböden

In den Säulen mit Feldböden aus Steinbach und Hügelsheim wurden im Sickerwasser sechs PFCAs quantifiziert (PFBA bis PFNA). Die mit dem Sickerwasser ausgetragenen Stoffmengen (Abbildung 13) unterscheidet sich im zeitlichen Verlauf zwischen den beiden untersuchten Böden. Der Austrag von PFAAs aus dem Steinbacher Boden ist auch zu Versuchsende etwa noch auf dem Niveau des 2-Wochen-Maximums (~ 5 nmol). Dies kann durch die wesentlich höhere Stoffmenge im Steinbacher Boden (Abbildung 14) zu Beginn der Versuche erklärt werden. Der Austrag der PFAAs ist kettenlängenabhängig, mit PFBA und PFHxA als zuerst detektierte Substanzen. Die akkumulierte Stoffmenge der ausgetragenen PFCAs betrug jeweils zwischen 5 und 30 nmol (PFBA bis PFOA) im Sickerwasser. PFNA wurde ausschließlich im Sickerwasser der Hügelsheimer Feldböden gefunden. Die ausgetragenen Stoffmengen (PFBA bis PFOA) überstiegen die Stoffmengen im Boden zu Versuchsbeginn, was auf einen Präkursorabbau zurückgeführt werden kann. In den Sickerwässern der zwei PFAS-belasteten Feldböden selbst wurden keine Präkursor festgestellt.

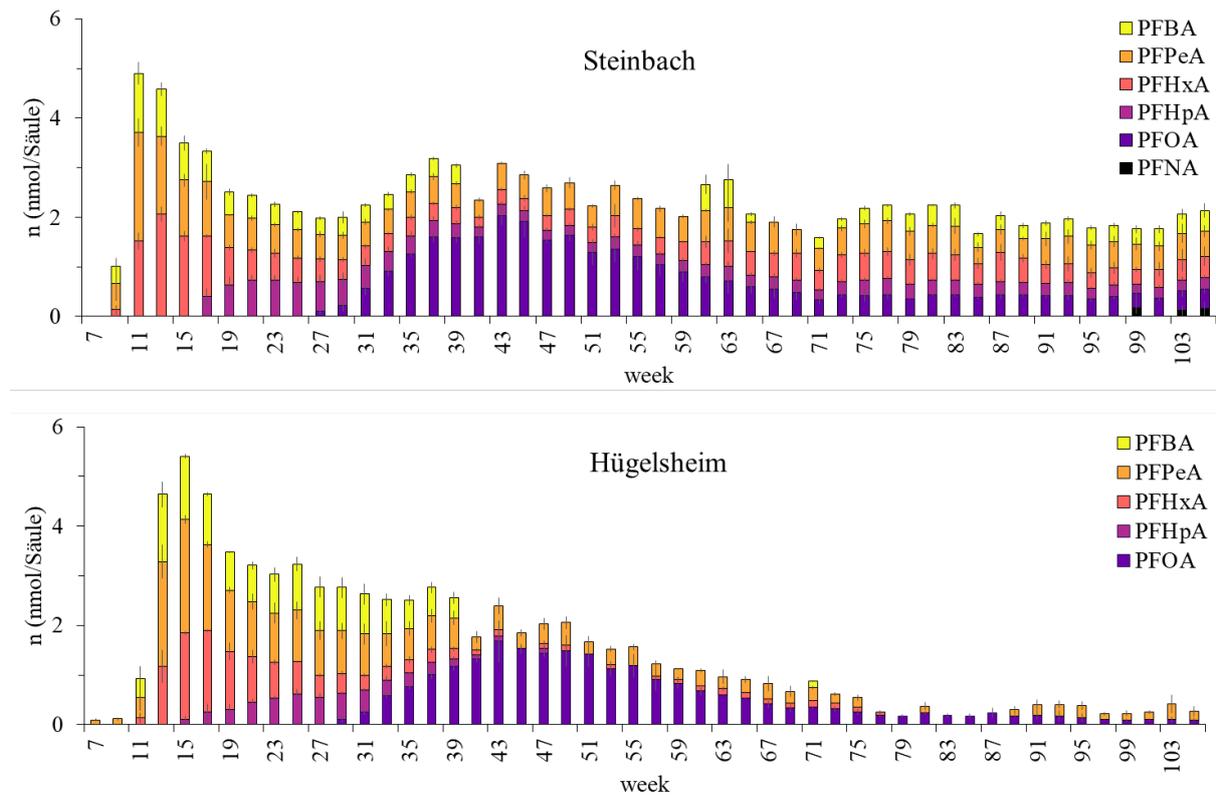


Abbildung 13: 2-wöchentlich kumulierte Stoffmenge (nmol) von PFAAs im Sickerwasser der Säulenversuche mit PFAS-kontaminiertem Steinbacher und Hügelsheimer Boden aus dem Schadensfall. Keine 2:1 Umrechnung. Mittelwert des Triplikats.

In den Böden wurden vor Versuchsstart 6:2 diPAP, 6:2/8:2 diPAP und 8:2 diPAP quantifiziert. Hohe PFAA-Mengen (z.B. PFHpA) zum letzten Messzeitpunkt (104. Woche) widersprechen den abnehmenden PFAA-Mengen im Sickerwasser der Versuche mit 6:2 und 8:2 diPAP. Gründe hierfür könnten der Abbau weiterer nicht quantifizierter Präkursoren, z.B. trisubstituierten Polyfluoroalkylphosphatestern (triPAPs) (Bugsel und Zwiener 2020) und die noch anhaltende diPAP-Transformation sein. Für Letzteres spricht, dass die diPAP- und PFDA-Gehalte im Boden im Zeitverlauf anstiegen bzw. stagnierten (Abbildung 14). Indes liefert die dTOP-Analyse der Böden Hinweise auf eine hohe Menge an Präkursoren, die jedoch nicht mittels TBA-Methode (unter Verwendung von internen Standards) identifiziert werden konnten. Die Ergebnisse zeigen, dass die dTOP-Analytik wichtige Erkenntnisse zur PFAS-Gesamtbelastung in kontaminierten Böden und zum Abbaupotential von Präkursoren in PFAAs liefern kann.

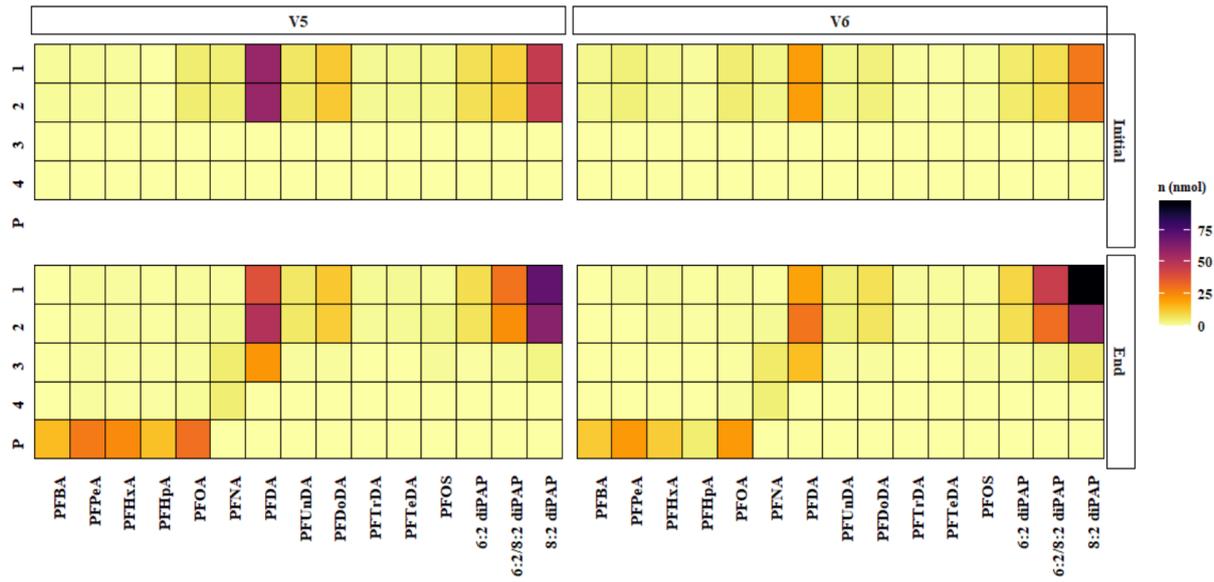


Abbildung 14: Verteilung der PFAS-Mengen in Bodenschichten (mol/Bodenschicht á 12,5 cm) vor und am Ende der Säulenversuche mit kontaminierten Feldböden aus Steinbach (links) und Hügelsheim (rechts) sowie kumulierte Menge im Sickerwasser (P). Keine 2:1 Umrechnung. Mittelwert von Triplikat.

4.1.2. Freilandlysimeter

Zu Beginn des Lysimeterversuchs wurden alle verwendeten Böden auf PFAS untersucht. Erwartungsgemäß wiesen die Kontrollböden aus Augustenberg und Forchheim sowie die RefeSol-Standardböden keine PFAS-Gehalte oberhalb des LOQ ($0,5 \mu\text{g}/\text{kg}$) auf. Weder in den Sickerwasserproben noch im Grasbewuchs der PFAS-freien Referenzböden der Kontrollen wurden im Versuchsverlauf PFAS oberhalb des LOQs ($0,5 \mu\text{g}/\text{L}$) nachgewiesen, weshalb auf die Analytik der Böden nach Versuchsende verzichtet wurde.

6:2 diPAP Applikation

In den Sickerwasserproben des mit 6:2 diPAP dotierten Lysimeters konnte ein Anstieg der Konzentration von PFPeA und PFHxA beobachtet werden, beginnend vier Monate nach Versuchsstart (Abbildung 15).

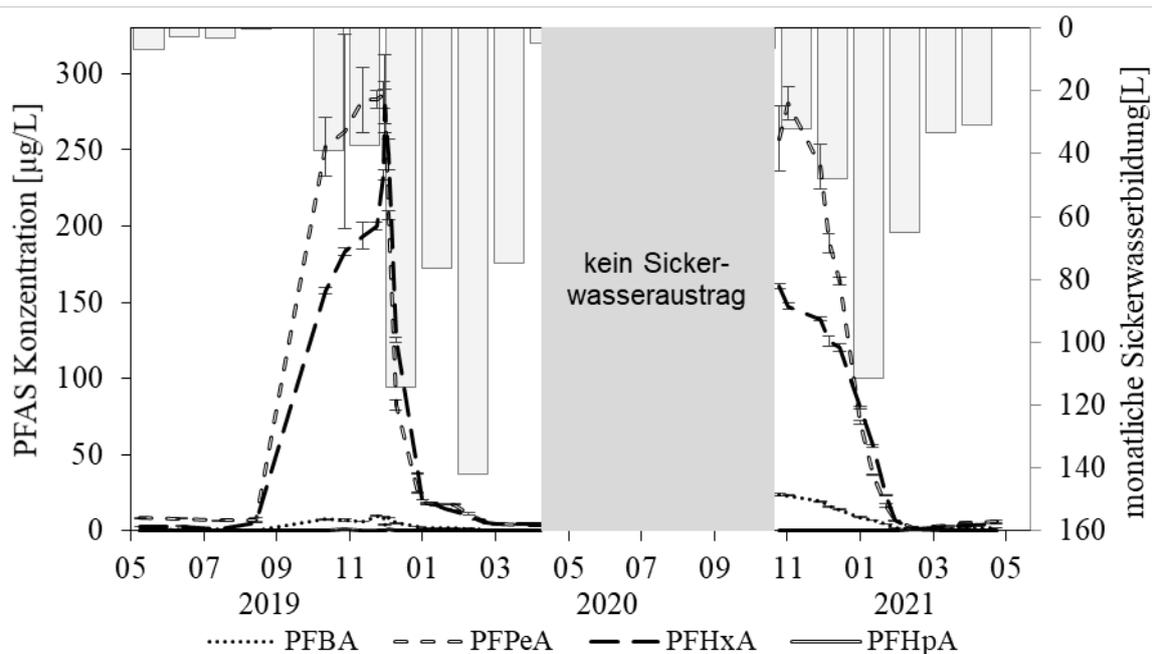


Abbildung 15: PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser der Lysimeter dotiert mit 6:2 diPAP über die Versuchslaufzeit von zwei Jahren, jeweils Triplikat und Standardabweichung, sowie die Volumina der monatlichen Sickerwasserneubildung.

Nach einem Maximum von etwa $300 \mu\text{g}/\text{L}$ Eluat im Dezember kam es zu einem Abfall der Konzentrationen von PFPeA und PFHxA. Die im Januar nachweisbaren Konzentrationen von etwa $25 \mu\text{g}/\text{L}$ PFPeA und $40 \mu\text{g}/\text{L}$ PFHxA nahmen kontinuierlich ab, bis im April jeweils nur noch $4 \mu\text{g}/\text{L}$ beider Substanzen nachgewiesen werden konnten. Diese Konzentrationsabnahme deutet auf einen vollständigen Substanzaustrag der in den Vormonaten gebildeten Metabolite (PFCAs) als Abbauprodukte des 6:2 diPAPs mit dem Sickerwasser hin. Aufgrund des trockenen Sommers wurde von Mai bis einschließlich September 2020 keine Sickerwasserneubildung in den Lysimetern beobachtet. Folglich konnten keine Wasserproben genommen werden.

In den Sickerwasserproben konnte nach der Sommerperiode ein erneuter Anstieg der PFBA-, PFPeA- und PFHxA-Konzentrationen im Sickerwasser beobachtet werden. Die höchsten Konzentrationen wurden dabei für PFPeA gemessen (Maximum: $280 \mu\text{g}/\text{L}$), gefolgt von PFHxA (Maximum: $161 \mu\text{g}/\text{L}$) und PFBA (Maximum: $24 \mu\text{g}/\text{L}$). Dieser erneute Anstieg der Konzentrationen der während der Sommerperiode gebildeten diPAP-Abbauprodukte deutet auf einen hohen Austrag mit Beginn der Sickerwasserneubildung hin. Höhere Bodentemperaturen könnten zu einer Erhöhung der mikrobiellen Aktivität und somit zu einem gesteigerten diPAP-Abbau im Boden führen (Liu und Liu 2016), was wiederum zu den

ansteigenden PFAA-Konzentrationen im Sickerwasser beitragen kann. Nach dem Erreichen der Maximalkonzentrationen im November/Dezember 2020 fielen die Konzentrationskurven für alle drei Substanzen erneut schnell ab, sodass ab Februar 2021 nur noch Konzentrationen von unter 10 µg/L je Substanz quantifiziert werden konnten.

Die ursprünglich applizierte Vorläufersubstanz (6:2 diPAP) konnten in keiner Sickerwasserprobe nachgewiesen werden. Die Untersuchung der Sickerwässer per dTOP Assay ergab vergleichbare PFCA-Konzentrationen wie in der TBA, wodurch das Vorliegen von oxidierbaren PFAS-Präkursoren (hier 6:2 diPAP) ausgeschlossen werden kann. Im zweijährigen Versuchszeitraum wurden 23 % der theoretisch maximal aus dem Abbau von 6:2 diPAP gebildeten PFCA-Stoffmenge im Sickerwasser detektiert. Im Lysimeterboden der 6:2 diPAP-Variante konnten hohe Gehalte des ursprünglich applizierten 6:2 diPAPs in den oberen beiden Bodenschichten (0 – 24 cm) nachgewiesen werden (Abbildung 16). Die $T_{1/2}$ von 6:2 diPAP beträgt 540 Tage und überschreitet damit die $T_{1/2}$ im Säulenversuch um das 2,9-fache.

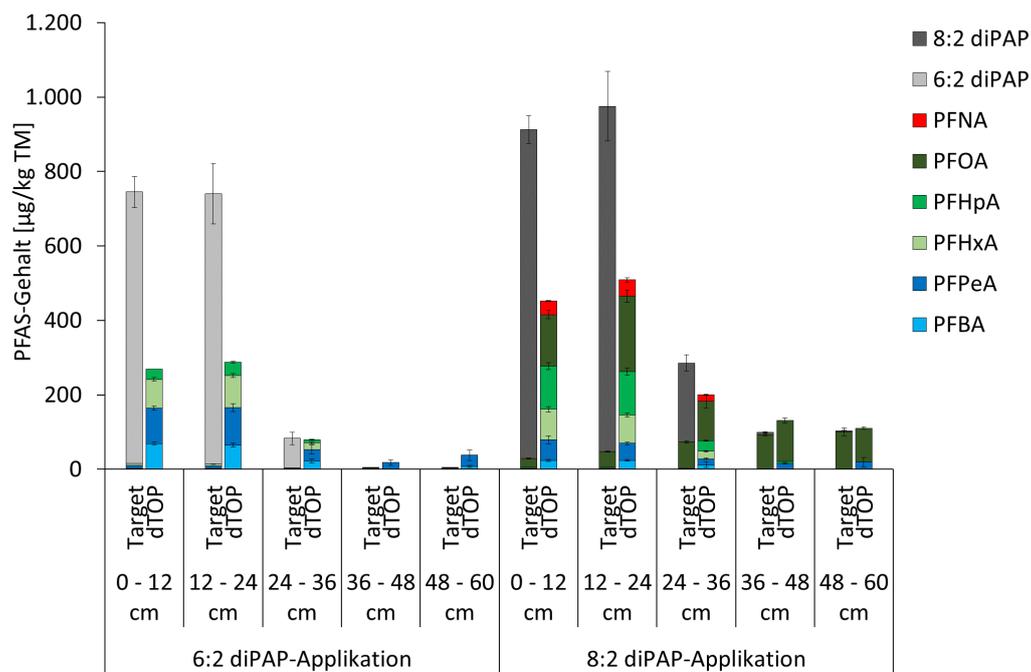


Abbildung 16: PFAS-Gehalte im Lysimeterboden der 6:2 diPAP- und 8:2 diPAP-Varianten zu Versuchsende (Laufzeit zwei Jahre) in verschiedenen Bodentiefen, jeweils Triplikat und Standardabweichung.

Der Substanzabbau war folglich nach der zweijährigen Versuchszeit nicht abgeschlossen. Die 6:2 diPAP-Gehalte lagen in den oberen Bodenschichten bei 730 µg/kg TM, was 37 % des Ursprungsgehaltes entspricht. In den unteren Bodenschichten konnte 6:2 diPAP nur in geringen Gehalten (< 100 µg/kg TM) detektiert werden. Die Substanz 6:2 diPAP kann folglich als stark immobil im Boden angenommen werden. PFCAs (C₄ bis C₆) wurden in Gehalten von je unter 8 µg/kg TM quantifiziert. Insgesamt betrug die Wiederfindungsrate von 6:2 diPAP im Boden 39 % des Ausgangsgehaltes, während die im Boden detektierten PFCAs etwa 1,5 % der applizierten Stoffmenge entsprachen (Abbildung 17.)

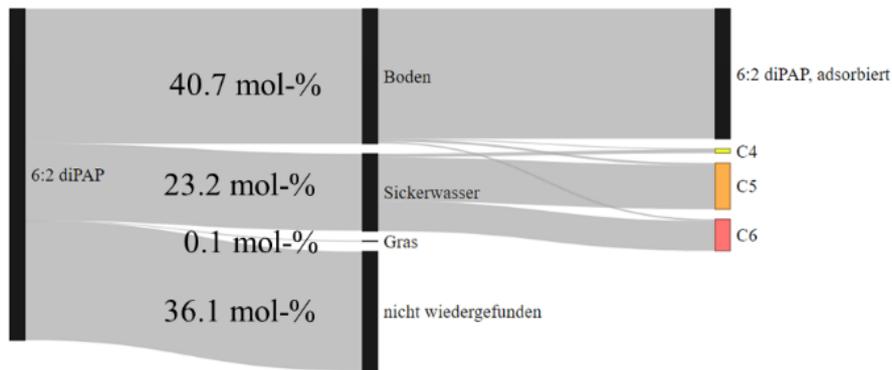


Abbildung 17: Stoffmengenbilanzen (mol-%) der 6:2 diPAP-Versuchsvariante (Lysimeterversuch).

Das auf den Lysimetern gewachsene Gras wurde bezüglich der PFAS-Gehalte untersucht. Das Gras auf den mit 6:2 diPAP applizierten Böden wies hohe Gehalte verschiedener PFCAs (Ernte 2019: $\Sigma 7.900 \mu\text{g}/\text{kg TM}$, Ernte 2020: $\Sigma 7.100 \mu\text{g}/\text{kg TM}$) auf. Es wurden hauptsächlich PFBA und PFPeA detektiert, während PFHxA lediglich in Spuren nachgewiesen werden konnte. Die Ergebnisse unterschieden sich zwischen den Replikaten nur geringfügig. Die Gehalte im Lysimetergras entsprechen 0,1 % der ursprünglich applizierten Stoffmenge und haben deshalb lediglich einen geringeren Einfluss auf die Stoffbilanz.

8:2 diPAP Applikation

Im Sickerwasser der mit 8:2 diPAP dotierten Böden dominierten PFHpA und PFOA das Substanzspektrum, während PFBA, PFPeA und PFHxA nur in Konzentrationen nahe dem LOQ ($0,5 \mu\text{g}/\text{L}$) nachgewiesen werden konnten. Wie in den Lysimetern der 6:2 diPAP-Variante wurden auch bei der Applikation mit 8:2 diPAPs zwei Konzentrationspeaks der Hauptabbauprodukte in den niederschlagsreichen Monaten erreicht (Abbildung 18).

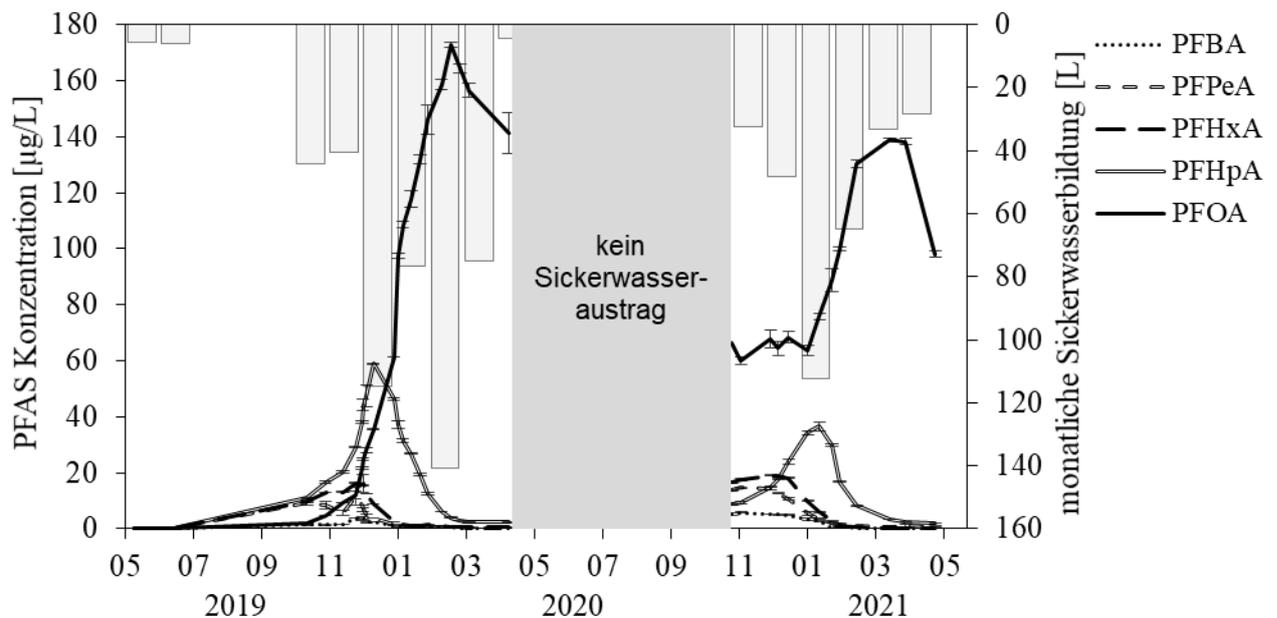


Abbildung 18: PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser der Lysimeter der 8:2 diPAP-Variante über die Versuchslaufzeit von zwei Jahren, jeweils Triplikat und Standardabweichung, sowie die Volumina der monatlichen Sickerwasserneubildung.

Die maximale Konzentration von PFHpA von über $60 \mu\text{g}/\text{L}$ wurde im Dezember 2019 erreicht, danach nahmen die Konzentrationen auf etwa $2 \mu\text{g}/\text{L}$ bis zum April ab. Die PFOA-Konzentrationen nahmen bis

Februar kontinuierlich zu, bis sie ein Maximum von etwa 180 µg/L erreichten. Danach fielen sie bis April auf etwa 140 µg/L ab. Die Konzentrationspeaks von PFOA sind dabei im Vergleich zu den Abbauprodukten mit kürzerer Kettenlänge zeitlich versetzt aus den Lysimetern ausgetreten, was für einen verzögerten Durchbruch der Substanz und somit für eine geringere Mobilität im Boden spricht. Dies spiegelt die im Säulenversuch beschriebene CF_x-längenabhängige Verlagerung der Substanzen wieder. Im zweiten Versuchswinter stiegen die Konzentrationen aller detektierten PFCAs (C₄ bis C₈) nach einem Sommer ohne Sickerwasserneubildung erneut an. PFOA stellte weiterhin die Hauptsubstanz in allen Wasserproben mit einer maximalen Konzentration von 144 µg/L im Februar 2021 dar. Alle weiteren PFCAs erreichten bereits in den Monaten von November 2020 bis Januar 2021 maximale Konzentrationen zwischen 4,8 und 37 µg/L. Wie auch im Fall der 6:2 diPAP-Applikation fielen die Konzentrationen nach dem Erreichen des Maximums schnell wieder ab. Die ursprünglich applizierte Vorläufersubstanz (8:2 diPAP) wurde in keiner Sickerwasserprobe nachgewiesen. Die Untersuchungen der Sickerwässer per dTOP Assay ergaben vergleichbare PFAA-Konzentrationen wie in der TBA-Methode, wodurch das Vorliegen von signifikanten Mengen an oxidierbaren PFAS-Präkursoren (hier 8:2 diPAP) ausgeschlossen werden kann. Im gesamten Versuchszeitraum wurden 21 % der theoretisch maximal aus 8:2 diPAP abbaubaren PFCA-Stoffmenge im Sickerwasser detektiert.

Im Boden der 8:2 diPAP-Lysimeter konnten hohe Gehalte des ursprünglich applizierten 8:2 diPAPs in den oberen Bodenschichten (0 – 24 cm) nachgewiesen werden. Die 8:2 diPAP-Gehalte lagen bei 880 bis 930 µg/kg TM (44 – 47 % des Ausgangsgehaltes). In den unteren Bodenschichten (36 – 60 cm) konnte 8:2 diPAP nur in geringen Gehalten (< 11 µg/kg TM) detektiert werden, wodurch sich eine absolute 8:2 diPAP-Wiederfindungsrate von 51 % im gesamten Bodensystem ergab (Abbildung 19). Die T_{1/2} von 8:2 diPAP beträgt 769 Tage und ist im Vergleich zum Säulenversuch mit 630 Tagen geringfügig höher, da sich Transformationsrate und NER-Bildung ähneln. PFCAs (C₅ bis C₇) wurden in Gehalten von je unter 3 µg/kg TM quantifiziert. Wie im Sickerwasser dominierte PFOA als längste detektierte PFCA in allen Bodenschichten das Substanzspektrum (20 – 120 µg/kg TM).

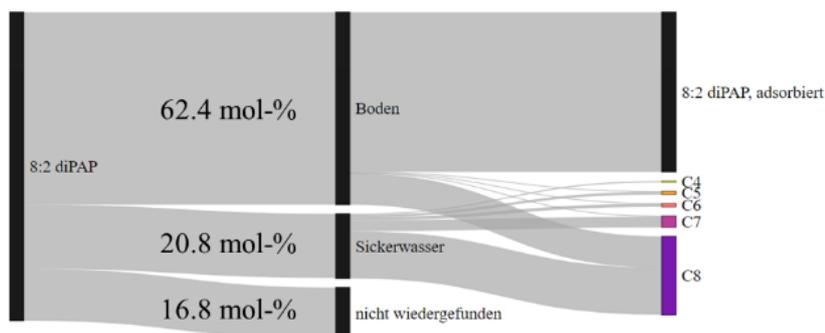


Abbildung 19: Stoffmengenbilanzen (mol-%) der 8:2 diPAP-Versuchsvariante (Lysimeterversuch).

Im Gras, das auf den mit 8:2 diPAP applizierten Böden gewachsen war, konnten neben PFBA, PFPeA und PFHxA zusätzlich PFHpA und PFOA detektiert werden. Geringe Mengen nachgewiesenem 8:2 diPAPs sind möglicherweise auf Verunreinigungen mit Bodenpartikeln zurückzuführen. Wie auch bei der Variante mit 6:2 diPAP haben die im Grasbewuchs detektierten PFAS-Gehalte mit einem Anteil von unter 0,01 % der Ausgangsstoffmenge kaum Einfluss auf die Gesamtbilanzierung.

Feldböden

Im zweijährigen Versuchsverlauf wiesen die Sickerwässer der kontaminierten Feldböden (Hügelsheim und Steinbach) eine einander ähnliche Entwicklung der Analytgehalte auf. In beiden Fällen stellten PFPeA und PFHxA die Hauptkomponenten dar mit Konzentrationen bis 9,3 µg/L. Die maximalen Gehalte wurden dabei nach sechs Monaten (PFPeA) bzw. sieben Monaten (PFHxA) erreicht. Zudem konnten PFBA, PFHpA und PFOA in Konzentrationen bis 5 µg/L detektiert werden (Abbildung 20).

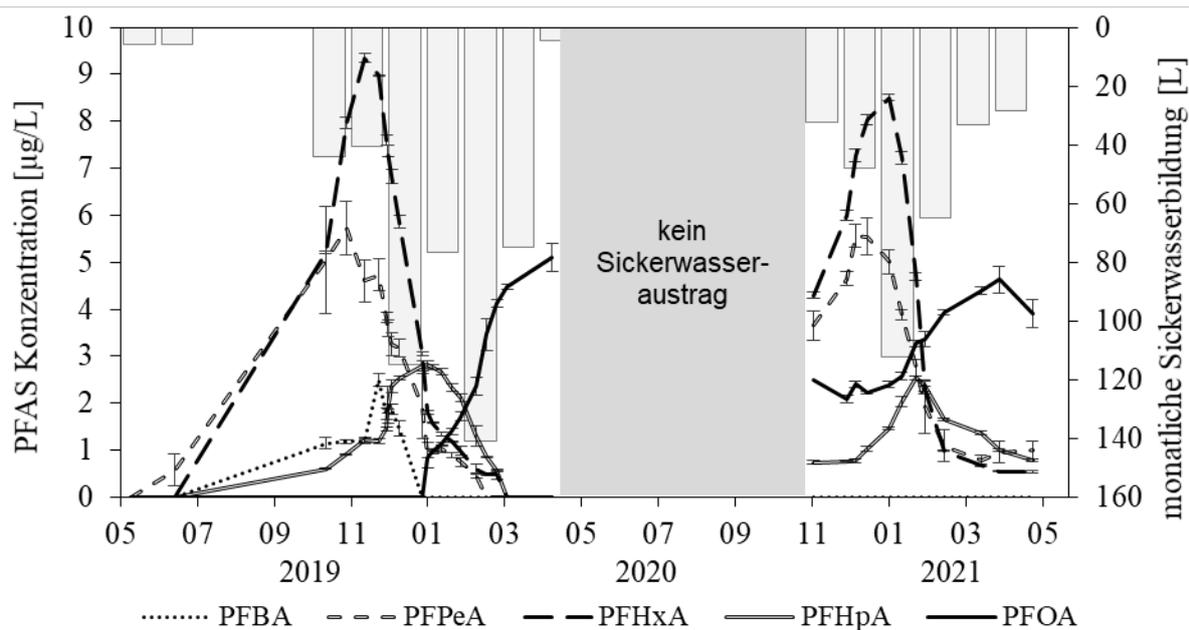


Abbildung 20: PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser der Lysimeter der Versuchsvariante mit Feldboden aus Hügelsheim über die Versuchslaufzeit von zwei Jahren.

Nach Erreichen der jeweiligen Konzentrationsmaxima fielen die Konzentrationen von PFPeA, PFHxA und PFHpA durchgehend ab. Wurden in den entsprechenden Sickerwässern im Januar 2020 noch Konzentrationen von jeweils etwa 2 bis 3 µg/L nachgewiesen, so war eine Detektion im April oberhalb des LOQs (0,5 µg/L) nicht mehr möglich. Die PFOA-Konzentration nahm hingegen in allen Proben im zeitlichen Verlauf zu, was mit Blick auf die Ergebnisse aus den diPAP-Varianten im Abbau von 8:2 diPAP begründet sein kann. So konnten im Januar erstmals Konzentrationen nahe dem LOQ (0,5 µg/L) bestimmt werden, während im April bereits Konzentrationen von etwa 5 µg/L (Hügelsheim) bzw. 9 µg/L (Steinbach) detektiert wurden.

Im zweiten Versuchsjahr konnten PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA und PFOA nachgewiesen werden, deren Konzentrationen nach dem Sommer zunächst anstiegen und nach dem Erreichen der Maxima schnell wieder abfielen. Im Vergleich zum ersten Versuchsjahr waren die Konzentrationen im zweiten Versuchsjahr geringfügig niedriger. In den Feldboden-Varianten konnten in den Sickerwässern keine Präkursoren über das dTOP Assay nachgewiesen werden.

Das auf den baden-württembergischen Feldböden gewachsene Gras wies messbare Gehalte von PFCAs mit Kettenlängen bis C₁₂ auf. Die Gesamt-PFAS-Gehalte im Aufwuchs lagen bei etwa 150 µg/kg (Hügelsheim) und etwa 250 µg/kg (Steinbach) im ersten Versuchsjahr. Im zweiten Erntejahr 2020 wurden wenig geringere Gehalte detektiert.

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) bestimmt werden (Abbildung 21).

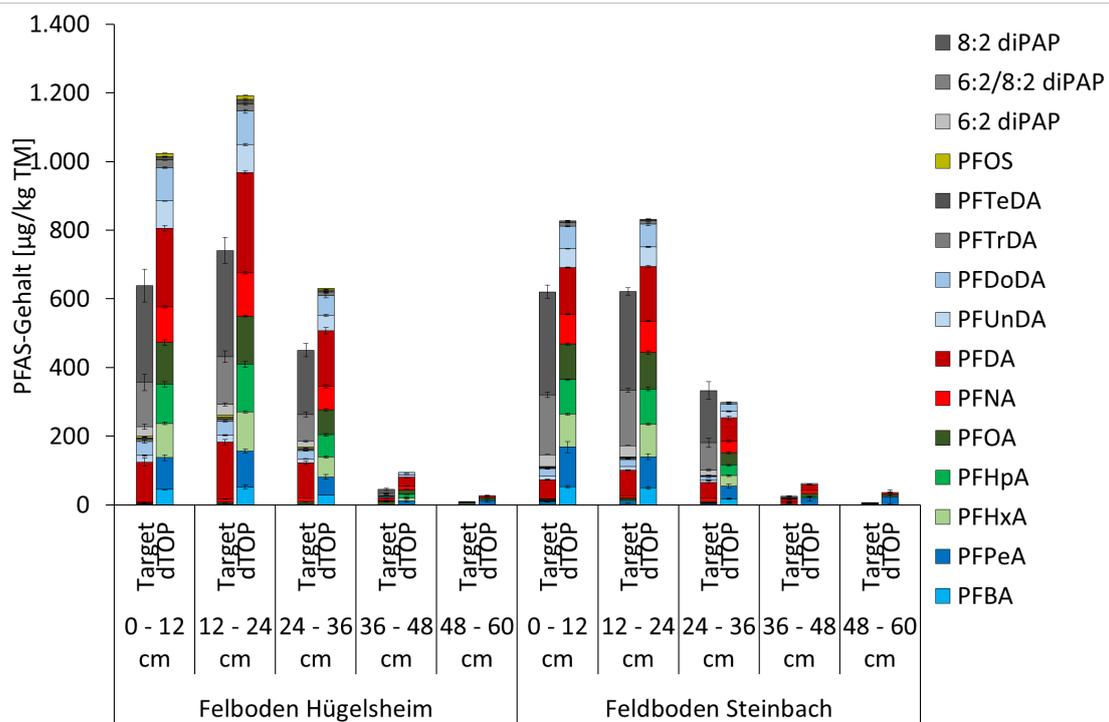


Abbildung 21: PFAS-Gehalte im Lysimeterboden der Varianten mit Feldböden aus dem Schadensfall (Hügelsheim und Steinbach) nach einer Laufzeit von zwei Jahren in verschiedenen Bodentiefen, jeweils Triplikat und Standardabweichung.

PFCAs mit den Kettenlängen C₄ bis C₈ wurden in geringen Gehalten von je unter 10 µg/kg TM quantifiziert. Die Gesamt-PFAS-Gehalte lagen je Schicht bei 350 bis 800 µg/kg TM. Beim Vergleich mit Abbildung 2. (PFAS-Gehalte im Boden zu Versuchsbeginn) fallen die erhöhten PFAS-Gehalte nach dem Versuch auf. Die Neubildung von PFCAs verschiedener Kettenlängen kann durch den Abbau von bekannten (diPAPs) und unbekanntem Präkursoren erklärt werden, der während dem zweijährigen Versuchszeitraum ablief. Die erhöhten Gehalte aller detektierter diPAPs (6:2 diPAP, 6:2/8:2 diPAP und 8:2 diPAP) wird auf den Abbau von triPAPs zurückgeführt, deren Vorliegen in den verwendeten Feldböden bereits anderweitig nachgewiesen wurde (Nürnberg et al. 2018).

Die unteren Bodenschichten (36 – 60 cm) wiesen Gesamt-PFAS-Gehalte von unter 30 µg/kg TM auf. Nach durchgeführter Totaloxidation mittels dTOP Assay ergaben sich erhöhte PFCA-Gehalte, insbesondere in den oberen Bodenschichten.

Hier lagen die Gesamt-PFAS-Gehalte je nach Schicht und Variante bei bis zu 1.200 µg/kg TM und damit deutlich höher als mittels TBA-Methode quantifiziert wurden, wie es bereits in den Säulenversuchen beschrieben wurde. Aus dieser Differenz lässt sich auf das Vorliegen eines großen Substanzreservoirs an oxidierbaren PFAS-Präkursoren in den Feldböden schließen.

4.2. Pfad Boden-Pflanze

4.2.1. Gefäßversuch

In den Kontrollvarianten A und B mit PFAS-freiem Forchheimer und Augustenberger Boden wurden zu Versuchsende PFAS weder in Boden- noch im Pflanzenmaterial detektiert. Ausnahme waren geringe Gehalte an PFBA in den Blättern und Korn (A: Blatt: 0,64 µg/kg TM, B: Blatt 0,72 µg/kg TM, Korn 0,74 µg/kg TM), die möglicherweise durch eine Kreuzkontamination mit PFBA im Versuchsverlauf verursacht wurden, beispielsweise durch die Deposition von staubgetragenen PFBA über die Luft.

PFAA-Applikationen

Die Applikation von sieben PFCAs und drei PFSAs auf zwei Versuchsböden (PFAA-A lehmiger Sand und PFAA-B lehmiger Schluff) führte in beiden Varianten zu einem Transfer der Substanzen in die Maispflanzen (Abbildung 22 und Abbildung 23). Nach der Versuchszeit von 118 Tagen wurden hauptsächlich die PFAAs mit Kettenlängen von $> C_6$ im Boden wiedergefunden, wohingegen die kürzerkettigen Substanzen, sowohl PFCAs als auch PFSAs, zu großen Teilen in den Spross verlagert worden sind (PFAA-A 16 mol%, PFAA-B 24 mol%). Die PFAA-Aufnahme in die oberirdische Pflanze nahm mit zunehmender Kettenlänge ab, was bereits in vergleichbaren Studien beobachtet wurde (Krippner et al. 2015, Liu et al. 2019). In beiden Varianten der vorliegenden Studie kann eine bevorzugte Aufnahme von PFBS im Vergleich zu PFBA beobachtet werden. Dies widerspricht den Ergebnissen einer Studie an Maispflanzen von Krippner et al. (2015), in der PFBA bevorzugt in die Pflanze transferiert wurde. Es wurde jedoch keine generell bevorzugte Aufnahme von PFSAs beobachtet. Das PFAA-Spektrum in der Wurzel ist zwischen allen applizierten PFAAs ausgeglichen und unabhängig von Kettenlänge oder funktioneller Gruppe. Lediglich 1 % (15,7 mg/kg TM) bzw. 1,7 % (27,0 mg/kg TM) der applizierten PFAA-Summe konnte in den Wurzeln nachgewiesen werden. Ein Großteil der Substanzen verbleibt im Boden zurück und 10,7 % (0,7 mg/kg TM) bzw. 12,1 % (0,8 mg/kg TM) vornehmlich langkettiger PFAAs werden im Boden wiedergefunden. Die höchste Wiederfindung wird jedoch in den Pflanzen erreicht, in denen bis zu 23,7 % (19,7 mg/kg TM) der aufgegebenen Menge detektiert worden sind (Abbildung 22). Aufgrund der höheren Löslichkeit von kurz-kettigen PFAAs werden diese durch den Transpirationssog bevorzugt in Pflanzen aufgenommen.

In den Gefäßen der Variante PFAA-B mit lehmigem Schluff (Augustenberg) wurde eine höhere Gesamtwiederfindung von 61,8 % erreicht als in der Variante PFAA-A auf lehmigem Sand (Forchheim) mit 36,2 %. Die Transferraten von PFAS in Pflanzen sind neben Pflanzenspezies und PFAS-Konzentrationen ebenfalls abhängig von Bodencharakteristika wie pH-Wert, Gehalt an organischer Substanz (C_{org}) und Salzgehalt (Lesmeister et al. 2021). Insbesondere trägt ein hoher Anteil organischer Substanz im Boden zu einer Festsetzung der Substanzen im Boden und einer sinkenden Pflanzenaufnahme bei. Dabei ist die steigende Hydrophobizität mit zunehmender Kettenlänge wahrscheinlich für eine bevorzugte Sorption langkettiger PFAS in der Bodensubstanz verantwortlich. Niedrige pH-Werte führen zu höherer Retention von PFAS im Boden, ebenso wie ein hoher Salzgehalt. In Bezug auf die vorliegenden Ergebnisse, bei denen eine höhere Transferrate auf dem Boden mit dem höherem pH-Wert (pH 7,0) und dem niedrigeren C_{org} -Gehalt (siehe Tabelle 2) gemessen wurde, werden durch den niedrigeren C_{org} Anteil in der PFAA-B Variante vermutlich weniger PFAAs an Bodenpartikel gebunden. Hohe Standardabweichungen in den Bodengehalten aufgrund der punktuellen Probenentnahme sowie Unterschiede in den Mineralfraktionen zwischen den Böden tragen jedoch dazu bei, dass Unterschiede in den Wiederfindungsraten zwischen den Varianten nicht allein auf die Bodeneigenschaften zurückzuführen sind.

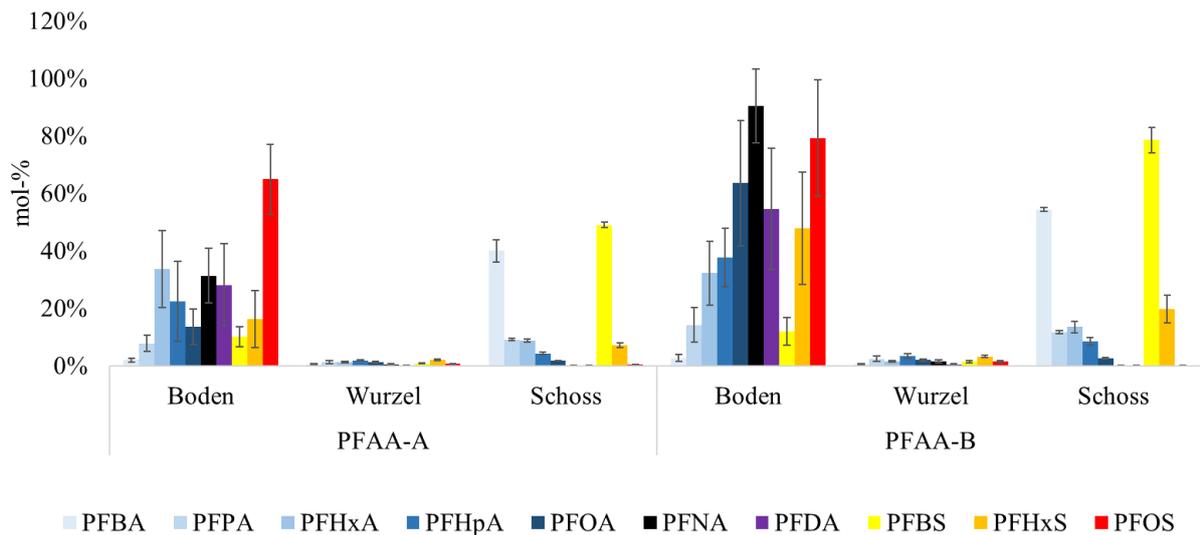


Abbildung 22: Mittlere Wiederfindung von zehn dotierten PFAAs in Boden, Wurzel und Schoss der Gefäßversuche in den Varianten PFAA-A (lehmiger Sand) und PFAA-B (lehmiger Schluff) bei Applikation von 0,5 mg PFAA/kg Boden (PFAA-A: 7,2 mg je PFAA und Gefäß, PFAA-B: 6,3 mg je PFAA und Gefäß).

Die Verteilung der akkumulierten PFAAs in der Maispflanze ist zwischen beiden Varianten für die Kompartimente Stängel und Kolben gleich (Abbildung 23). Es werden lediglich 0,5 % der applizierten PFAA-Summe in den Stängeln (ca. 4 mg/kg TM) und 1% in den Kolben (ca. 1 mg/kg TM) detektiert. PFAAs werden, wie auch in vergleichbaren Studien beobachtet, hauptsächlich in den Blättern akkumuliert (Krippner et al.2015, Liu et al. 2019). In der Variante PFAA-A wurden 14 % (197 mg/kg TM) und in PFAA-B 22,2 % (290 mg/kg TM) in den Blättern wiedergefunden.

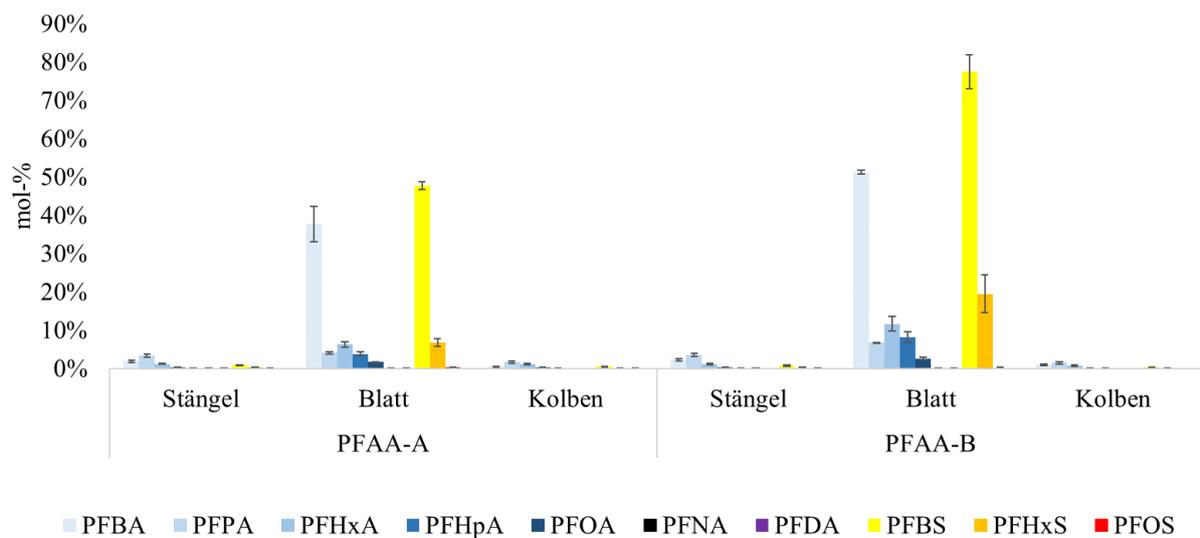


Abbildung 23: Mittlere Wiederfindung von zehn dotierten PFAAs in Stängel, Blatt und Kolben der Maispflanze der Gefäßversuche in den Varianten PFAA-A (lehmiger Sand) und PFAA-B (lehmiger Schluff) bei Applikation von 0,5 mg PFAA/kg Boden (PFAA-A: 7,2 mg je PFAA und Gefäß, PFAA-B: 6,3 mg je PFAA und Gefäß).

In den für die menschliche Ernährung relevanten Teilen der Maispflanzen akkumulieren PFAAs in sehr geringen Mengen und spielen deshalb für den Transfer in das Lebensmittel Mais eine untergeordnete

Rolle. Die Blätter der Maispflanze werden jedoch als Futtermittel für lebensmittelproduzierende Nutztiere bspw. als Maissilage, insbesondere für Rinder, verwendet, wodurch ein Transfer in tierische Lebensmittel möglich ist. Es handelt sich hierbei hauptsächlich um kurzkettige Substanzen bis zur Kettenlänge C₆. In geringeren Mengen werden auch länger-kettige PFAAs in die Maispflanzen transferiert, die sich bei Verfütterung an landwirtschaftliche Nutztiere in verzehrbare Gewebe anreichern können. Für die von der EFSA (2020) bewerteten PFOA, PFOS, PFHxS und PFNA, für die in der Summe eine tolerable Aufnahmemenge von 4,4 ng/kg Körpergewicht und Woche festgelegt worden ist, sind die Transferraten in die Blätter der Maispflanzen aus dem vorliegenden Versuch in Tabelle 3 dargestellt. Die Ergebnisse dienen zur Abschätzung des PFAS-Transfers im Teilpfad Boden-Pflanze in der Nahrungskette Boden-Pflanze-Tier-Mensch. Sie sind ausschließlich ein Referenzwert für die verwendeten Böden unter den gegebenen Versuchsbedingungen, da eine Vielzahl von Einflussfaktoren den Transfer von PFAS im Pfad Boden-Pflanze bestimmen. Insgesamt ist festzustellen, dass sich aus den vorliegenden Ergebnissen und bislang publizierten Transferstudien mit Pflanzen keine einheitlichen Transferraten ableiten lassen.

Tabelle 3: Transferrate (%) und Endkonzentration (mg/kg) ausgewählter PFAAs in Blättern der Gefäßversuche für die Varianten PFAA-A bzw. PFAA-B in den Gefäßversuchen mit Maispflanzen. Mittelwerte aus fünf Replikaten.

TR Blatt	PFOA	PFOS	PFHxS	PFNA
%	0,2 bzw. 0,1	0,3 bzw. 0,2	6,7 bzw. 19,4	0,2 bzw. 0,1
mg/kg	3 bzw. 4,2	0,5 bzw. 0,3	12,2 bzw. 31,9	0,3 bzw. 0,2

DiPAP-Applikationen

In den Gefäßen, die mit 6:2 diPAP dotiert worden sind, kam es zu einem Abbau der Substanzen zu PFCAs. Einen Überblick zur Stoffmengenbilanz im Gefäßversuch mit 6:2 diPAP ist in Abbildung 24 dargestellt. Zu Versuchsende konnten lediglich 13,6 mol-% der applizierten Gesamtmenge 6:2 diPAP im Boden nachgewiesen werden, 5,3 mol-% der applizierten Menge wurden zu PFCAs der Kettenlängen C₄-C₇ abgebaut. Die Gesamtwiederfindung von 19 mol-% lässt darauf schließen, dass ein großer Teil nicht detektierte Substanzen sind (Zwischenmetabolite, ultrakurzkettige Substanzen) oder als NER vorliegen. Die Hauptabbauprodukte von 6:2 diPAP sind im Gesamtsystem Boden-Pflanze PFPeA (3,0 mol-%) > PFHxA (2,3 mol-%) > PFBA (0,8 mol-%) > PFHpA (0,01 mol-%). Es werden 1,4 mol-% in der oberirdischen Pflanze akkumuliert. Wie auch in den PFAA-Varianten werden kurzkettige PFCAs der Kettenlängen C₅ > C₆ > C₄ > C₇ hauptsächlich in den Blättern nachgewiesen (0,8 mol-% bzw. 1,8 mg/kg TM) (Abbildung 25). Dabei ist die höhere Akkumulation von PFPeA, anstatt von PFBA wie in den PFAA-Applikationen, abhängig von der diPAP-Abbaurrate.

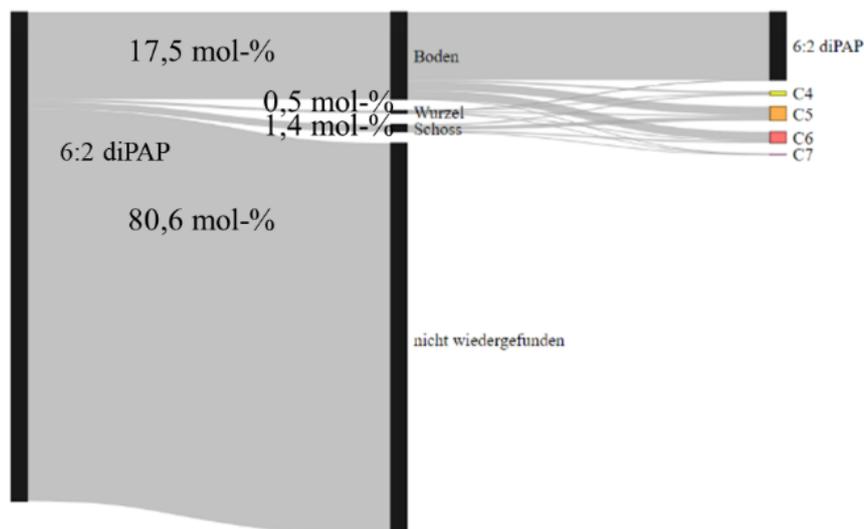


Abbildung 24: Stoffmengenbilanzen (mol-%) von 6:2 diPAP-Versuchsvariante (Gefäßversuch) bei Applikation von 1 mg/kg TM Boden (6:2 diPAP: 4,9 mg/Gefäß).

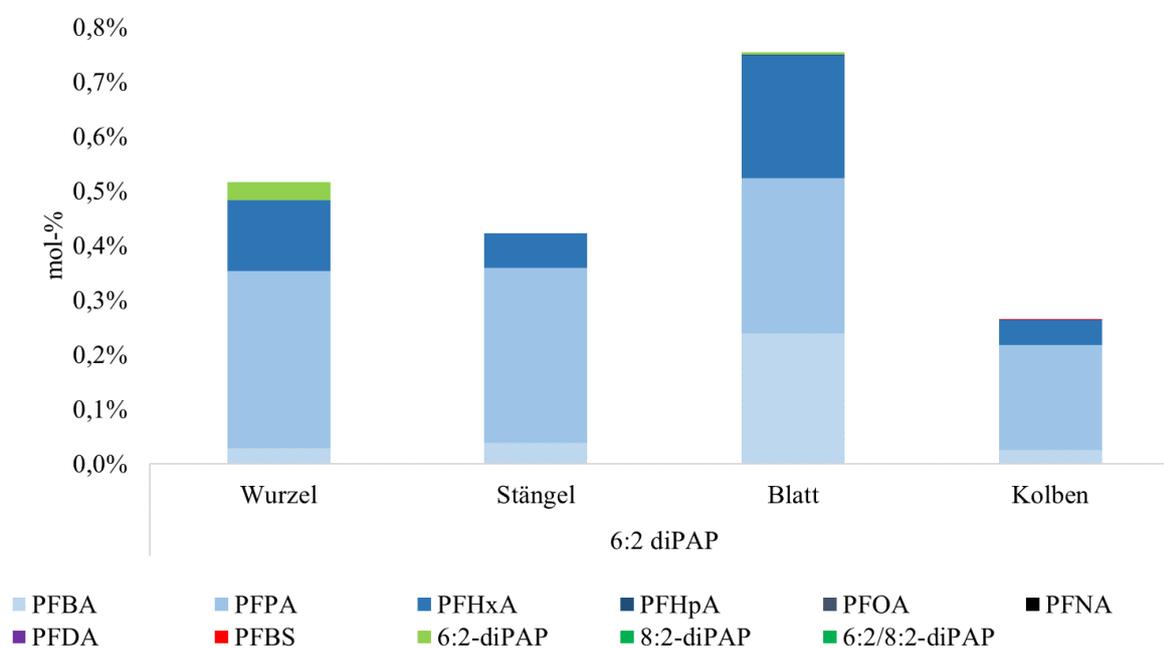


Abbildung 25: PFAS-Verteilung in der Maispflanze in der 6:2 diPAP Versuchsvariante bei Applikation von 1 mg/kg TM Boden (6:2 diPAP: 4,9 mg/Gefäß).

Der Abbau von 8:2 diPAP erfolgte in den Mitscherlich-Gefäßen mit einer $T_{1/2}$ von 78 Tagen langsamer als der von 6:2 diPAP mit einer $T_{1/2}$ von 33 Tagen. Im Vergleich zu dem Säulen- und Lysimeterversuch sind die diPAP Halbwertszeiten aufgrund der kürzeren Versuchsdauer um ein Vielfaches kürzer, da es sich nicht um einen konstanten Abbau handelt. In den Elutionskurven der Säulen (Abbildung 12) und Lysimeter (Abbildung 15 und Abbildung 18) wurden zu Versuchsbeginn ein starker Anstieg der diPAP-Abbauprodukte im Sickerwasser gefolgt von einer Absenkung bis zu einem konstanten Verlauf auf niedrigem Level beobachtet. Dieser Verlauf des PFCA'-Austrags lässt auf die Dynamik des diPAP-Abbaus zurückzuführen.

Die Abbauprodukte von 8:2 diPAP waren in Analogie zu denen des 6:2 diPAP-Abbaus um bis zu zwei C-Atome länger: PFOA (20,2%) > PFHpA (2,3 mol-%) > PFHxA (0,4 mol-%) > PFPeA (0,2 mol-%)

) > PFBA (0,1 mol-%) > PFNA (0,0001 mol-%). Mit Ausnahme von PFNA wurden diese diPAP-Abbauprodukte auch in einer Studie von Liu und Liu (2016) detektiert, in welcher der diPAP-Abbau in sterilen und unsterilen Böden untersucht wurde. Die Gesamtwiederfindung der Substanzen im vorliegenden Versuch mit 8:2 diPAP beträgt 67 mol-% von der applizierten Menge, wovon 43,2 mol-% des diPAPs hauptsächlich im Boden verblieben und 23,8 mol-% zu PFCAs abgebaut wurden. Ein Überblick zur Stoffmengenbilanz im Gefäßversuch mit 8:2 diPAP ist in Abbildung 26 dargestellt. Die Aufnahme der 8:2 diPAP-Abbauprodukte in die oberirdische Pflanze erfolgte lediglich zu 0,5 mol-% der applizierten Menge: PFPeA > PFBA > PFOA > PFHxA > PFHpA (Abbildung 27). Dies könnte in der langsameren Abbaurate von 8:2 diPAP zu kurzketziger PFCAs im Vergleich zu 6:2 diPAP begründet sein. In beiden diPAP-Varianten erfolgte der Pflanzentransfer hauptsächlich in die vegetativen Teile der Pflanze, insbesondere in die Blätter (Tabelle A-10). Die Wurzeln in beiden diPAP-Varianten enthalten ein breites PFAS-Spektrum aus den applizierten diPAPs und deren Abbauprodukten. Bei den hier gemessenen diPAPs kann nicht differenziert werden, ob die Substanzen an der Wurzel angelagert oder in die Wurzel aufgenommen wurden.

Die Ergebnisse zeigen, dass 8:2 diPAP ein langfristigeres Potential zur Nachlieferung von PFCAs im Boden bildet als 6:2 diPAP. 8:2 diPAP wird langsamer abgebaut und transformiert sowohl zu kurzen, pflanzengängigen PFCAs als auch zu langkettigen PFCAs, die bevorzugt an Bodenpartikel binden (z.B. PFOA und PFHpA). 6:2 diPAP baut sich hingegen schneller zu kurzketzigen, pflanzengängigen PFCAs ab. Allerdings konnte ein größerer Anteil des applizierten 6:2 diPAP nicht wiedergefunden werden (Abbildung 24).

Anhand der Ergebnisse zur PFAS-Verteilung in Maispflanzen und Boden wird eine Begrünung von kontaminierten Böden empfohlen. Grund ist, dass hierdurch Bodenerosion verhindert, der diPAP-Abbau infolge der höheren Bodendiversität vermutlich begünstigt und die Auswaschung von PFAAs durch ihre Wiederaufnahme und -abgabe im Pfad Boden-Pflanze ins Grundwasser verzögert würde.

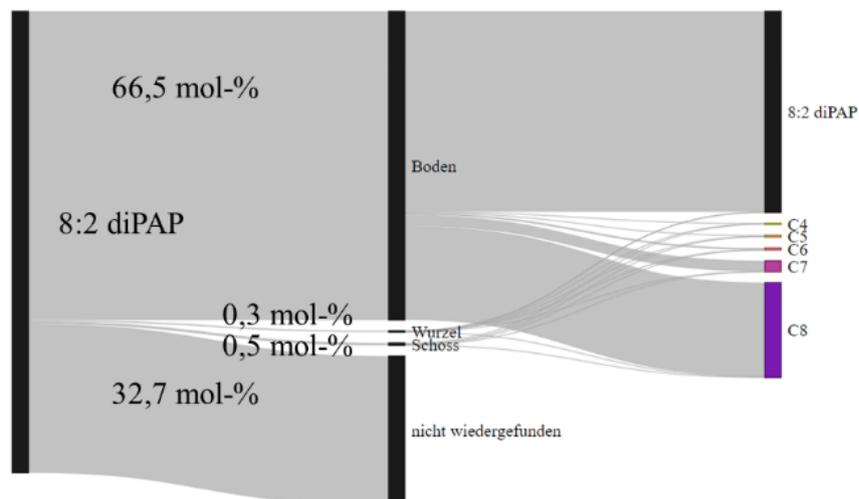


Abbildung 26: Stoffmengenbilanzen (mol-%) von 8:2 diPAP-Versuchsvariante (Gefäßversuch) bei Applikation von 1 mg/kg TM Boden (8:2 diPAP: 3 mg/Gefäß).

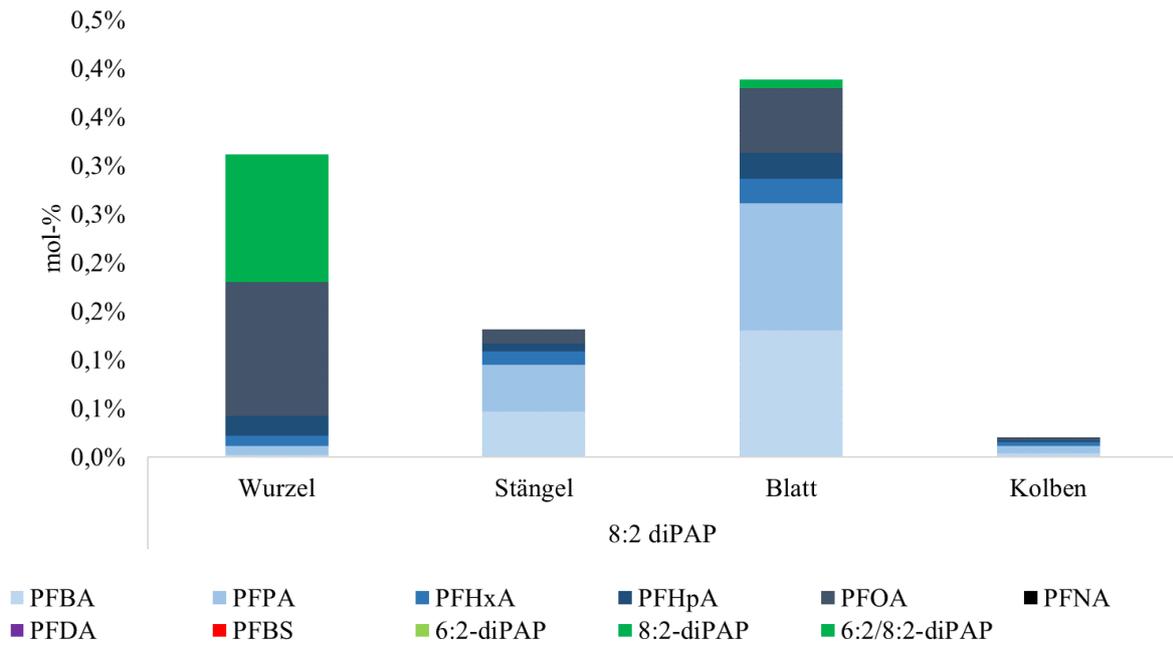


Abbildung 27: PFAS-Verteilung in der Maispflanze in den 8:2 diPAP Versuchsvariante bei Applikation von 1 mg/kg TM Boden (8:2 diPAP: 3 mg/Gefäß).

Feldböden

Aus der Berechnung von Transferfaktoren aus den PFAA- und diPAP-Varianten sollte eine Ableitung des Transfers von kontaminierten Feldböden in den Aufwuchs erfolgen. Aufgrund der Vielzahl von (unbekannten) Präkursoren und der unbekanntem Transferraten von langkettigen PFAAs ab einer Kettenlänge von C₁₁ sowie der heterogenen Verteilung von PFAS im Feld und der Vielzahl von biotischen und abiotischen Einflussfaktoren, ist eine Ableitung von Transferraten im Feld nicht möglich. Weitere Grundlagenforschung zum Einfluss der Bodenfeuchte und der Temperatur auf den Präkursorenabbau sowie die Weiterentwicklung der Analytik zur Quantifizierung weiterer im Schadensfall Rastatt/Baden-Baden relevanter PFAS sind hierfür notwendig. Die Ergebnisse der Transferversuche mit Mitscherlich-Gefäßen und Feldböden sind im Folgenden in µmol/Gefäß dargestellt (Abbildung 28). Diese Art der Darstellung ermöglicht einen Vergleich der PFAS-Gehalte zwischen den Varianten. Die PFAS-Gehalte in den Feldböden sind sowohl zu Versuchsbeginn als auch zu Versuchsende heterogen und enthalten PFCAs der Kettenlängen C₄-C₁₆, PFASs der Kettenlängen C₄, C₅, C₆ und C₈ und diPAPs (6:2, 8:2 und 6:2/8:2 diPAP). Diese Substanzen wurden ebenso in bzw. an den Wurzeln der Maispflanzen wiedergefunden. Vor allem langkettige PFCAs ab C₁₀ und diPAPs wurden vornehmlich im Boden und Wurzeln nachgewiesen, wobei der Boden von Steinbach höhere Gehalte kurzkettiger PFCAs im Vergleich zum Hügelsheimer Boden aufweist. Wie bereits in den PFAA- und diPAP-Varianten beobachtet, wiesen die auf den Feldböden gewachsenen Pflanzen hauptsächlich kurzkettige PFAAs auf, die sich hauptsächlich in den Blättern wiederfanden. Insgesamt waren die PFAS-Konzentrationen in den Pflanzen in den Varianten Steinbacher Boden (\sum PFAS Schoss: 139,0 ±11,6 µg/kg) und Hügelsheimer Boden (\sum PFAS Schoss: 122,6 ±22,9 µg/kg) vergleichbar. Unterschiede traten im Substanzmuster auf. Während im oberirdischen Teil der Pflanzen auf Hügelsheimer Böden PFCAs bis zu einer Kettenlänge von C₁₀ und PFASs bis zu einer Kettenlänge C₆ nachgewiesen wurden, wurde auf Steinbacher Boden ein vielfältigeres Spektrum identifiziert. So wurde im Stängel Perfluorundecansäure (PFUnDA, 0,2 µg/kg) und Perfluortetradecansäure (PFTeDA, 1,7 µg/kg) sowie PFOS (0,2 µg/kg) im Blatt nahe des LOQ detektiert.

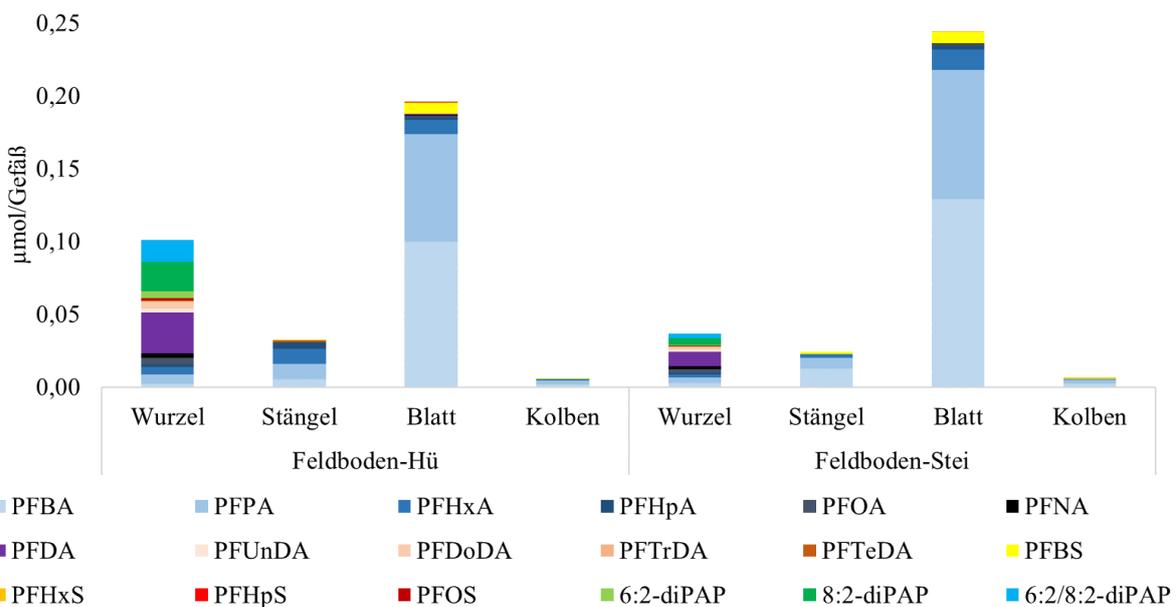


Abbildung 28: Mittlere PFAS-Stoffmenge (µmol) je Gefäß in den Maispflanzenkompartimenten, die auf kontaminierten Feldböden aus Hügelsheim und Steinbach gewachsen sind.

Wie in den Säulen- und Lysimeterversuchen mit Feldböden konnte eine hohe Differenz in den PFAS-Gehalten im Boden zwischen TBA-Methode und dTOP-Assay gemessen werden, was auf das Vorhandensein weiterer Präkursoren hinweist (Abbildung 29). Geringe Differenzen in den oberirdischen Pflanzenteilen zeigen, dass der Transfer von diPAPs in die Pflanze vernachlässigbar ist. Es wurden jedoch diPAP-Konzentrationen über der Nachweisgrenze in den Blättern aller Wiederholungen in beiden diPAP-Varianten gemessen. Es wurden etwa 0,003% (10,8 µg/kg) des applizierten 6:2 diPAP und 0,008% (29,6 µg/kg) des applizierten 8:2 diPAP in den Blättern wiedergefunden. In den Gefäßversuchen mit kontaminierten Feldböden konnten jedoch keine Präkursoren in den oberirdischen Pflanzenteilen nachgewiesen werden. Eine Kreuzkontamination kann deshalb nicht ausgeschlossen werden.

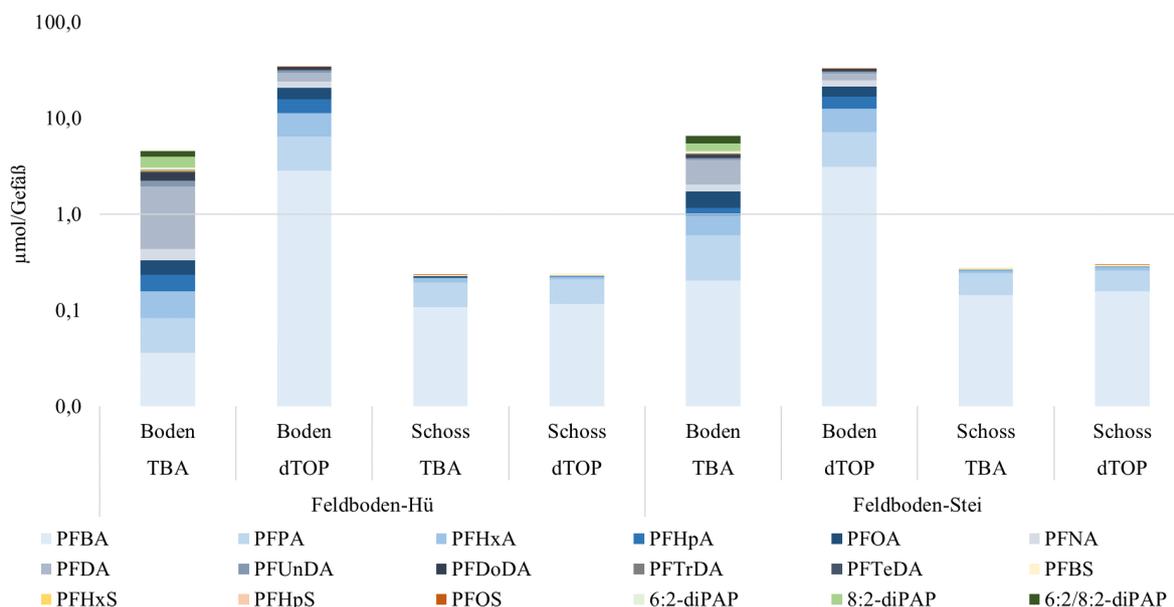


Abbildung 29: Mittlere PFAS-Mengen in Boden und oberirdischer Maispflanze nach TBA- und dTOP-Analytik in Gefäßversuchen mit Feldböden. Logarithmische Darstellung.

In Tabelle 4 sind die PFAS-Gehalte in den unterschiedlichen Varianten dargestellt (Anhang Tabelle A-10, Darstellung in µg/kg). Die Pflanzenaufnahme ist abhängig von den ursprünglichen PFAS-Konzentrationen im Boden. Für die PFAA-Varianten liegen in den Blättern deutlich höhere PFAS-Konzentrationen vor als in den Varianten mit diPAP und Feldböden, was auf die höheren Ausgangskonzentrationen und somit auf eine höhere Aufnahme von PFAAs als Reinsubstanz zurückzuführen ist. Die PFAS-Mengen in den diPAP-Varianten und den Feldbodenvarianten sind vergleichbar.

Tabelle 4: Mittlere ΣPFAS-Substanzmenge je Gefäß (µmol/kg) in Boden und Maispflanzenkompartimenten

µmol/kg	PFAA-A	PFAA-B	6:2 diPAP	8:2 diPAP	Hügelsheim	Steinbach
Boden VB¹	14,4	14,4	1,3	1,0	0,6	0,4
Boden VE²	22,3	21,9	4,0	13,2	4,6	6,5
Wurzel	2,1	3,1	0,2	0,1	0,1	0,04
Stängel	2,1	1,9	0,2	0,04	0,03	0,02
Blatt	29,1	40,0	0,3	0,1	0,2	0,2
Kolben	1,0	0,8	0,1	0,01	0,01	0,01
Schoss	32,3	42,7	0,5	0,2	0,2	0,3
Pflanze³	34,3	45,8	0,7	0,2	0,3	0,3

¹ VB-Versuchsbeginn (Ausgangsgehalt)

² VE-Versuchsende

³ Schoss + Wurzel

4.2.2. Feldversuch

In den Feldversuchen des LTZ Augustenberg an den Standorten Hügelsheim und Steinbach werden die geprüften Kulturen wie im Ackerbau üblich in Fruchtfolge angebaut. Hierbei wurde der Körnermais in den beiden Versuchsjahren jeweils in vierfacher Wiederholung auf unterschiedlichen Parzellen angebaut. Die Kontamination der PFAS-verunreinigten Äcker in Mittelbaden variiert häufig kleinräumig sehr stark, sowohl in der Höhe als auch teilweise in der Zusammensetzung der Kontamination. In Abbildung 30 ist dies für die Mittelwerte der vier Einzelparzellen an beiden Standorten, die jeweils in den Jahren 2019 und 2020 beprobt wurden, dargestellt. Auch die PFAS-Gehalte der Böden aus den Gefäßversuchen unterscheiden sich von denen der Maisparzellen im Feld, weil das Bodenmaterial für die Gefäßversuche zwar auf den Versuchsflächen entnommen wurde, jedoch nicht aus den eigentlichen Versuchspartellen, sondern aus deren Umrandungsbereichen (Wege zur Bewirtschaftung der Versuche). Eine Entnahme aus den eigentlichen Versuchspartellen hätte den Versuch zerstört.

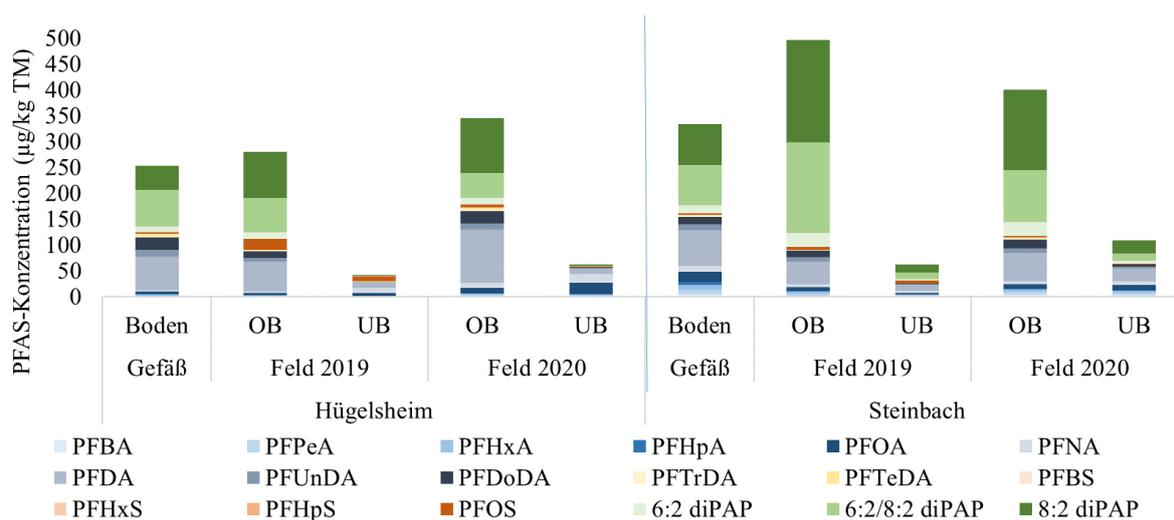


Abbildung 30: Verteilung der PFAS-Konzentrationen in den Böden der Gefäße und Feldversuche in Oberboden (OB) und Unterboden (UB)

Die Oberböden (0 – 30 cm) an beiden Standorten sind mit unterschiedlichen diPAPs in einer Größenordnung von 150 bis mehr als 300 µg/kg (Summe aus 6:2 diPAP, 6:2/8:2 diPAP und 8:2 diPAP) kontaminiert. Bei den PFCAs dominiert PFDA. Die Unterböden (30 – 60 cm) weisen deutlich geringere Gehalte an PFAS auf. Eine gewisse Verlagerung aus den Oberböden ist jedoch zu erkennen, sowohl für die PFCAs als auch für PFOS und die diPAPs. Neben einer Verlagerung mit dem Sickerwasser kann hier auf beiden Standorten auch die Bodenbearbeitung relevant für die Verlagerung sein. Insbesondere beim Anbau von Spargel werden die Anbauflächen oft deutlich tiefer als 30 cm bearbeitet.

Beim Transfer in die Maispflanzen zeigt sich das inzwischen bekannte Aufnahmemuster (Abbildung 31). Die kurzkettigen PFCAs (PFBA, PFPeA, PFHxA) werden wie in den Gefäßversuchen beim Transfer in die Pflanzen bevorzugt aufgenommen und angereichert (Bioakkumulation). Im Erntejahr 2019 wurden an beiden Standorten PFAS-Gehalte (Summe) von über 1.000 µg/kg erreicht. Diese Anreicherung erfolgt vor allem in Pflanzenorganen mit hoher Transpirationsrate (Blätter und Lieschblätter). Im Maiskorn sind nur sehr niedrige Gehalte an PFBA nachweisbar. In Maisblättern vom Standort Hügelsheim aus dem Erntejahr 2019 wurden deutliche Gehalte an diPAP gemessen. Da jedoch ansonsten im Feldversuch nur Spuren von diPAPs in den Pflanzen gefunden wurden, ist zu vermuten, dass hier eine Kontamination durch Deposition belasteter Bodenpartikel auf Blätter vorliegt.

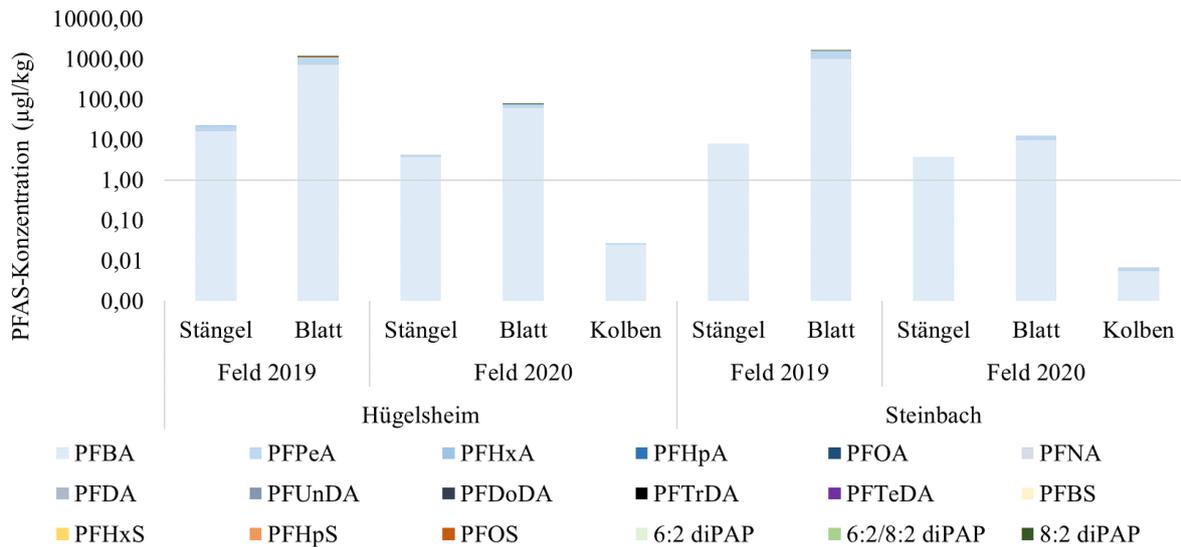


Abbildung 31: Logarithmische Darstellung der PFAS-Konzentrationen in Maispflanzenkompartimenten in den Feldversuchen auf lehmigem Sand (Hügelsheim, links) und auf lehmigem Schluff (Steinbach, rechts). Kolbengewichte wurden 2019 nicht erhoben.

Auffällig ist der sehr große Unterschied zwischen den Erntejahren 2019 und 2020 hinsichtlich des Transfers von PFAS aus den Feldeböden in die Maispflanzen. Vermutlich ist der wesentlich geringere Transfer im Jahr 2020 auf die besonderen Witterungsverhältnisse zurückzuführen. Beide Erntejahre waren trockene Jahre mit unterdurchschnittlichen Niederschlägen (Abbildung 32). Jedoch gab es im Mai 2019 ergiebige Niederschläge, so dass im vegetativen Wachstum dem Mais ausreichend Wasser zur Verfügung und zugleich die Bedingungen für eine hohe mikrobielle Aktivität im Boden günstig waren (feucht und warm). Im Jahr 2020 dagegen waren die Niederschläge in April, Mai und Juli weit unterdurchschnittlich, so dass die Maispflanzen starke Wachstumsdepressionen zeigten. Zugleich war in den trockenen Böden vermutlich die mikrobielle Aktivität gebremst und dadurch der biologische Abbau von Präkursoren behindert.

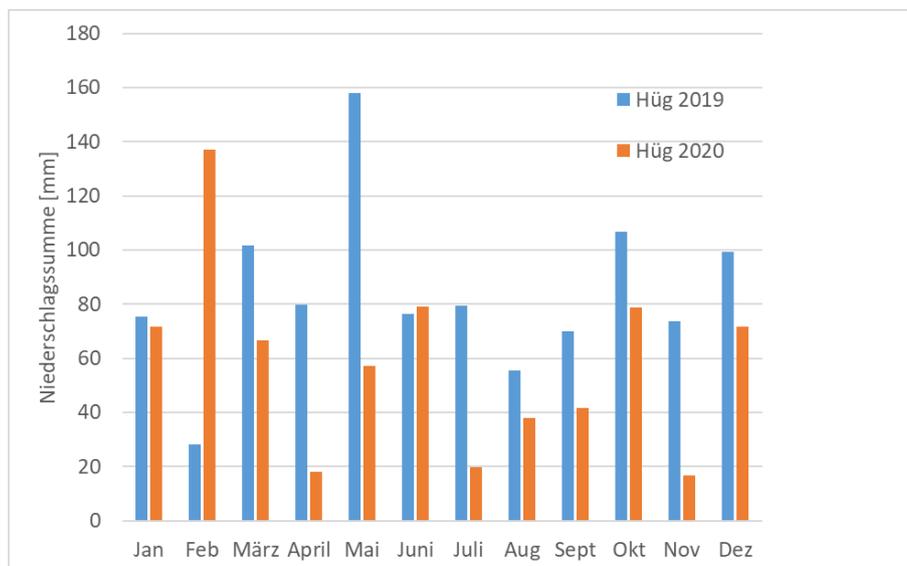


Abbildung 32: Niederschlagssumme am Standort Hügelsheim in den Anbaujahren 2019 und 2020 im Vergleich

Der Vergleich zwischen der TBA-Methode und dem dTOP-Assay zeigt deutlich, dass in den mit PFAS verunreinigten Oberböden noch erhebliche Mengen an Präkursoren vorliegen und potentiell einer Transformation in PFCAs und PFSA's unterliegen (Abbildung 33). Auch in den Unterböden ist der messbare Gehalt an PFCAs und PFSA's nach dem dTOP-Assay höher als in der TBA-Analytik. Allerdings ist die Zunahme weitaus geringer als in den Oberböden, weil hier wesentlich weniger Präkursoren vorliegen.

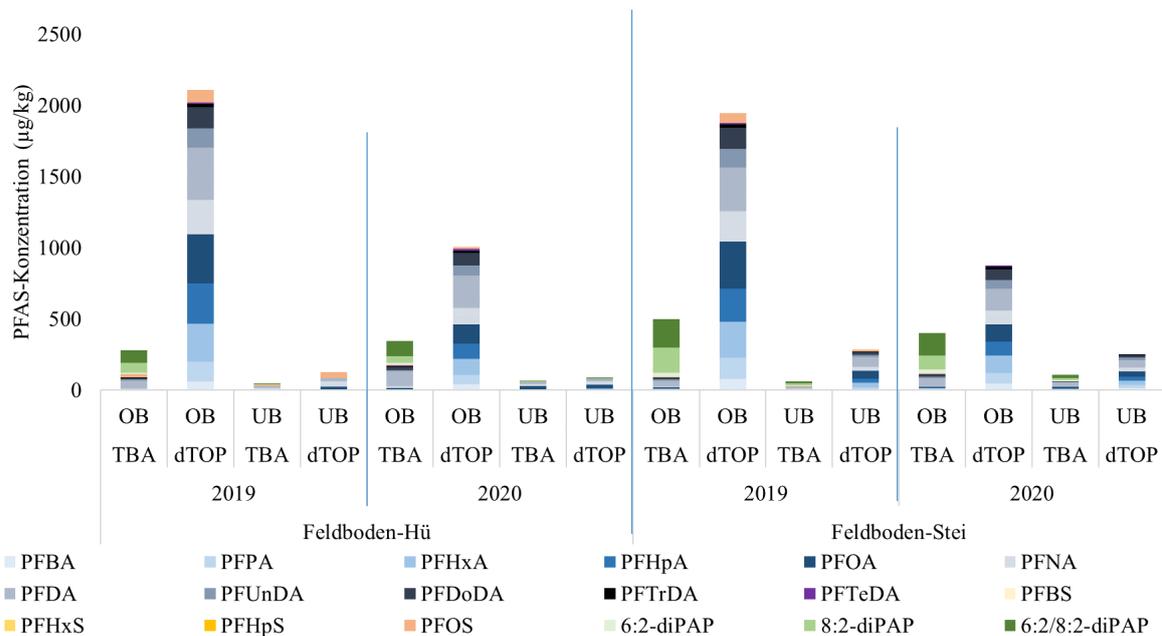


Abbildung 33: PFAS-Gehalte nach TBA- und dTOP-Analytik in Oberböden (OB, 0-30 cm) und Unterböden (UB, 30-60 cm) der Feldversuche in Steinbach und Hügelsheim zu Versuchsende.

In den Blättern der Maispflanzen verändert sich durch den dTOP-Assay die Menge und das Muster der PFCAs und PFSA's kaum (Abbildung 34). Das bestätigt, dass kein wesentlicher Transfer von Präkursoren in die Pflanzen erfolgt. Daraus lässt sich für den Schadensfall in Mittelbaden feststellen, dass der dTOP-Assay für die PFAS-kontaminierten Böden wesentliche Zusatzinformationen liefert, während er zur Beurteilung der kontaminierten Pflanzen keine zusätzlichen Informationen bringt.

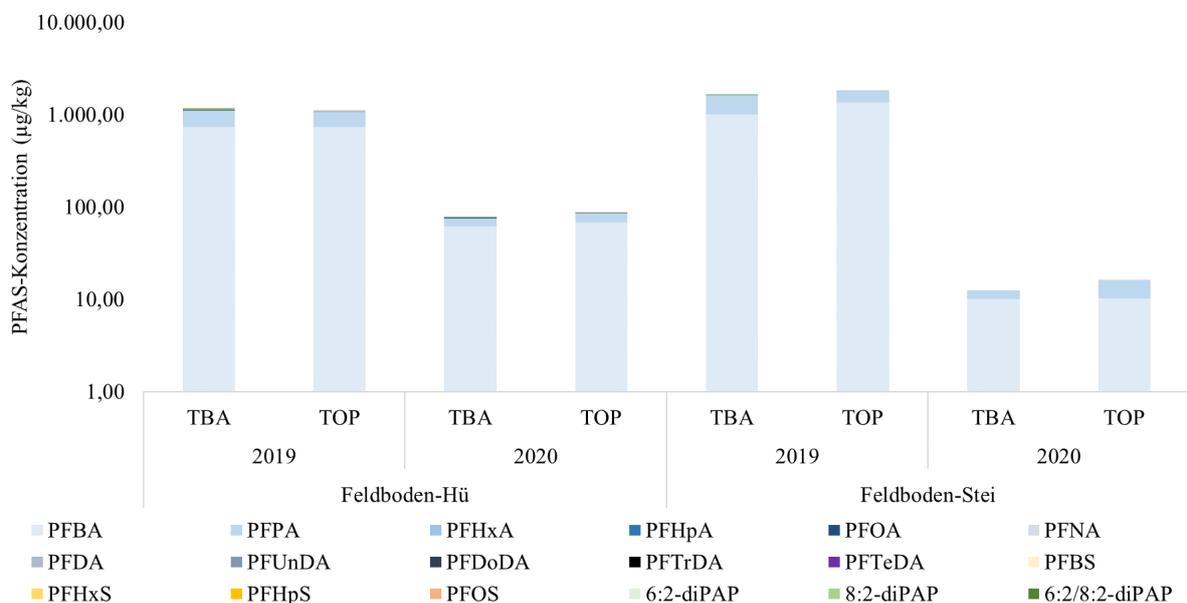


Abbildung 34: Vergleich zwischen TBA- und dTOP-Analytik der PFAS-Konzentrationen in den Blättern der Maispflanzen aus den Feldversuchen auf lehmigem Sand (Hügelsheim, links) und lehmigem Schluff (Steinbach, rechts). Logarithmische Darstellung.

4.3. Versuchsübergreifende Betrachtungen

In allen experimentellen Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass sowohl die Wiederfindung als auch der Eintrag von PFAAs (als Reinsubstanz oder aus dem Abbau von diPAPs) in Sickerwasser und Maispflanze CF_x längenabhängig ist. Der bevorzugte Eintrag von kurzkettigen PFAAs in das Sickerwasser und die Pflanzen, lässt aufgrund der höheren Löslichkeit auf eine höhere Mobilität schließen, die im Vergleich zu langkettigen Substanzen weniger an die Bodenmatrix sorbieren und weniger nicht extrahierbare Rückstände im Boden bilden. Innerhalb der Versuchszeit verblieben die diPAPs im Oberboden. Sie wurden kaum in tiefere Bodenschichten und somit nicht in das Sickerwasser oder die Pflanzen transferiert. DiPAPs werden in PFCAs unterschiedlicher Kettenlängen abgebaut mit den zuvor für PFAAs beschriebenen Umweltverhalten. Der Abbau der Präkursoren unterliegt verschiedenen Einflussfaktoren wie z.B. den Bodeneigenschaften, der Bepflanzung, der Bodenfeuchte oder Temperatur und die zudem Einfluss auf die mikrobielle Aktivität im Boden nehmen. Ein nicht unerheblicher Anteil an diPAPs entzieht sich der Stoffbilanz durch irreversible Sorption bzw. Bildung von NER im Boden. Über alle Versuche im Pfad Boden-Sickerwasser und Boden-Pflanze wurde 6:2 diPAP zu PFCAs der Kettenlängen C₅ > C₆ > C₄ > C₇ abgebaut, die Abbauprodukte von 8:2 diPAP sind analog zu denen von 6:2 diPAP mit zwei zusätzlichen C-Atomen: C₈ > C₇ > C₆ > C₅ > C₄. Dabei wurde festgestellt, dass die Halbwertszeiten sich zwischen den Versuchen unterscheiden. Tabelle 5 zeigt die Halbwertszeiten der diPAPs in allen Versuchen, bestimmt aus den zu Versuchsende gemessenen Bodengehalten von 6:2 diPAP und 8:2 diPAP. Über alle Versuche wurde für 6:2 diPAP eine kürzere T_{1/2} berechnet, was auf einen schnelleren Abbau im Vergleich zu 8:2 diPAP schließen lässt. Die Halbwertszeiten in den Säulen- und Lysimeterversuchen sind im Vergleich zu denen in den Gefäßversuchen deutlich höher. In die Berechnung der T_{1/2} fließen sowohl diPAP-Abbau als auch die Bildung von NER ein. Es ist deshalb anzunehmen, dass die T_{1/2} mit der Versuchsdauer korreliert. In den Säulen- und Lysimeterversuchen wurde ein initialer Anstieg des PFAA-Austrags im Sickerwasser gemessen, was auf eine zunächst hohe Abbaurrate der Präkursoren hinweist. In einem kurzen Versuchszeitraum ist die T_{1/2} deshalb kleiner im Vergleich zu einem langen Versuchszeitraum. Des Weiteren wird die diPAP-Abbaurrate von verschiedenen Umweltfaktoren im Feld beeinflusst, wie die Ergebnisse in den Lysimetern hinsichtlich des PFAA-Sickerwasseraustrags nach Trockenperioden zeigen. Die Berechnung von Halbwertszeiten trifft deshalb unter den vorliegenden Versuchsergebnissen wahrscheinlich keine Aussage über die reale Verweildauer von diPAPs im Boden.

Tabelle 5: Halbwertszeiten und finale Bodengehalte von 6:2 diPAP und 8:2 diPAP in den Versuchen.

T _{1/2} (Tage)	6:2 diPAP	8:2 diPAP
Säule	182	630
Lysimeter	540	769
Gefäß	33	78

Die Stoffmengenbilanzen zwischen den Säulen-, Lysimeter- und Gefäßversuchen unterscheiden sich vor allem für die Applikationen mit 6:2 diPAP (Abbildung 35). Die Anteile nicht wiedergefundener Substanzen sind in allen Versuchen höher für die Applikationen mit 6:2 diPAP im Vergleich zu 8:2 diPAP (Abbildung 35).

Anhand der vorliegenden Versuchsergebnisse wird die Bedeutung von der Durchflussrate auf den Substanztransport deutlich. Der Austrag der PFCAs‘ (diPAP-Metabolie) ins Sickerwasser ist sowohl für die Versuche mit 6:2 diPAP als auch mit 8:2 diPAP in den Säulenversuchen höher als in den Lysimetern. Der unterschiedlich schnelle Transport von PFOA‘ zwischen Säulenversuch und Lysimeterversuch verdeutlicht die Bedeutung des Wasser-Feststoff-Verhältnisses. Eine hohe Durchflussrate im Säulenver-

such führt zu einer erhöhten Auswaschung von PFOA' ins Sickerwasser. Variierende Niederschlagsereignisse im Versuchszeitraum des Lysimeterversuchs enden in einer gleichmäßigen Verteilung von PFOA' im Boden und Sickerwasser in der Bilanz zu Versuchsende. Die Bedeutung des Substanztransports in Abhängigkeit von der Durchflussrate verdeutlicht sich im PFAA-Eintrag in die Sickerwässer der Lysimeter, der variiert in Abhängigkeit von der Grundwasserneubildung und Evapotranspiration (Abbildung 18).

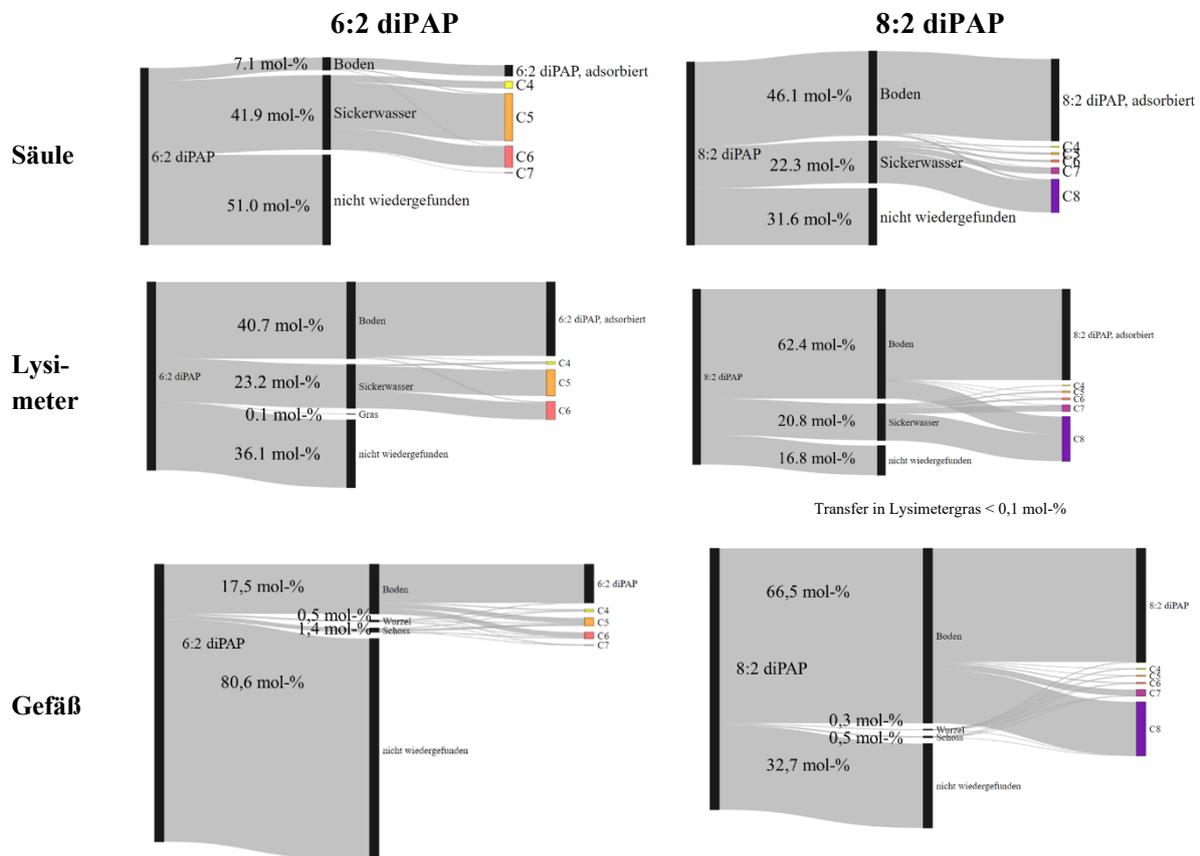


Abbildung 35: Zusammenfassung Stoffmengenbilanzen von Säulen-, Lysimeter- und Gefäßversuchen.

In den Versuchen mit Feldböden aus Hügelsheim und Steinbach ist das PFAS-Spektrum in den Böden sowohl zu Versuchsbeginn als auch zu Versuchsende vielfältig. In den Säulen und Lysimetern wurden PFCAs der Kettenlängen C₄ bis C₈ ins Sickerwasser ausgetragen. Langkettige PFCAs, insbesondere PFDA und diPAPs verblieben in den oberen Bodenschichten und wurden nicht ins Sickerwasser eingetragen (Abbildung 36). Erhöhte Gehalte an PFCAs zu Versuchsende im Vergleich zu Versuchsbeginn stehen in Verbindung mit dem Abbau von diPAPs im Versuchszeitraum. Dies wird durch die Ergebnisse des dTOP-Assays bestätigt, die im Vergleich zur TBA-Methode unbekannte Präkursoren im Boden vermuten lassen und die Feldböden somit ein unbekanntes PFCA-Reservoir im Boden darstellen.

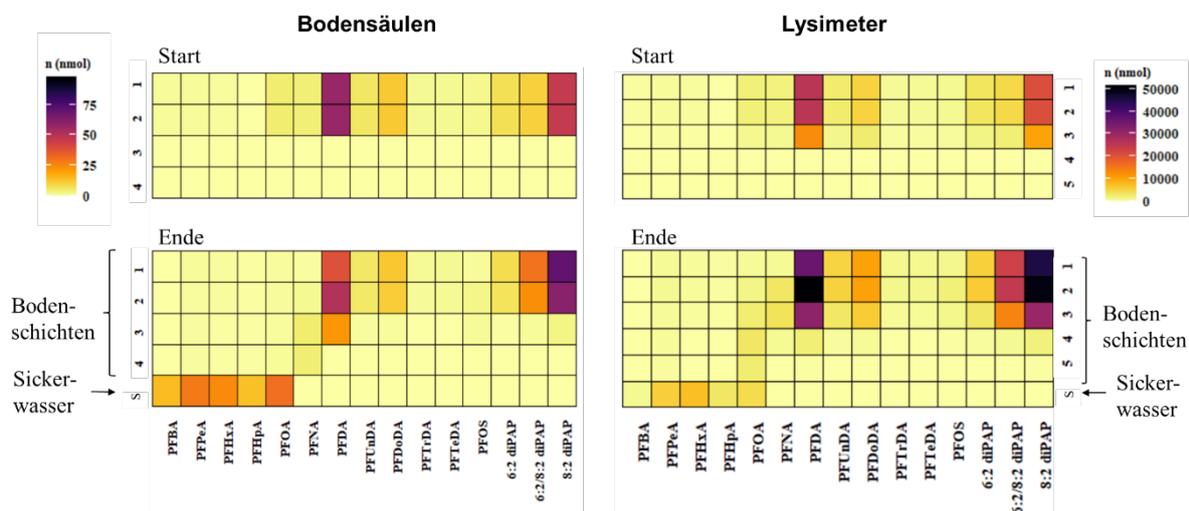


Abbildung 36: PFAS-Verlagerung und Sickerwasseraustrag in den kontaminierten Feldböden von Säulen- und Lysimeterversuchen.

In den Pflanzversuchen werden mobile PFCAs (vor allem PFBA, PFPeA) mit dem Transpirationsstrom in die vegetativen Teile der Pflanze, insbesondere die Blätter transportiert. Die generativen Pflanzenteile (Korn) weisen nur geringe PFAS-Konzentrationen auf (Abbildung 37). Die höheren Gehalte an kurz-kettigen PFCAs im Steinbacher Boden führen zu höheren Gehalten in den darauf gewachsenen Maispflanzen. Wie im Pfad Boden-Sickerwasser werden langkettige PFCAs und Präkursoren im Boden zurückgehalten. In den Gefäßversuchen mit diPAPs und Feldversuchen im Erntejahr 2019 konnten geringe Gehalte von diPAPs in den Blättern nachgewiesen werden. In den Gefäßversuchen mit Feldböden und den Feldversuchen im Erntejahr 2020 konnten jedoch keine diPAPs in den oberirdischen Pflanzenteilen detektiert werden. Aufgrund dieser inkonstanten Beobachtungen kann eine Kreuzkontamination durch luftgetragener Bodenteilchen nicht ausgeschlossen werden.

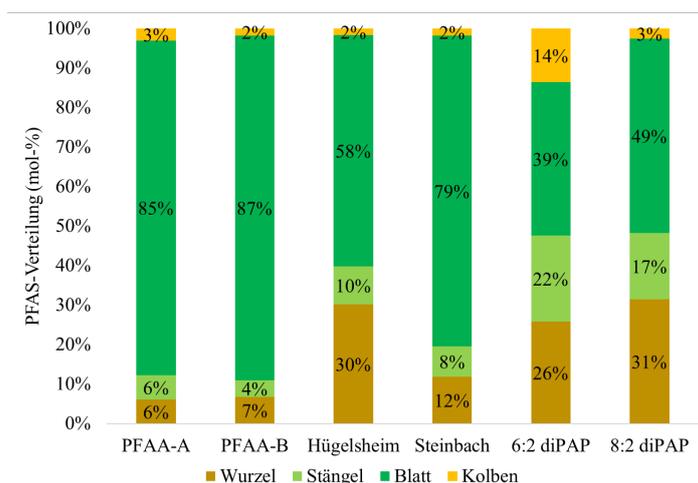


Abbildung 37: Mittlere Verteilung der Σ PFAS in der Maispflanze in den Gefäßversuchen

Die Ableitung von Transferfaktoren aus den Gefäßversuchen ins Feld ist durch die Gehalte unbekannter Präkursoren in den Feldböden und durch die ungleiche PFAS-Verteilung in den Flächen zum einen nicht möglich und zum anderen nicht praktisch anwendbar. Biotische und abiotische Faktoren beeinflussen das Substanzverhalten im Pfad Boden-Pflanze. Dies zeigen die unterschiedlichen Ergebnisse zum PFAS-Transfer in die Pflanzen zwischen den Versuchsjahren. Es sind weitere Untersuchungen zu den Einflussfaktoren auf den Transport von PFAS bzw. den Präkursorenabbau im Boden erforderlich, um deren Transfer in das Sickerwasser und die Pflanzen auch unter variierenden Umweltbedingungen besser abschätzen zu können und Grenzwerte folgerichtig abzuleiten.

4.4. Modellierung und Simulation des Verhaltens von PFAS im Pfad Boden-Sickerwasser

4.4.1. PFAA-Modellierung (Säulenversuch)

Gemäß der aufgestellten Modellierungsstrategie wurde zunächst Variante PFAA-A modelliert. Weil verschiedene Parameterkombinationen in ähnlich guten Simulationen resultieren, ist die Wahl des besten Parametersatzes für die Modellierung nicht trivial. Daher wurden wichtige Schlüsselaspekte für die Bewertung der Simulationen identifiziert, die auch für die Bewertung von realen Schadensereignissen wichtig sein können: (1) Konzentrationspeak, (2) Massenfluss und (3) Massentrückhalt im Boden. Die Vorhersage des Peaks ist insbesondere für kurzkettenige PFAAs vergleichsweise fehleranfällig. Die hohe Empfindlichkeit und die hohe Standardabweichung der Messungen können schnell dazu führen, dass ein Peak übersehen wird. Ein schwieriger Kompromiss besteht zwischen (2) und (3): Eine Überschätzung der durch den Wasserfluss transportierten Masse, führt zwangsläufig zu einer Unterschätzung der im Boden verbleibenden Masse und umgekehrt. Die Ergebnisse der Parameterbereiche der besten Simulationen wird in Tabelle 6 gezeigt. Die hier gewonnenen Parameterwerte liegen für den Sorptionsparameter K_D weit unter den berechneten nach Fabregat-Palau et al. (2021). Dies kann damit zusammenhängen, dass in den hier durchgeführten Säulenversuchen die PFAA-Masse sehr hoch war, was die Substanzmobilität erhöht haben könnte. Dieser Effekt wurde bereits in Gellrich (2014) vermutet. Dies kann besonders in realen Schadensfällen relevant sein, wenn Ko-Kontaminanten anwesend sind, mit denen die PFAS in Konkurrenz um die Sorptionsplätze stehen.

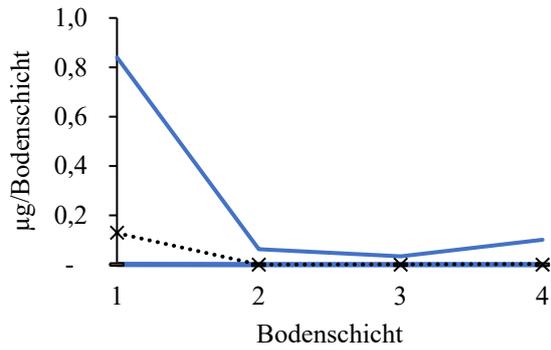
Tabelle 6: Parameterbereiche der PFAA-Modellierung (PFAA-A)

PFCA	K_D l/kg	Freundlich n -	NER Rate 1/Tag	Anionenausschluss %	RMSE Boden μg	RMSE Sickerwasser μg
PFBA	[0,00; 0,10]	[0,70; 0,94]	-	[2,4; 15,0]	[0; 0,4]	[15,6; 31,3]
PFPeA	[0,00; 0,11]	[0,95; 1,00]	-	[2,8; 15,0]	[0; 0,4]	[15,0; 32,2]
PFBS	[0,00; 0,10]	[0,70; 1,00]	-	[0,4; 15,0]	[0; 0,5]	[9,8; 29,0]
PFHxA	[0,00; 0,05]	[0,70; 1,00]	-	[0; 7,2]	[0; 0,2]	[14,1; 29,7]
PFHpA	[0,02; 0,18]	[0,70; 1,00]	-	[0; 10,7]	[0,3; 0,6]	[10,6; 30,0]
PFHxS	[0,15; 0,45]	[0,70; 0,98]	[0; 0,0020]	[0; 6,4]	[0,5; 1,9]	[5,0; 28,0]
PFOA	[0,37; 0,65]	[0,70; 1,00]	[0,0009; 0,0100]	[0; 7,1]	[1,0; 2,0]	[3,1; 11,6]
PFNA	[1,67; 2,40]	[0,82; 1,00]	[0,0009; 0,0019]	[0; 4,0]	[3,0; 4,1]	[0,6; 4,6]
PFOS	[4,47]	[0,92]	[0,0011]	[5,7]	[23,2]	[0,2]
PFDA	[5,57]	[0,84]	[0,0026]	[4,1]	[9,2]	[0]

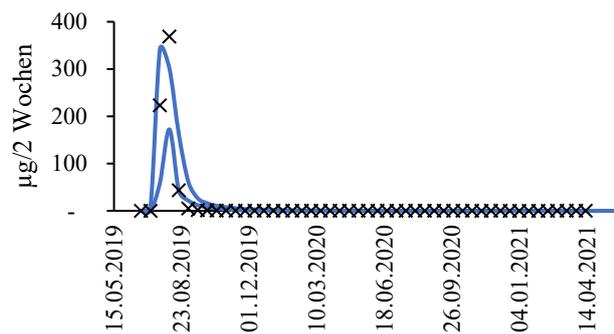
Nachfolgend sind beispielhaft die Modellierungsergebnisse von PFOA und PFPeA der Variante PFAA-A (Abbildung 38) und Variante PFAA-B (Abbildung 39) dargestellt. Der Parameterbereich ist besonders bei kurzkettenigen, hier am Beispiel PFPeA zu sehen, sehr eng, da die gewählten Parameter, insbesondere der K_D -Wert, nahe null liegen. Die gezeigten Ergebnisse stellen die Dynamik der Stoffflüsse gut dar. Die modellierten Werte der Substanzen im Boden treffen die Größenordnung der gemessenen Werte, mit leichten Abweichungen. Die Ergebnisse der Modellierung der anderen Substanzen ist im Anhang (Abbildung A-47 und Abbildung A-48) dargestellt.

PFAA-A

PFPeA im Boden

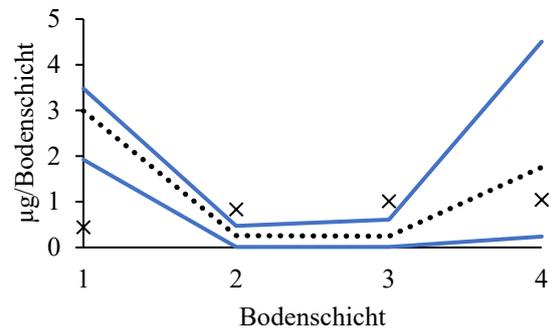


PFPeA im Sickerwasser

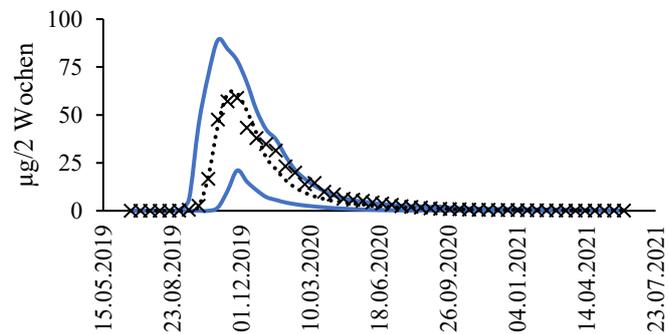


— Unsicherheitsbereich
 modelliert (beste Anpassung)
 x gemessen

PFOA im Boden



PFOA im Sickerwasser



— Unsicherheitsbereich
 modelliert (beste Anpassung)
 x gemessen

Abbildung 38: Modellierungsergebnis des Säulenversuchs für PFOA (oben) und PFPeA (unten) aus Variante PFAA-A: Masse im Boden (µg/Bodenschicht), Masse im Sickerwasser (µg/2 Wochen).

4.4.2. DiPAP-Modellierung (Säulenversuch)

Für beide Ansätze wurden zunächst ausschließlich die im Säulenversuch wiedergefundenen Präkursorenmassen (inkl. Transformationsprodukte) simuliert (6:2 diPAP: 568,9 µg, 8:2 diPAP: 791,9 µg), d.h. NER wurden nicht dynamisch simuliert. Die Abbaugeschwindigkeit für die Biotransformation wurde der wässrigen Phase zugeordnet und zusammen mit den Stoffparametern kalibriert. Die Parameter der Transformationsprodukte wurden aus den Ergebnissen der PFAA-A Variante übernommen. Die Anteile der Transformationsprodukte an der umgewandelten Masse (ff) (siehe Tabelle 8) beziehen sich auf die transformierte Masse (6:2 diPAP: 497,6 µg, 8:2 diPAP: 274,4 µg) und wurden aus den Messergebnissen des Säulenversuchs gewonnen. Hierbei ist die Summe von ff nicht 100%, da durch die Transformationsprozesse Moleküle bzw. Atome abgespalten werden. Nicht gemessene Zwischenprodukte wurden der nicht wiedergefundenen Masse zugeordnet, die in der Modellierung vernachlässigt wurde.

Tabelle 8: PFCA-Umwandlungsprodukte (PFCA) in Bodensäulensystemen am Ende der 6:2 diPAP und 8:2 diPAP Studie. Der Anteil der an der transformierten Masse (ff) bezieht sich auf den Anteil der wiedergewonnenen transformierten Masse.

PFCA	M µg/µmol	6:2 diPAP			8:2 diPAP		
		n µmol	m µg	ff -	n µmol	m µg	ff -
PFBA	214,04	0,12	25,07	0,050	0,01	2,88	0,010
PFPeA	264,05	0,78	206,88	0,416	0,02	6,21	0,023
PFHxA	314,05	0,36	111,65	0,224	0,03	8,62	0,031
PFHpA	364,06	0,00	1,18	0,002	0,08	28,50	0,104
PFOA	414,07	-	-	-	0,41	170,42	0,621

M Molare Masse (g/mol)

n Molmenge (mol)

m Masse (g)

ff formation fraction (-), beziehen sich auf die transformierten und gefundenen Stoffmengen der PFAA' auf Basis der 1 mol diPAP = 2 mol PFAA Umrechnung

Die Ergebnisse, der in dem Modellsetup erläuterten Ansätze, werden im Folgenden dargestellt. Zunächst wurde die Modellierung mit **dem ersten Ansatz** (Abbildung 40, **links**) durchgeführt, bei dem die Umwandlungsrate konstant bleibt und kein Einfluss der Bodenfeuchte implementiert ist. Es bestanden verschiedene Kombinationsmöglichkeiten von diPAP-Stoffparametern, welche die Darstellung zwischen Anfangs- und Endgehalt erlaubten, lediglich die Abbaurate und der Sorptionsparameter (K_D) wurden in diesen Fällen verändert. Die Austragskurve der PFAAs im Sickerwasser würde für die verschiedenen Parameterwerte der diPAP-Simulation mit einem qualitativ ähnlichen Austragsverlauf reagieren. Aus diesem Grund wurde die Basissimulation (Simulation des diPAP Abbaus) für alle PFAA-Simulationen mit den gleichen Parameterwerten durchgeführt. Der Vorteil hierbei ist unter anderem eine bessere Vergleichbarkeit beider Ansätze (Veränderung der Abbaurate abhängig von der Bodenfeuchte). Es wurden drei Simulationen durchgeführt, mithilfe der Ergebnisse aus PFAA-A: (1) die beste Anpassung im Sickerwasser, (2) die mobilste Einstellung und die (3) immobilste Einstellung.

Die Abbaudynamik des **ersten Ansatzes** (ohne Veränderung der Abbaurate für 6:2 diPAP über die Zeit) ist in Abbildung 40 (**links**) dargestellt. Keine der Parametereinstellung für PFPeA' aus der PFAA-A Variante kann die Austragsdynamik adäquat darstellen: Der Peak wurde unterschätzt, was darauf hindeutet, dass vor dem ersten Perkolat im Modell zu wenig diPAP umgewandelt wurde. Die abrupte Abflachung der Substanzmasse im Sickerwasser (Ende August 2019) wurde ebenfalls nicht charakteristisch getroffen, was auf den eingestellten kontinuierlichen Abbau 1. Ordnung zurückgeführt werden kann. Der **zweite Ansatz** (Abbildung 40, **rechts**) bezieht den Einfluss der Bodenfeuchte auf den diPAP-Abbau ein und es wurde eine schnellere Biotransformation eingestellt und die Transformationsrate nach einem bestimmten Datum stark verringert. Dieses Datum entspricht ungefähr dem Tag, an dem sich eine gleichmäßige Bodenfeuchtigkeit eingestellt hatte (6:2 diPAP: 05.07.2019, 8:2 diPAP: 05.07.2019). Dies

wurde anhand der Bodenfeuchtwerte der Wasserflusssimulation ermittelt. Die Modellierung der Austragskurven unter Einbezug der zwei diPAP-Transformationsraten und der PFAA-Austragsraten stimmt qualitativ mit den gemessenen Daten überein, insbesondere im Peakwert und im Abflachen der Kurve. Die Einstellung der besten Parameterzusammensetzung aus PFAA-A konnte die Masse von PFPeA' sehr gut darstellen. Der Bereich zwischen den drei verschiedenen Kurven (Parametereinstellung (1) bis (3)) beinhaltet fast alle Messpunkte. Da die zeitliche Veränderung der Abbauraten aus modelltechnischen Gründen manuell vorgenommen werden musste, konnte keine automatische Optimierung der Simulationen erfolgen.

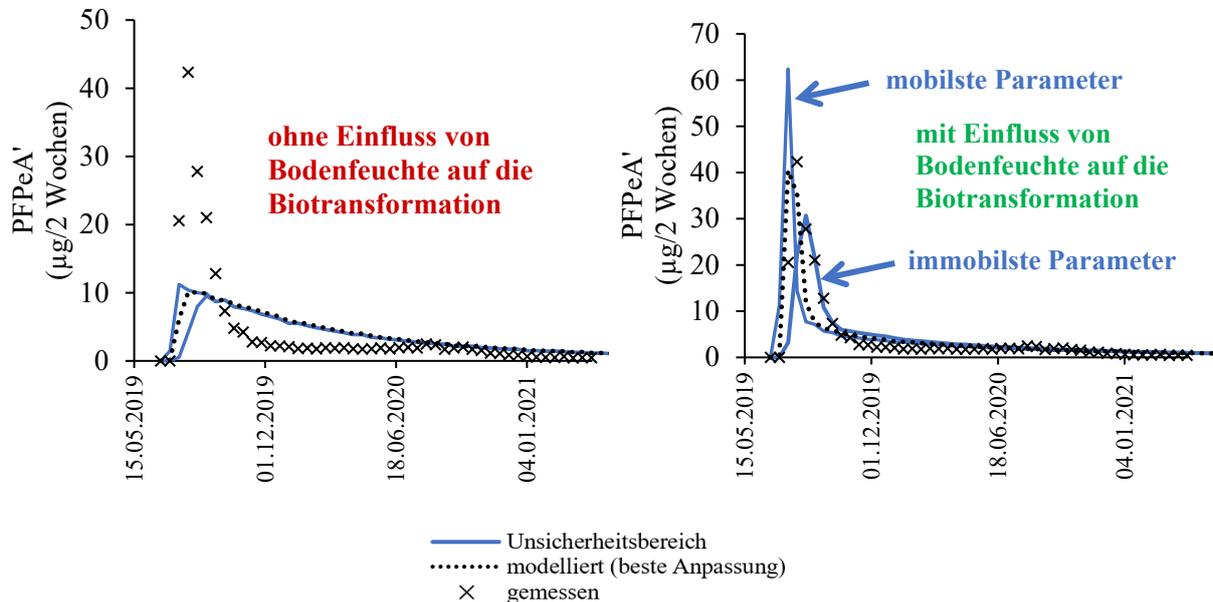


Abbildung 40: Vergleich von zwei diPAP-Transformationsansätzen. Austrag von PFPeA' im Sickerwasser der Säulenversuche (µg/2Wochen). Links: Ohne Einfluss der Bodenfeuchte auf die Biotransformationsrate. Rechts: Mit Einfluss von Bodenfeuchte auf die Biotransformationsrate. PFPeA' Massenausrag im Sickerwasser als Transformationsprodukt von 6:2 diPAP.

Die Messwerte von 6:2 diPAP im Boden (Abbildung 41) wurden, ausgenommen einer Abweichung in Bodenschicht 3, für beide Ansätze gut dargestellt.

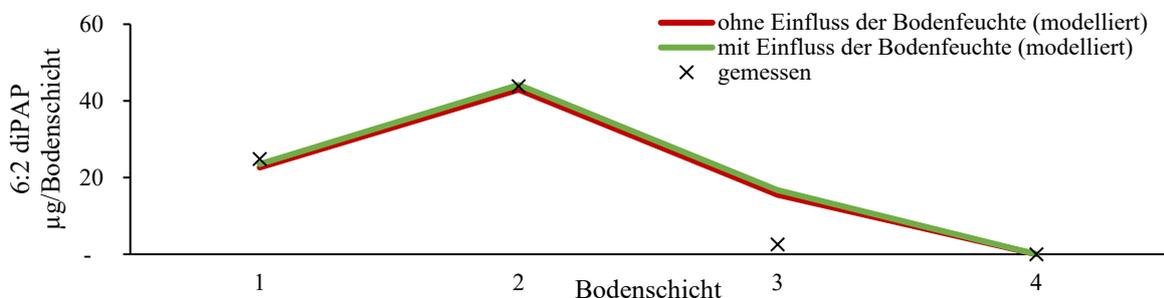


Abbildung 41: 6:2 diPAP (µg/Bodenschicht) am Ende des Experiments. Vergleich der gemessenen Masse und modellierten Masse (mit und ohne Einfluss der Bodenfeuchte).

Beide Ansätze wurden für das langsamer transformierende 8:2 diPAP ebenfalls angewendet, hier exemplarisch für das Hauptabbauprodukt PFOA'. Es wurden ebenfalls die Ergebnisse aus PFAA-A verwendet mit dem besten Parametersatz für PFOA', der mobilsten und der immobilsten Einstellung. Der Vergleich der beiden Ansätze (mit und ohne Einfluss der Bodenfeuchte) ist in Abbildung 42 dargestellt. Analog zu Abbildung 40 konnte eine konstante Abbauraten 1. Ordnung keine Erklärung für die Austragsdynamik von PFOA' liefern (s. Abbildung 42, links). Erst die Einstellung einer schnellen Abbauraten

folgt von einer langsamen Abbaurrate zum Zeitpunkt des Erreichens einer konstanten Bodenfeuchte, führte zu der beobachteten Austragsdynamik (vgl. Abbildung 42, rechts). Die Ränder des Unsicherheitsbereiches (mobilste, immobilste Einstellung) zeigen eine erhebliche Unsicherheit der Masse im Sickerwasser. Die Austragskurve, die den Parameterbereich mit der besten Anpassung von PFOA' aus PFAA-A zugrunde liegt, bildet die Austragsdynamik der gemessenen gut ab. Die verbleibenden 8:2 diPAP Massen in den verschiedenen Bodenschichten (Abbildung 43) wird für beide Ansätze ausreichend gut modelliert. Die Massen werden, mit Ausnahme von Bodenschicht 4, jeweils über- und unterschätzt, die Größenordnung und der qualitative Verlauf wurden jedoch sehr gut getroffen.

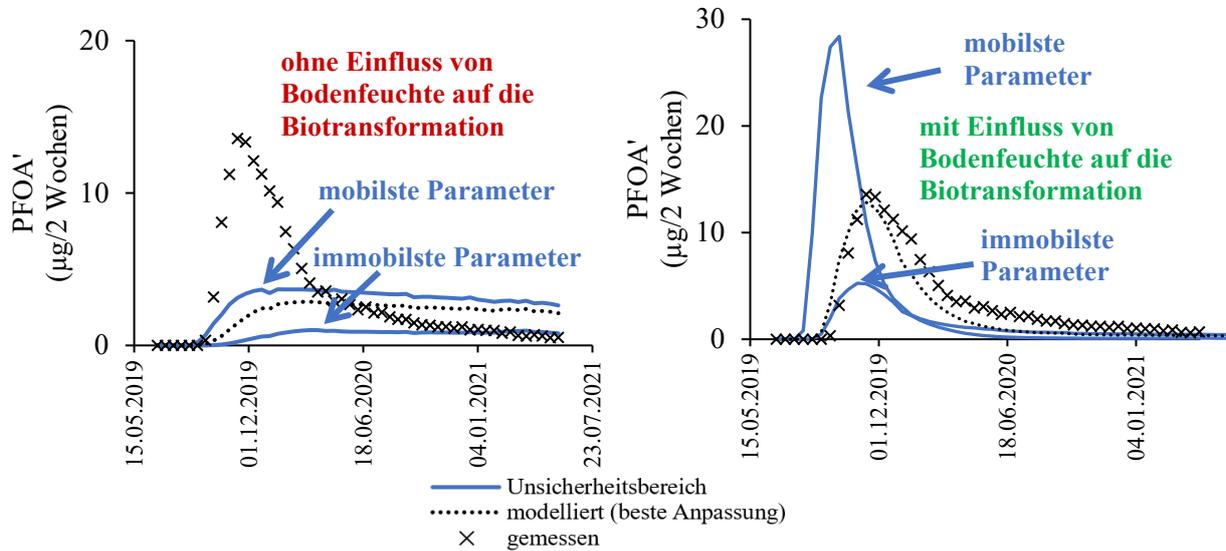


Abbildung 42: Vergleich von zwei diPAP-Transformationsansätzen. Austrag von PFOA' im Sickerwasser der Säulenversuche (µg/2 Wochen). Links: Ohne Einfluss der Bodenfeuchte auf die Biotransformationsrate. Rechts: Mit Einfluss von Bodenfeuchte auf die Biotransformationsrate. PFOA' Massenausrag im Sickerwasser als Transformationsprodukt von 8:2 diPAP.

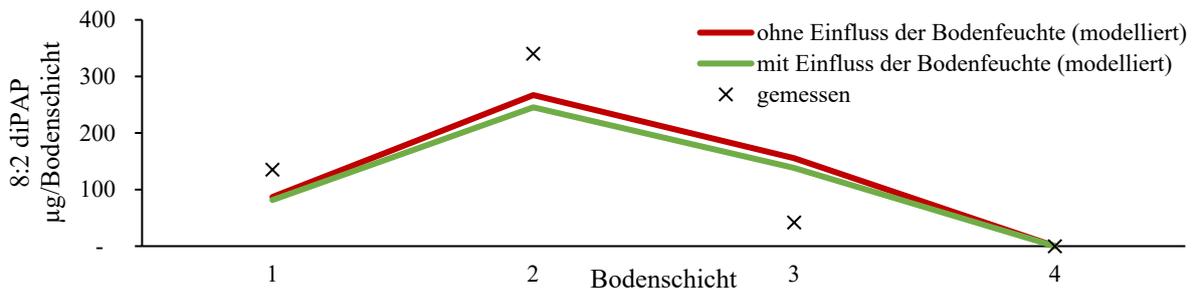


Abbildung 43: 8:2 diPAP (µg/Bodenschicht) am Ende der Säulenversuche. Vergleich der gemessenen Masse und modellierten Masse (mit und ohne Einfluss der Bodenfeuchte).

Für den zweiten Ansatz beider diPAPs kommen mehrere Parametersätze (Sorptionparameter, Abbaurrate) in Frage, die hier aufgrund der fehlenden Messpunkte nicht verifiziert werden konnten. Der Einfluss der Bodenfeuchte ist jedoch ein Erklärungsansatz, der maßgebend für die diPAP-Abbaurrate sein könnte und sollte in detaillierteren Versuchen untersucht werden, um die hier aufgestellte Hypothese, zu prüfen.

4.4.3. DiPAP-Simulation (Lysimeterversuch)

Die Anteile der Transformationsprodukte von 6:2 und 8:2 diPAP an der umgewandelten Masse (ff) in den Lysimetern sind in Tabelle 9 dargestellt. Die Substanzparameter wurden hierbei ebenfalls aus

PFAA-A entnommen. Es wurde analog zur Modellierung des Säulenexperiments (1) die beste Anpassung im Sickerwasser, (2) die mobilste Einstellung und die (3) immobilste Einstellung der Abbauprodukte benutzt.

Tabelle 9: PFCA-Umwandlungsprodukte (PFCA') am Ende der Lysimeterstudien. Der Anteil der an der transformierten Masse (ff) bezieht sich auf den Anteil der wiedergewonnenen transformierten Masse, welche über die Molmenge berechnet wurde. Mittelwerte des Duplikats.

PFCA'	M mg/mmol	6:2 diPAP			8:2 diPAP		
		n mmol	m mg	ff -	n mmol	m mg	ff -
PFBA	214,04	0,016	3,5	0,022	0,005	1,1	0,006
PFPeA	264,05	0,209	5,2	0,352	0,010	2,7	0,014
PFHxA	314,05	0,143	44,9	0,286	0,013	4,0	0,020
PFHpA	364,06	<0,001	0,1	0,001	0,043	15,8	0,080
PFOA	414,07	-	-	-	0,193	80,0	0,404

M Molare Masse (g/mol)
 n Stoffmenge (mol)
 m Masse (g)
 ff formation fraction (-)

Der optimierte Sickerwasserfluss aus dem Lysimeter (gemessen und modelliert) und die Niederschlagsdaten sind in Abbildung 44 dargestellt. Die Modellgüte wurde hierbei mit der Kling-Gupta-Effizienz (KGE) berechnet und beträgt 0.72 (beste Anpassung: KGE=1).

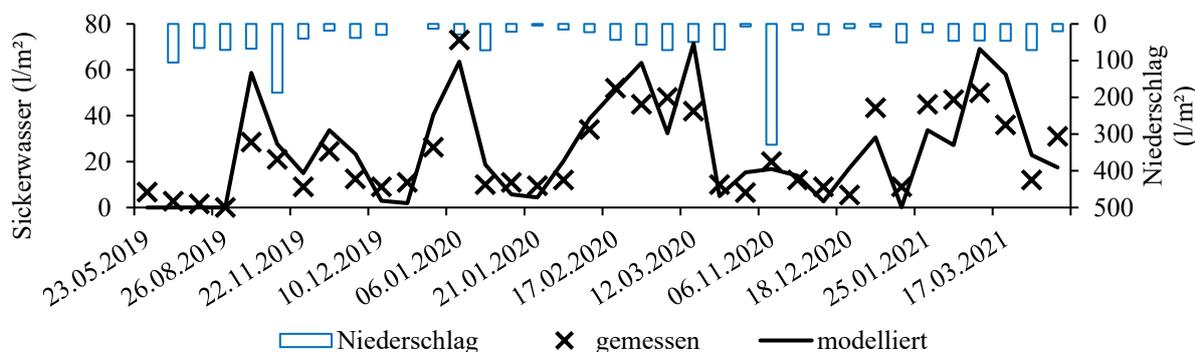


Abbildung 44: Gemessener und modellierter Sickerwasserfluss des 6:2 diPAP Lysimeters (l/m²) und gemessene Niederschlagsmenge (l/m²). Die Werte entsprechen den im Messintervall kumulierten Werten.

Die hydrologischen Parameter wurden festgesetzt und die Substanzsimulation der beiden diPAP durchgeführt. Für die Simulation mussten variierende Bodenfeuchte und wechselnde Temperaturen unter Freilandbedingungen und deren Einfluss auf die diPAP-Abbauraten berücksichtigt werden. Der temperaturabhängige Abbau ist bereits im Modell implementiert und beruht auf Grundlage der Gleichungen von Boesten und Linden (1991).

Der erste Ansatz (gleichbleibende Abbauraten) wurde mit und ohne temperaturabhängigen Abbau durchgeführt. Die Verwendung der aus dem diPAP-Abbau ermittelten Abbauraten (erster Ansatz) führte in der Simulation zu einem überschätzten Substanzabbau. Dies geht auch aus einem Vergleich der Messdaten aus den Säulen- und Lysimeterexperimenten hervor. Zu Versuchsende betrug die simulierte Masse im Boden der 6:2 diPAP-Applikation 95 mg (ohne Temperatureinfluss) und 187 mg (mit Temperatureinfluss), die gesamte gemessene Masse betrug im Vergleich 246 mg. Die Modellierung von PFPeA' im Sickerwasser konnte durch beide Ansätze dargestellt werden (Abbildung 45). Es ist jedoch zu beachten, dass im ersten Ansatz, (Abbildung 45b) wesentlich mehr abgebaut wurde, was die Überschätzung des Massenflusses erklärt.

Die gesamte abgebaute Masse aus 8:2 diPAP zwischen Säulen- und Lysimeterversuch ist ähnlich im Gegensatz zur Modellierung des 6:2 diPAP-Abbaus. Bisher konnte hierfür keine abschließende Begründung gefunden werden, jedoch konnte in den Modellierungsergebnissen dieser Zusammenhang widerspiegelt werden.

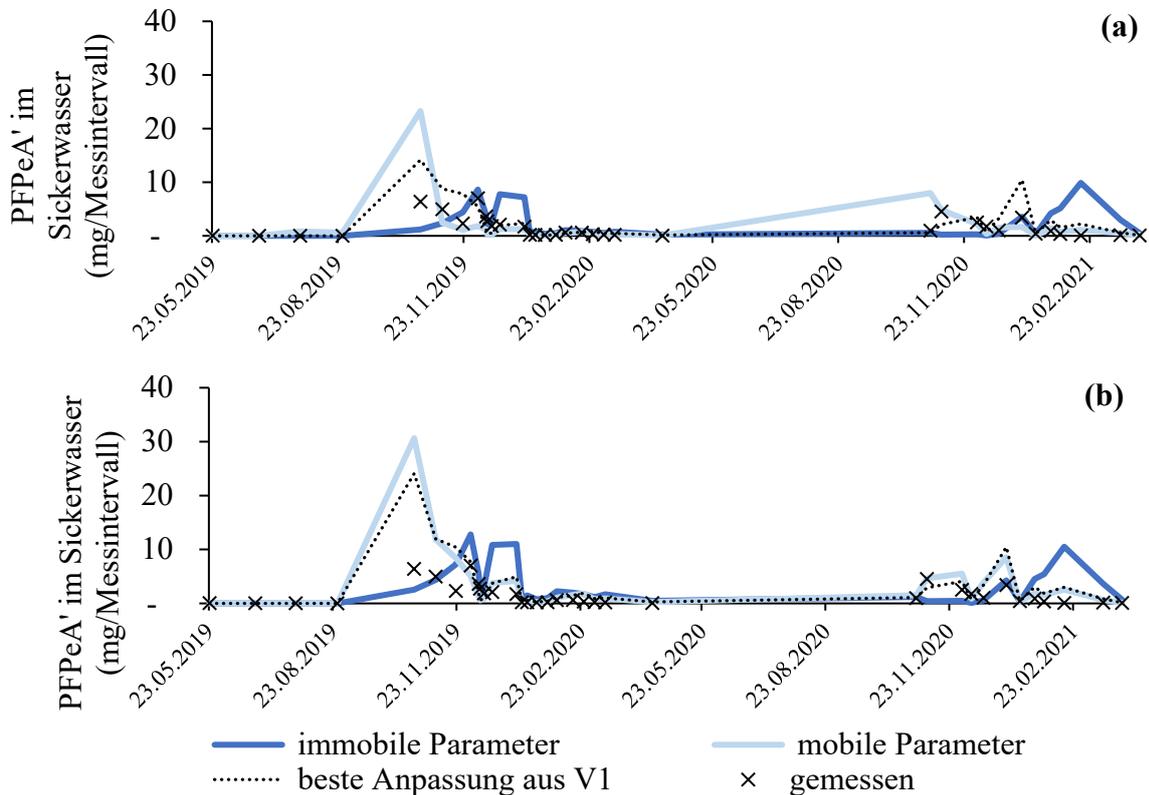


Abbildung 45: Verlauf der Masse des 6:2-Transformationsproduktes PFPeA' im Sickerwasser der Lysimeter (Mittelwert, Lysimeterversuch). Modellierung des Ansatzes mit Einfluss der Temperatur auf die Abbaurrate (a) und ohne (b). Es wurden PFPeA'-Parameter aus PFAA-A (V1) verwendet.

Bei der 8:2 diPAP-Modellierung wurden unter derselben Herangehensweise wie bei der Modellierung von 6:2 diPAP 370 mg (ohne Temperatureinfluss) und 432 mg (mit Temperatureinfluss) 8:2 diPAP Masse gefunden. Die gemessene Gesamtmasse am Ende des Versuchs betrug 316 mg. Sowohl in der 6:2 diPAP- als auch in der 8:2 diPAP-Simulation wurde die abgebaute Masse unterschätzt, wie auch die PFOA'-Modellierung zeigt (Abbildung 46). Die Austragsdynamik wurde jedoch gut wiedergegeben.

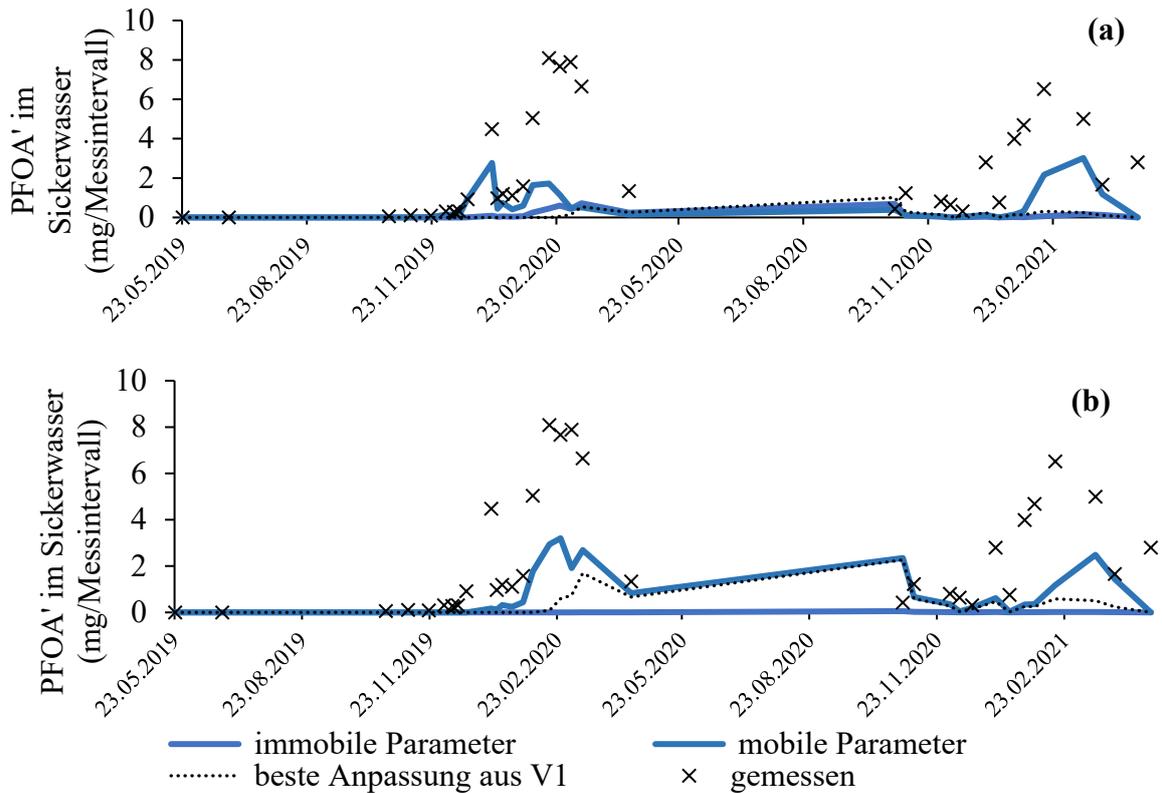


Abbildung 46: Verlauf der Masse des 8:2-Transformationsproduktes PFOA' im Sickerwasser der Lysimeter (Mittelwert, Lysimeterversuch). Modellierung des Ansatzes mit Einfluss der Temperatur auf die Abbaurate (a) und ohne (b). Es wurden PFOA'-Parameter aus PFAA-A (V1) verwendet.

Effekte von Temperatur und Bodenfeuchte auf die Abbauraten können der Auslöser für die beobachteten Austragsdynamiken sein. Es bestehen jedoch einige offene Fragen insbesondere bezüglich der Einflussparameter auf die Abbaudynamiken von 6:2 diPAP und 8:2 diPAP, die sich im Freilandlysimeter im Vergleich zum Säulenversuch stärker voneinander unterscheiden. Hierzu besteht weiterer Forschungsbedarf.

5. Zusammenfassung

Hintergrund des Forschungsprojektes PROSPeCT ist der Schadensfall in Baden-Württemberg bei dem hunderte Hektar landwirtschaftliche Nutzfläche durch mit Per- und Polyfluoralkylsubstanzen (PFAS) enthaltene Papierschlämme kontaminiert wurden und zu Belastungen mit PFAS von Boden, Nutzpflanzen und Grundwasser führte. PROSPeCT hatte zum Ziel den Kenntnisstand zum Umweltverhalten von PFAS im Pfad Boden-Wasser-(Mais-)Pflanze zum einen zu erweitern und zum anderen mittels eines Modellierungsansatzes abzubilden. Die in den Papierschlämmen vorhandenen Präkursoren, vor allem diPAPs, wurden hinsichtlich ihres Abbauverhaltens zu mobilen PFAAs, die in Grundwasser und Pflanzen eingetragen werden, untersucht. In fünf Arbeitspaketen, welche die Projektorganisation (AP 1), die experimentellen Versuche (AP 2 und 3), die Analytik (AP 4) und die Modellierung (AP 5) umfassten, wurde die Problematik ganzheitlich bearbeitet. Sowohl in den Versuchen zum Pfad Boden-Grundwasser (Säulenversuche und Freilandlysimeter) als auch zum Pfad Boden-Maispflanze (Gefäßversuche und Freilandfeldversuche) wurden die PFAS-Gehalte in Feldeböden untersucht bzw. Reinsubstanzen (PFAAs und 6:2 und 8:2 diPAP) auf PFAS-freie Böden appliziert, um das Austrags- und Abbauverhalten zu bilanzieren. PFAS in den Matrices Boden, Wasser und Pflanzenmaterial wurden mittels TBA-Methode (Targetanalyse mit Extraktion unter Verwendung von Tetrabutylammonium und tert-Butylmethylether) als auch per dTOP-Assay (Summenparameterbestimmung) analysiert.

In allen experimentellen Versuchen konnte ein CF_x längenabhängiges Substanzverhalten festgestellt werden. Kurzkettige Substanzen ($\leq C_7$) sind mobiler und wurden fast vollständig ins Sickerwasser ausgetragen bzw. vermehrt in die Maispflanze eingetragen. Hauptsächlich langkettige PFAAs und Präkursoren wurden im Boden retardiert oder bildeten nicht extrahierbare Rückstände (NER), was dazu führte, dass die Massenbilanz in allen Versuchen nicht geschlossen werden konnte.

DiPAPs sind die Quelle für PFCAs verschiedener Kettenlängen, die mit einem initialen Anstieg (Peak) im Sickerwasser wiederzufinden waren und anschließend rapide absanken. Der Präkursor 6:2 diPAP transformierte sich zu PFCAs der Kettenlängen $C_5 > C_6 > C_4 > C_7$ und baute sich schneller ab als 8:2 diPAP. Die Abbauraten von 6:2 diPAP variierten zwischen den Versuchen stärker als die von 8:2 diPAP, was auf eine größere Anfälligkeit auf unterschiedliche Einflussfaktoren hinweist. Des Weiteren wurden in allen Versuchen mit 6:2 diPAP-Applikationen weniger Substanzen in der Massenbilanz wiedergefunden als bei der Applikation mit 8:2 diPAP, was auf eine höhere Neigung des Präkursors zu NER-Bildung hinweist. Die Substanz 8:2 diPAP wurde zu PFCAs der Kettenlängen $C_8 > C_7 > C_6 > C_5 > C_4$ abgebaut. Die diPAP-Halbwertszeiten schwankten zwischen den Versuchen in Abhängigkeit des Versuchszeitraums, was eine reale Vorhersage der Lebensdauer von diPAPs im Boden erschwerte. Ein weiterer Einflussfaktor auf das Substanzverhalten im Boden ist die Durchflussrate des Wassers im Boden, was sich insbesondere in den Ergebnissen der Lysimeter zeigte. Bei erhöhtem Sickerwasseraufkommen stieg der PFAA-Gehalt im Eluat. Dies was insbesondere für PFOA deutlich, die langkettige Verbindung eluierte tendenziell vermehrt nach höheren Sickerwasseraufkommen während sie ansonsten im Boden verblieb. Dies ist besonders bei kontaminierten Böden relevant, bei denen die diPAPs und PFCAs mit der Grundwasserneubildung ins Grundwasser ausgetragen werden. Die Ergebnisse aus den Versuchen mit Feldeböden zeigten, dass neben 6:2 diPAP, 8:2 diPAP und 6:2/8:2 diPAP weitere unbekannte Präkursoren im Boden vorhanden waren, die sich zu einem unvorhersagbaren PFCA-Reservoir zusammensetzen. Das große PFAS-Spektrum in Feldeböden (PFCAs mit C_4 - C_{14} , PFOS, diPAPs) führte zum Austrag von PFAAs der Kettenlängen C_4 - C_8 ins Sickerwasser sowie zum Transfer von PFCAs der Kettenlängen C_4 - C_{12} in Pflanzen. In den Gefäßversuchen mit Maispflanzen konnten Transferraten für die untersuchten PFAAs sowie diPAPs und deren Abbauprodukte ermittelt werden. Es wurde gezeigt, dass diPAPs nicht ins Sickerwasser sowie kaum in Pflanzen übergangen und größtenteils im Boden verblieben. Der Transfer von hauptsächlich kurzkettigen PFCAs in die oberirdische Pflanze erfolgte mehrheitlich in die Blätter, wobei lediglich sehr geringe Anteile bis in die generativen Pflanzenteile gelangten. Abhängig von den Niederschlagsereignissen in den Feldversuchen wurden PFAS vermehrt bei erhöhtem

Transpirationssog in die Pflanzen aufgenommen. Eine Ableitung von Transferfaktoren ins Feld ist jedoch nicht möglich, da die Menge unbekannter Präkursoren und NER im Feldboden sowie die Einflussfaktoren auf die Präkursorabbaurate und NER-Bildung bisher nicht ausreichend untersucht sind.

Der Austrag von PFAAs aus dem Boden ins Sickerwasser der Säulen konnte mittels des Modells MACRO gut dargestellt werden. Die Übertragung der Ergebnisse aus den PFAA-Dotierungen auf die Modellierung des diPAP-Abbaus wurde in zwei Ansätzen durchgeführt. Die Modellierung bei konstanter diPAP-Abbaurrate und ohne Einfluss der Bodenfeuchte führte dazu, dass es bei den Parametereinstellungen von K_D -Wert und Abbaurrate zu keiner adäquaten Darstellung der Austragsdynamik führte. Der Einbezug der Bodenfeuchte und die Anpassung der Transformationsrate hinsichtlich des Austragspeaks zu Versuchsbeginn führten zur guten Darstellung der Messwerte im Modell. Der Sickerwasserfluss wurde in den Lysimetern mit einer Anpassung $K_{GE}=0,72$ kalibriert. Bei der Modellierung des diPAP-Abbaus, insbesondere des 6:2 diPAP-Abbaus kam es zu einer Unterschätzung der Austragsmassen für die Lysimeter mit diPAP-Applikationen. Insbesondere die Stoffbilanzen für 6:2 diPAP unterschieden sich zwischen den Versuchen und das Substanzverhalten schwankte stärker zwischen Labor- und Freilandbedingungen als für 8:2 diPAP. Die Austragsdynamik konnte jedoch gut dargestellt werden. Der Vergleich der Labor- und Freilandexperimente in PROSPeCT gibt Aufschluss über das PFAS-Verhalten im Boden, über die Austragsdynamik ins Sickerwasser und die Eintragsmenge in Pflanzen. Es zeigte sich jedoch, dass vielfältige Faktoren Einfluss auf das Umweltverhalten der PFAS im Pfad Boden-Pflanze nehmen. Im Projekt wurden Effekte von Temperatur und Bodenfeuchte auf den Abbau der Präkursoren beobachtet. Die Einflussfaktoren auf die Abbaudynamiken oder die Bildung von NER sind jedoch unbekannt und lassen weitere Forschungsfragen offen ohne die in der Praxis die Vorhersage des Substanzverhaltens im Pfad Boden-Pflanze vor Herausforderungen gestellt ist.

6. Summary

The background of the PROSPeCT research project is the case of environmental pollution in Baden-Württemberg, Germany, where hundreds of hectares of agricultural land were contaminated by paper sludge containing per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS), leading to PFAS contamination of soil, crops and groundwater. The aim of PROSPeCT was to extend the knowledge of the environmental behavior of PFAS in the pathway soil-water-(maize-)plant and to map it by a modeling approach. The behavior of precursors present in the paper sludge, especially diPAPs, were investigated with regard to their degradation to mobile PFAAs and the transfer into groundwater and plants. The problem was dealt with holistically in five work packages (WPs), which comprised the project organization (WP 1), the experiments (WP 2 and 3), the analytics (WP 4) and the modeling (WP 5). In both experiments on the soil-groundwater pathway (column experiments and field lysimeters) and on the soil-maize pathway (pot experiments and field experiments), the PFAS contents in field soils were investigated and pure substances (PFAAs and 6:2 and 8:2 diPAP) were applied to PFAS-free soils, respectively, to balance the discharge and degradation behavior. PFAS in the matrices soil, water and plant material were analyzed by TBA method (target analysis with extraction using tetrabutylammonium and tert-butyl methyl ether) as well as by dTOP assay (sum parameter determination).

In all experiments, a CF_x length-dependent substance behavior could be determined. Short-chain substances ($\leq C_7$) are more mobile and were almost completely discharged into the leachate or increasingly transferred into the maize plant. Mainly long-chain PFAAs and precursors were retarded in the soil or formed non-extractable residues (NER), which resulted in not closed mass balances over all experiments.

DiPAPs are the source of PFCAs of different chain lengths, which were recovered in the leachate with an initial increase (peak) and subsequent rapid decrease. 6:2 diPAP transformed to PFCAs of chain lengths $C_5 > C_6 > C_4 > C_7$ and degraded faster than 8:2 diPAP. The degradation rates of 6:2 diPAP varied more than those of 8:2 diPAP between experiments, indicating a greater susceptibility to different influencing factors. Furthermore, in all experiments with 6:2 diPAP applications, fewer substances were recovered in the mass balance than in the application with 8:2 diPAP, indicating a higher tendency of 6:2 diPAP to form NER. 8:2 diPAP was degraded to PFCAs of chain lengths $C_8 > C_7 > C_6 > C_5 > C_4$. The diPAP half-lives varied between the experiments because of the experimental period, which complicates a real prediction of the lifetime of diPAPs in soil. Another factor influencing the substance behavior in the soil is the flow rate of water in the soil, which was particularly evident in the results of the lysimeters. With increased leachate flow, the PFAA content in the eluate increased. This was especially observed for the long-chained PFOA, which tended to elute at higher amounts after higher leachate flow rates and otherwise remained in the soil. This is particularly relevant in contaminated soils, where diPAPs and PFCAs are leached into groundwater with groundwater recharge. The results from the field soil experiments showed that, in addition to 6:2 diPAP, 8:2 diPAP, and 6:2/8:2 diPAP, other unknown precursors were present in the soil, which represent an unpredictable PFCA reservoir. The wide PFAS spectrum in field soils (PFCAs with C_4 - C_{14} , PFOS, diPAPs) resulted in the discharge of PFAAs of chain lengths C_4 - C_8 into the leachate as well as the transfer of PFCAs of chain lengths C_4 - C_{12} into plant shoots. In the pot experiments with maize plants, transfer rates could be determined for the investigated PFAAs as well as diPAPs and their degradation products. It was shown that diPAPs did not transfer into the leachate and hardly into the plant shoots. They remained mostly in the soil. The transfer of mainly short-chain PFCAs occurred mainly into the leaves, with only very small amounts reaching the generative parts of the plant. Depending on the precipitation events in the field experiments, PFASs were increasingly taken up by the plants with increased transpiration stream. However, it is not possible to derive transfer factors for the field conditions because the amount of unknown precursors and NER in the field soil and the factors influencing the precursor degradation rate and NER formation have not been adequately studied so far.

The discharge of PFAAs from the soil into the leachate of the columns could be displayed well by the MACRO model. The transfer of the results from the PFAA trials to the modeling of diPAP degradation was carried out in two approaches. Modeling at a constant diPAP degradation rate and without the influence of soil moisture resulted in inadequate representation of the discharge dynamics for the parameter settings of K_D value and degradation rate. The inclusion of soil moisture and the adjustment of the transformation rate with respect to the leaching peak at the beginning of the experiments led to a good representation of the measured values in the model. The leachate flux was calibrated in the lysimeters with an adjustment $KGE=0.72$. Modeling of diPAP degradation, particularly 6:2 diPAP degradation, resulted in an underestimation of the discharge masses for the lysimeters with diPAP applications. In particular, the mass balances for 6:2 diPAP differed between experiments and the mass behavior varied more between laboratory and field conditions. However, the discharge dynamics could be well represented.

The comparison of the laboratory and field experiments in PROSPeCT provides information about the PFAS behavior in the soil, about the discharge dynamics into the leachate and the transfer amount into plants.

However, it was shown that multiple factors influence the environmental behavior of PFAS in the soil-plant pathway. In the project, effects of temperature and soil moisture on precursor degradation were observed. However, the factors influencing the degradation dynamics or the formation of NER are unknown and leave open further research questions without which the prediction of the substance behavior in the soil-plant pathway is challenged in practice.

Literaturverzeichnis

Bizkarguenaga, E., Zabaleta, I., Prieto, A., Fernandez, L. A., Zuloaga, O. (2016) 'Uptake of 8:2 perfluoroalkyl phosphate diester and its degradation products by carrot and lettuce from compost-amended soil', *Chemosphere*, 152, 309-17. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.02.130.

Boesten, J. and Linden, A. (1991) 'Modeling the Influence of Sorption and Transformation on Pesticide Leaching and Persistence', *Journal of environmental quality*, 20, 425-435. DOI: 10.2134/jeq1991.00472425002000020015x.

Cho, Y.-G., Rhee, S.-K. and Lee, S.-T. (2000) 'Effect of soil moisture on bioremediation of chlorophenol-contaminated soil', *Biotechnology Letters*, 22, 11, 915-919. DOI: 10.1023/A:1005612232079.

DIN EN ISO 12782-2:2012-09 Bodenbeschaffenheit - Parameter zur geochemischen Modellierung der Elution und Speziation von Bestandteilen in Böden und Materialien - Teil 2: Extraktion von kristallinen Eisenoxiden und -hydroxiden mittels Dithionit.

DIN 19684-6:1997-2 Bodenuntersuchungsverfahren im Landwirtschaftlichen Wasserbau - Chemische Laboruntersuchungen - Teil 6: Bestimmung des Gehaltes an oxalatlöslichem Eisen.

DIN EN ISO 11260 Bodenbeschaffenheit - Bestimmung der effektiven Kationenaustauschkapazität und der Basensättigung unter Verwendung von Bariumchloridlösung.

EFSA; Schrenk, D.; Bignami, M.; Bodin, L.; Chipman, J. K.; del Mazo, J.; Grasl-Kraupp, B.; Hogstrand, C.; Hoogenboom, L.; Leblanc, J.-C.; Nebbia, C. S.; Nielsen, E.; Ntzani, E.; Petersen, A.; Sand, S.; Vleminckx, C.; Wallace, H.; Barregård, L.; Ceccatelli, S.; Cravedi, J.-P.; Halldorsson, T. I.; Haug, L. S.; Johansson, N.; Knutsen, H. K.; Rose, M.; Roudot, A.-C.; Van Loveren, H.; Vollmer, G.; Mackay, K.; Riolo, F.; Schwerdtle, T., Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food. *EFSA Journal* 2020, 18 (9), e06223. DOI: <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2020.6223>.

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.

Fabregat-Palau, J., Vidal, M. and Rigol, A. (2021) 'Modelling the sorption behaviour of perfluoroalkyl carboxylates and perfluoroalkane sulfonates in soils', *The Science of the total environment*, vol. 801, p. 149343. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.149343.

Fraunhofer IME, RefeSol. <https://refesol.de/english/index.shtml>.

Gassmann, M., Weidemann, E. and Stahl, T. (2021) 'Combined leaching and plant uptake simulations of PFOA and PFOS under field conditions', *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 2097-2107. DOI: 10.1007/s11356-020-10594-6.

Gellrich, V. (2014) 'Sorption und Verbreitung per- und polyfluorierter Chemikalien in Wasser und Boden', Dissertation, Gießen Justus-Liebig-Universität.

Just, H., Göckener, B., Lämmer, R., Wiedemann-Krantz, L., Stahl, T., Breuer, J., Gassmann, M., Weidemann, E., Bücking, M., Kowalczyk, J. (2022) '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*, 70, 29, 8920–8930. DOI: 10.1021/acs.jafc.1c06838.

Krippner, J.; Falk, S.; Brunn, H.; Georgii, S.; Schubert, S.; Stahl, T., (2015) 'Accumulation Potentials of Perfluoroalkyl Carboxylic Acids (PFCAs) and Perfluoroalkyl Sulfonic Acids (PFSA) in Maize (*Zea mays*)', 63, 3646–3653. DOI: 10.1021/acs.jafc.5b00012.

Larsbo, M. (2020) 'MACRO 5.2. MACRO a model of water flow and solute transport in macroporous soil'. Available at <https://www.slu.se/en/Collaborative-Centres-and-Projects/SLU-centre-for-pesticides-in-the-environment/models/macro-52/>.

Larsbo, M.; Jarvis, N. (2003) 'MACRO 5.0: a model of water flow and solute transport in macroporous soil: technical description'. Department of Soil Sciences, Swedish University of Agricultural Sciences. Available at https://www.slu.se/globalassets/ew/org/centrb/ckb/modeller_dokument/macro-5.0-technical-report-2003.pdf.

Lee, H.; D'eon, J.; Mabury, S. A. (2010) 'Biodegradation of Polyfluoroalkyl Phosphates as a Source of Perfluorinated Acids to the Environment'. *Environmental Science & Technology*, 44 (9), 3305-3310. DOI: 10.1021/es9028183.

Lee, H., Tevlin, A. G., Mabury, S. A. and Mabury, S. A. (2014) 'Fate of polyfluoroalkyl phosphate diesters and their metabolites in biosolids-applied soil: biodegradation and plant uptake in greenhouse and field experiments', *Environmental science & technology*, 48 (1), 340–349. DOI: 10.1021/es403949z.

Lesmeister, L.; Lange, F. T.; Breuer, J.; Biegel-Engler, A.; Giese, E.; Scheurer, M. (2021) 'Extending the knowledge about PFAS bioaccumulation factors for agricultural plants – A review'. *Science of The Total Environment*, 766, 142640.

Liu, C. and Liu, J. (2016) 'Aerobic biotransformation of polyfluoroalkyl phosphate esters (PAPs) in soil', *Environmental pollution (Barking, Essex: 1987)*, 212, 230–237. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.01.069.

Liu, Z., Lu, Y., Song, X., Jones, K., Sweetman, A. J., Johnson, A. C., Zhang, M., Lu, X., Su, C. (2019) 'Multiple crop bioaccumulation and human exposure of perfluoroalkyl substances around a mega fluorochemical industrial park, China: Implication for planting optimization and food safety', *Environ Int* 2019, 127, 671-684. DOI: 10.1016/j.envint.2019.04.008.

Moeys, J., Larsbo, M., Bergström, L., Brown, C. D., Coquet, Y. and Jarvis, N. J. (2012). 'Functional test of pedotransfer functions to predict water flow and solute transport with the dual-permeability model MACRO'. *Hydrology and Earth System Sciences*, 16 (7), 2069–2083. DOI: 10.5194/hess-16-2069-2012.

Monteil, C., Zaoui, F., Le Moine, N. and Hendrickx, F. (2020). 'Multi-objective calibration by combination of stochastic and gradient-like parameter generation rules – the caRamel algorithm'. *Hydrology and Earth System Sciences*, 24 (6), 3189–3209. DOI: 10.5194/hess-24-3189-2020.

Nürnberg, G.; Nödler, K.; Lange, F. T.; Carsten, S.; Huber, K.; Scheurer, M. (2018) ‚Nachweis von polyfluorierten Alkylphosphateestern (PAP) und Perfluoroktansulfonamidoethanol-basierten Phosphateestern (SAMPAP) in Böden‘. Mitt Umweltchem Ökotox 2018, 24. Jahrg. 2018/ Nr. 2, 28-32.

OECD Toward a New Comprehensive Global Database of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs): Summary Report on Updating the OECD 2007 List of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs). Organisation for Economic Cooperation and Development. [https://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=ENV-JM-MONO\(2018\)7&doclanguage=en](https://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=ENV-JM-MONO(2018)7&doclanguage=en) (accessed 1st February 2022).

Scholz J, Müller BG, Schwedes J, Deckwer WD (1998) ‚Use of a rotary drum reactor with grinding beads for microbial soil remediation‘. Chem. Eng. Technol. 21: 479–483.

Spill, C. and Gassmann, M. (2022) ‚Long-term Sulfamethazine (SMZ) leaching simulation in two different soils using the MACRO model‘, Journal of environmental quality. DOI: 10.1002/jeq2.20337.

Stahl T., Heyn J., Thiele H., Hüther J., Failing K., Georgii S., Brunn H. (2008) ‚Carryover of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) from Soil to Plants‘, Arch. Environ Contam Toxicol 57:289-298. DOI 10.1007/s00244-008-9272-9.

Stahl T., Riebe R. A., Falk S., Failing K., Brunn H. (2013) ‚Long-Term Lysimeter Experiment To Investigate the Leaching of Perfluoroalkyl Substances (PFASs) and the Carry-over from Soil to Plants: Results of a Pilot Study‘, J. Agric. Food Chem., 61, 1784-1793. DOI 10.1021/jf305003h.

Statista ,2021, Durchschnittlicher Niederschlag pro Monat in Baden-Württemberg 2019/2020, Statista. Available at <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/576892/umfrage/durchschnittlicher-niederschlag-pro-monat-in-baden-wuerttemberg/>.

Abkürzungsverzeichnis

AP	Arbeitspaket	PFHxS	Perfluorhexansulfonsäure
B	empirischer Exponent	PFNA	Perfluoronansäure
CR	Abbaurrate	PFOA	Perfluoroktansäure
diPAP	Fluortelomerdiphosphatester	PFOS	Perfluoroktansulfonsäure
dTOP	direct total oxidizable precursor	PFPeA	Perfluorpentansäure
ff	formation fraction	PFSA	Perfluorsulfonsäure
Freundlich-n	Freundlich-Exponent	PP	Polypropylen
F_t	Umgebungstemperatur	RMSE	Root Mean Square Error
F_w	Bodenfeuchte	RR_{total}	Gesamtwiederfindung
HRMS	hochauflösende Massenspektrometrie (engl.: <i>high-resolution mass spectrometry</i>)	RR_{total}	Gesamtwiederfindung
K_d	Sorptionskoeffizient	s	Stoffgleichgewicht
LC	Flüssigchromatographier (engl.: <i>liquid chromatography</i>)	SF	Stöchiometriefaktor
LOQ	Limit of quantification	SPE	Festphasenextraktion (engl.: <i>solid phase extraction</i>)
m	Masse (g)	T	aktuelle Temperatur
M	Molare Masse (g/mol)^	$T_{1/2}$	Halbwertszeit
MeOH	Methanol	TBA	Tetrabutylammonium
MTBE	<i>tert</i> -Butylmethylether	TM	Trockenmasse
n	Stoffmenge (mol)	TR	Transferrate
ndiPAP	Stoffmenge diPAP	T_{ref}	Temperatur bei Messung der Abbaurrate
NER	nicht extrahierbare Rückstände	TriPAP	Fluortelomertriphosphat
nPFCA	Stoffmenge PFCA	WP	Work package
PAP	Fluortelomerphosphat	α	zusammengesetzter Parameter
PFAA	Perfluoralkylsäure	\check{n}_{PFCA}	PFCA'-Stoffmenge
PFAS	Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen	μ_{ref}	Abbaugeschwindigkeit
PFBA	Perfluorbutansäure	Θ_{ae}	Wasseranteil
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure	$\Theta_{mi(m)}$	mobiles Wasser
PFCA	Perfluorcarbonsäure	Θ_{mi}	Wassergehalt in Mikroporen
PFDA	Perfluordecansäure	Θ	aktueller Wassergehalt
PFHpA	Perfluorheptansäure	Θ_{100}	Wassergehalt, Druckhöhe - 100 cm
PFHxA	Perfluorhexansäure	Θ_w	Wassergehalt, Welkepunkt

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht zu den Varianten und verwendeten Böden für Oberboden (OB) und Unterboden (UB).....	6
Tabelle 2: Übersicht zu den Bodeneigenschaften	7
Tabelle 3: Transferrate (%) und Endkonzentration (mg/kg) ausgewählter PFAAs in Blättern für die Varianten PFAA-A bzw. PFAA-B in den Gefäßversuchen mit Maispflanzen. Mittelwerte aus fünf Replikaten.....	32
Tabelle 4: Mittlere \sum PFAS-Substanzmenge je Gefäß ($\mu\text{mol/kg}$) in Boden und Maispflanzenkompartimenten	37
Tabelle 5: Halbwertszeiten und finale Bodengehalte von 6:2 diPAP und 8:2 diPAP in den Versuchen.	41
Tabelle 6: Parameterbereiche der PFAA-Modellierung (PFAA-A).....	44
Tabelle 7: Parameterbereiche der PFAA-Modellierung (PFAA-B).....	46
Tabelle 8: PFCA-Umwandlungsprodukte (PFCA) in Bodensäulensystemen am Ende der 6:2 diPAP und 8:2 diPAP Studie. Der Anteil der an der transformierten Masse (ff) bezieht sich auf den Anteil der wiedergewonnenen transformierten Masse.	47
Tabelle 9: PFCA-Umwandlungsprodukte (PFCA') in Lysimeter am Ende der Studien. Der Anteil der an der transformierten Masse (ff) bezieht sich auf den Anteil der wiedergewonnenen transformierten Masse, welche über die Molmenge berechnet wurde. Mittelwerte des Duplikats.	50
Tabelle A-10: Mittlere \sum PFAS-Konzentrationen (\sum PFAS in $\mu\text{g/kg}$) in Boden und Maispflanzenkompartimenten.	65

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Projektstruktur.....	4
Abbildung 2: PFAS-Gehalte in den PFAS-belasteten Feldböden aus Hügelsheim und Steinbach zu Versuchsbeginn, jeweils Triplikate und Standardabweichung.....	8
Abbildung 3: Aufbau des Bodensäulenversuchs AP 2.1.....	8
Abbildung 4: Aufbau eines Lysimeters.....	9
Abbildung 5: Befüllung der Lysimeter in AP 2.2.....	9
Abbildung 6: Gefäßversuch AP 3.1.....	10
Abbildung 7: Modellierungsstrategie für die PFAA- und diPAP-Varianten des Säulenversuchs.	16
Abbildung 8: Modellierungsstrategie für den Lysimeterversuch (6:2 diPAP, 8:2 diPAP).	17
Abbildung 9: Zweiwöchentlicher Massenausstrag ($\mu\text{g}/\text{Säule}$) von zehn PFAAs im Sickerwasser von PFAA-A (oben) und PFAA-B (unten). Mittelwert Triplikate.....	18
Abbildung 10: Verteilung der relativen PFAS-Massen bezogen auf die Ausgangsmasse in den Bodenschichten ($\%/ \text{Bodenschicht} \times 12,5 \text{ cm}$) am Ende der Studie (PFAA-A links, PFAA-B rechts), sowie die kumulierte relative Masse ($\%$) im Sickerwasser (P). Mittelwert aus Triplikate.	19
Abbildung 11: Massenbilanz der PFAAs (applizierte Masse: $623 \mu\text{g}$) von PFAA-A und PFAA-B. Unterscheidung der Fraktionen Boden und Sickerwasser. Mittelwert.	19
Abbildung 12: Stoffmengenbilanzen ($\text{mol-}\%$) von diPAP-Versuchsvarianten (Säulenversuch). Oben: 6:2 diPAP, unten: 8:2 diPAP.	20
Abbildung 13: Vergleich von PFCAs im Sickerwasser ($\mu\text{g}/2 \text{ Wochen}$), appliziert als Reinsubstanz sowie als Transformationsprodukt von n:2 diPAP.	21
Abbildung 14: 2-wöchig kumulierte Stoffmenge (nmol) von PFAA im Sickerwasser der Versuche mit Steinbacher und Hügelsheimer Boden. Keine 2:1 Umrechnung. Mittelwert des Triplikats.	22
Abbildung 15: Verteilung der PFAS-Mengen in Bodenschichten ($\text{mol}/\text{Bodenschicht} \times 12,5 \text{ cm}$) vor und am Ende der Studie mit kontaminierten Feldböden aus Steinbach (links) und Hügelsheim (rechts) sowie kumulierte Menge im Sickerwasser (P). Keine 2:1 Umrechnung. Mittelwert von Triplikate.	23
Abbildung 16: PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser der Lysimeter der 6:2 diPAP-Variante über die Versuchslaufzeit von zwei Jahren, jeweils Triplikate und Standardabweichung, sowie die Volumina der monatlichen Sickerwasserneubildung.	24
Abbildung 17: PFAS-Gehalte im Lysimeterboden der 6:2 diPAP- und 8:2 diPAP-Varianten nach Versuchsende in verschiedenen Bodentiefen, jeweils Triplikate und Standardabweichung.....	25
Abbildung 18: Stoffmengenbilanzen ($\text{mol-}\%$) der 6:2 diPAP-Versuchsvariante (Lysimeterversuch).	26
Abbildung 19: PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser der Lysimeter der 8:2 diPAP-Variante über die Versuchslaufzeit von zwei Jahren, jeweils Triplikate und Standardabweichung, sowie die Volumina der monatlichen Sickerwasserneubildung.	26
Abbildung 20: Stoffmengenbilanzen ($\text{mol-}\%$) der 8:2 diPAP-Versuchsvariante (Lysimeterversuch).	27
Abbildung 21: PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser der Lysimeter der Versuchsvariante mit Feldboden aus Hügelsheim über die Versuchslaufzeit von zwei Jahren.	28
Abbildung 22: PFAS-Gehalte im Lysimeterboden der Varianten mit Feldböden aus Hügelsheim und Steinbach nach Versuchsende in verschiedenen Bodentiefen, jeweils Triplikate und Standardabweichung.	29
Abbildung 23: Mittlere Wiederfindung von zehn dotierten PFAAs in Boden, Wurzel und Schoss in den Varianten PFAA-A (lehmiger Sand) und PFAA-B (lehmiger Schluff) bei Applikation von $0,5 \text{ mg PFAA}/\text{kg Boden}$ (PFAA-A: $7,2 \text{ mg je PFAA}$ und Gefäß, PFAA-B: $6,3 \text{ mg je PFAA}$ und Gefäß).	31
Abbildung 24: Mittlere Wiederfindung von zehn dotierten PFAAs in Stängel, Blatt und Kolben der Maispflanze in den Varianten PFAA-A (lehmiger Sand) und PFAA-B (lehmiger Schluff) bei	

Applikation von 0,5 mg PFAA/kg Boden (PFAA-A: 7,2 mg je PFAA und Gefäß, PFAA-B: 6,3 mg je PFAA und Gefäß).....	31
Abbildung 25: Stoffmengenbilanzen (mol-%) von 6:2 diPAP-Versuchsvariante (Gefäßversuch) bei Applikation von 1 mg/kg TM Boden (6:2 diPAP: 4,9 mg/Gefäß).	33
Abbildung 26: PFAS-Verteilung in der Maispflanze in der 6:2 diPAP Versuchsvariante bei Applikation von 1 mg/kg TM Boden (6:2 diPAP: 4,9 mg/Gefäß).	33
Abbildung 27: Stoffmengenbilanzen (mol-%) von 8:2 diPAP-Versuchsvariante (Gefäßversuch) bei Applikation von 1 mg/kg TM Boden (8:2 diPAP: 3 mg/Gefäß).	34
Abbildung 28: PFAS-Verteilung in der Maispflanze in den 8:2 diPAP Versuchsvariante bei Applikation von 1 mg/kg TM Boden (8:2 diPAP: 3 mg/Gefäß).	35
Abbildung 29: Mittlere PFAS-Stoffmenge (μmol) je Gefäß in den Maispflanzenkompartimenten, die auf kontaminierten Feldeböden aus Hügelsheim und Steinbach gewachsen sind.	36
Abbildung 30: Verteilung der PFAS-Konzentrationen in den Böden der Gefäße und Feldversuche in Oberboden (OB) und Unterboden (UB).....	38
Abbildung 31: PFAS-Konzentrationen in Maispflanzenkompartimenten in den Feldversuchen auf lehmigem Sand (Hügelsheim, links) und auf lehmigem Schluff (Steinbach, rechts). Kolbengewichte wurden 2019 nicht erhoben.	39
Abbildung 32: Niederschlagssumme in den Anbaujahren 2019 und 2020 im Vergleich	39
Abbildung 33: Vergleich zwischen TBA- und dTOP-Analytik der PFAS-Konzentrationen in den Blättern der Maispflanzen aus den Feldversuchen auf lehmigem Sand (Hügelsheim, links) und lehmigem Schluff (Steinbach, rechts). Logarithmische Darstellung.....	40
Abbildung 34: Zusammenfassung Stoffmengenbilanzen von Säulen-, Lysimeter- und Gefäßversuchen.	42
Abbildung 35: PFAS-Verlagerung und Sickerwasseraustrag in den kontaminierten Feldeböden von Säulen- und Lysimeterversuchen.	43
Abbildung 36: Mittlere Verteilung der ΣPFAS in der Maispflanze in den Gefäßversuchen.....	43
Abbildung 37: Modellierungsergebnis PFOA (oben) und PFPeA (unten) aus Variante PFAA-A: Masse im Boden ($\mu\text{g}/\text{Bodenschicht}$), Masse im Sickerwasser ($\mu\text{g}/2$ Wochen).....	45
Abbildung 38: Modellierungsergebnis PFOA (oben) und PFPeA (unten) aus Variante PFAA-B: Masse im Boden ($\mu\text{g}/\text{Bodenschicht}$), Masse im Sickerwasser ($\mu\text{g}/2$ Wochen).....	46
Abbildung 39: Vergleich von zwei diPAP-Transformationsansätzen. Austrag von PFPeA im Sickerwasser ($\mu\text{g}/2$ Wochen). Links: Ohne Einfluss der Bodenfeuchte auf die Biotransformationsrate. Rechts: Mit Einfluss von Bodenfeuchte auf die Biotransformationsrate. PFPeA' Massenaustrag im Sickerwasser als Transformationsprodukt von 6:2 diPAP.	48
Abbildung 40: 6:2 diPAP ($\mu\text{g}/\text{Bodenschicht}$) am Ende des Experiments. Vergleich der gemessenen Masse und modellierten Masse (mit und ohne Einfluss der Bodenfeuchte).	48
Abbildung 41: Vergleich von zwei diPAP-Transformationsansätzen. Austrag von PFOA im Sickerwasser ($\mu\text{g}/2$ Wochen). Links: Ohne Einfluss der Bodenfeuchte auf die Biotransformationsrate. Rechts: Mit Einfluss von Bodenfeuchte auf die Biotransformationsrate. PFOA' Massenaustrag im Sickerwasser als Transformationsprodukt von 8:2 diPAP.	49
Abbildung 42: 8:2 diPAP ($\mu\text{g}/\text{Bodenschicht}$) am Ende des Experiments. Vergleich der gemessenen Masse und modellierten Masse (mit und ohne Einfluss der Bodenfeuchte).	49
Abbildung 43: Gemessener und modellierter Sickerwasserfluss des 6:2 diPAP Lysimeters (l/m^2) und gemessene Niederschlagsmenge (l/m^2). Die Werte entsprechen den im Messintervall kumulierten Werten.	50
Abbildung 44: Verlauf der Masse des 6:2-Transformationsproduktes PFPeA' im Sickerwasser (Mittelwert, Lysimeterversuch). Modellierung des Ansatzes mit Einfluss der Temperatur auf die Abbaurate (a) und ohne (b). Es wurden PFPeA'-Parameter aus PFAA-A (V1) verwendet.....	51

Abbildung 45: Verlauf der Masse des 8:2-Transformationsproduktes PFOA' im Sickerwasser (Mittelwert, Lysimeterversuch). Modellierung des Ansatzes mit Einfluss der Temperatur auf die Abbaurrate (a) und ohne (b). Es wurden PFOA'-Parameter aus PFAA-A (V1) verwendet..... 52

Abbildung A-46: Modellierungsergebnis PFOA (oben) und PFPeA (unten) aus Variante V1: Masse im Boden ($\mu\text{g}/\text{Bodenschicht}$), Masse im Sickerwasser ($\mu\text{g}/2$ Wochen)..... 68

Abbildung A-47: Modellierungsergebnis PFOA (oben) und PFPeA (unten) aus Variante V2: Masse im Boden ($\mu\text{g}/\text{Bodenschicht}$), Masse im Sickerwasser ($\mu\text{g}/2$ Wochen)..... 71

Anhang

PFAS-Konzentrationen in AP 3.1

Tabelle A-10: Mittlere Σ PFAS-Konzentrationen (Σ PFAS in $\mu\text{g}/\text{kg}$) in Boden und Maispflanzenkompartimenten der Gefäßversuche.

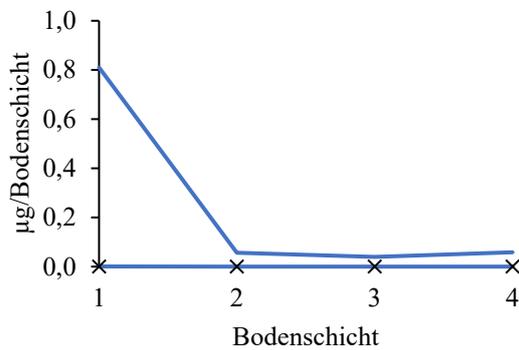
$\mu\text{g}/\text{kg}$ TM	PFAA-A	PFAA-B	6:2 diPAP	8:2 diPAP	Hügelsheim	Steinbach
Boden VB	5	5	1	1	0,4	0,25
Boden VE	0,7	0,8	0,2	0,7	0,3	0,3
Wurzel	15,7	27,0	0,9	0,8	0,9	0,3
Stängel	3,5	4,0	0,2	0,08	0,05	0,03
Blatt	197,1	290,1	1,8	0,8	1,1	1,4
Kolben	1,3	1,1	0,1	0,008	0,006	0,006
Schoss	20,3	31,9	0,3	0,09	0,1	0,1
Pflanze	20,0	31,4	0,4	0,2	0,2	0,2

VB – Versuchsbeginn (Ausgangskonzentration)

VE – Versuchsende

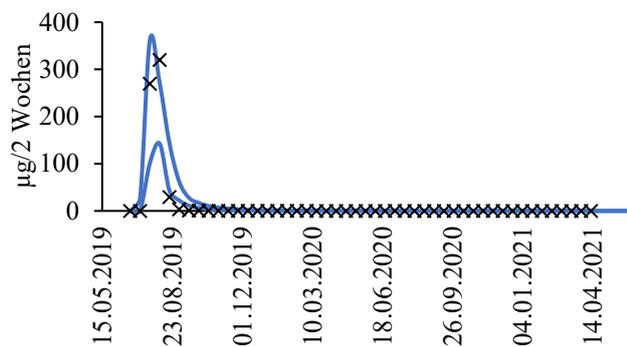
Modellierung (PFAA-A und –B)

PFBA im Boden

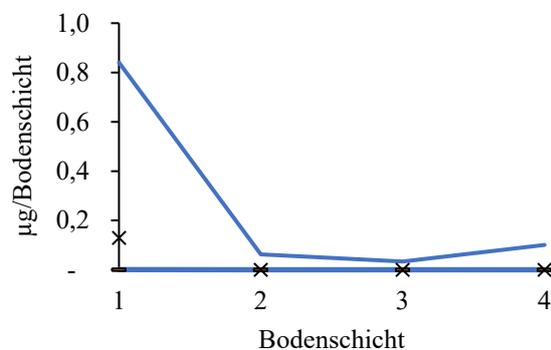


— Unsicherheitsbereich
 × gemessen

PFBA im Sickerwasser

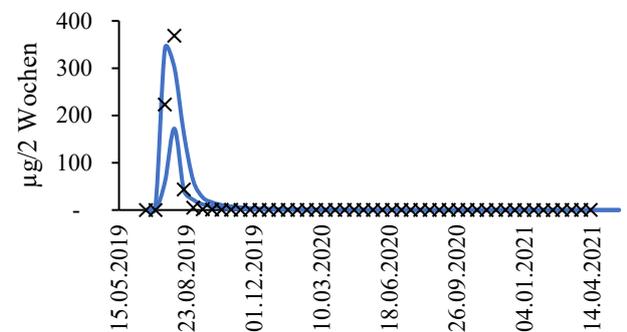


PFPeA im Boden

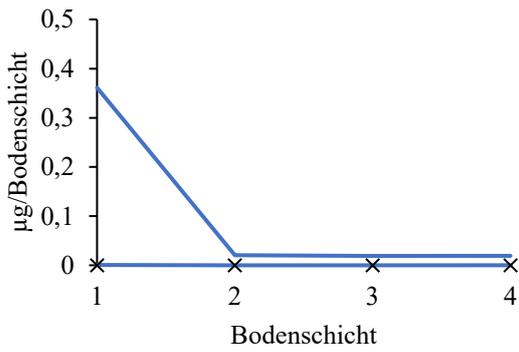


— Unsicherheitsbereich
 × gemessen

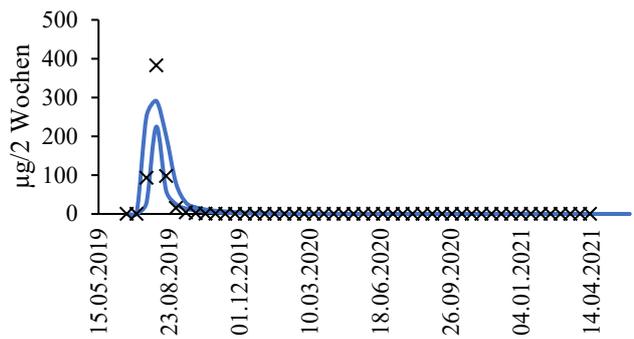
PFPeA im Sickerwasser



PFHxA im Boden

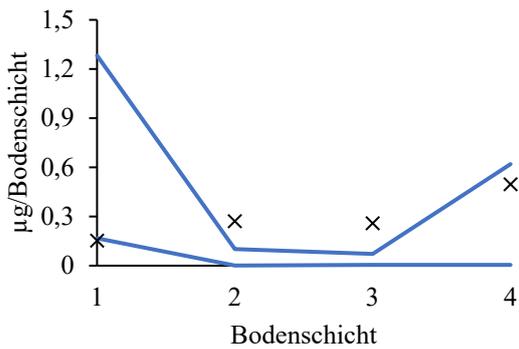


PFHxA im Sickerwasser

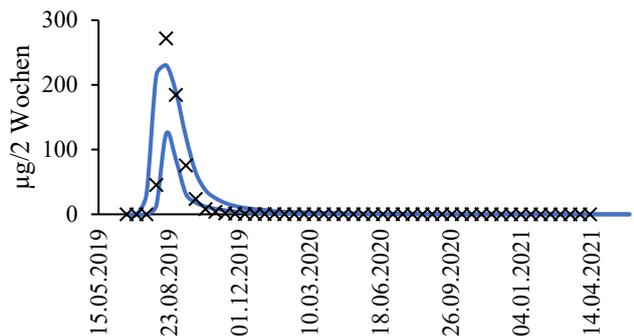


— Unsicherheitsbereich
 × gemessen

PFHpA im Boden

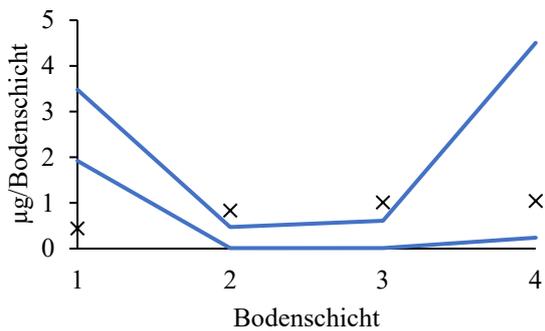


PFHpA im Sickerwasser

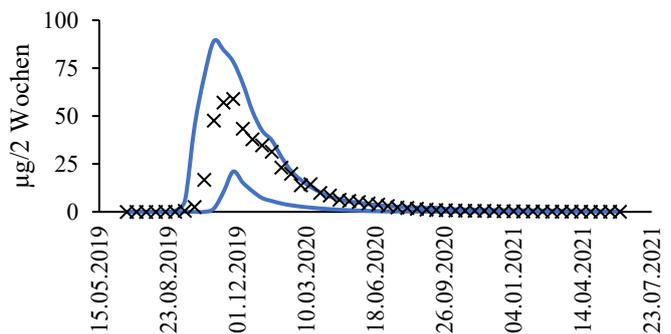


— Unsicherheitsbereich
 × gemessen

PFOA im Boden

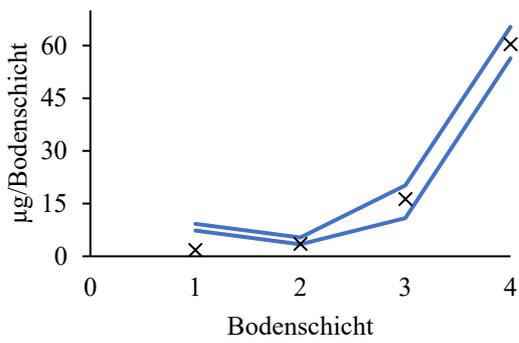


PFOA im Sickerwasser

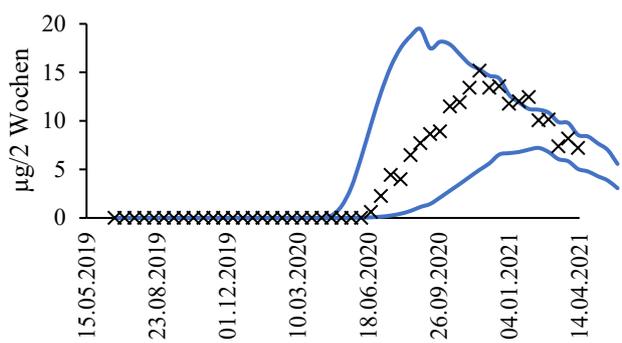


— Unsicherheitsbereich
 × gemessen

PFNA im Boden

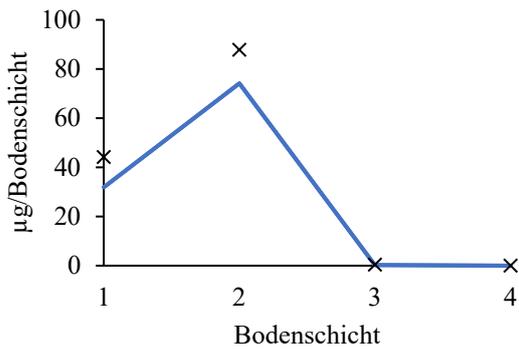


PFNA im Sickerwasser

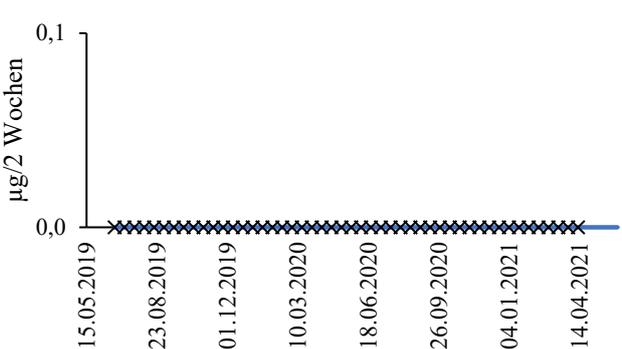


— Unsicherheitsbereich
 × gemessen

PFDA im Boden

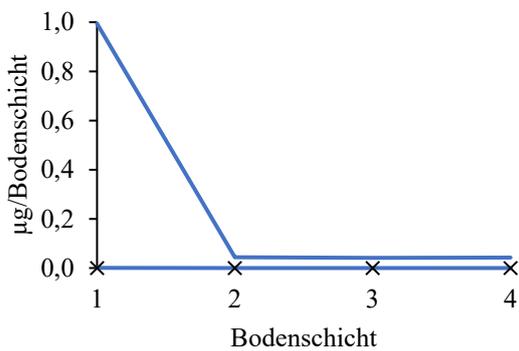


PFDA im Sickerwasser

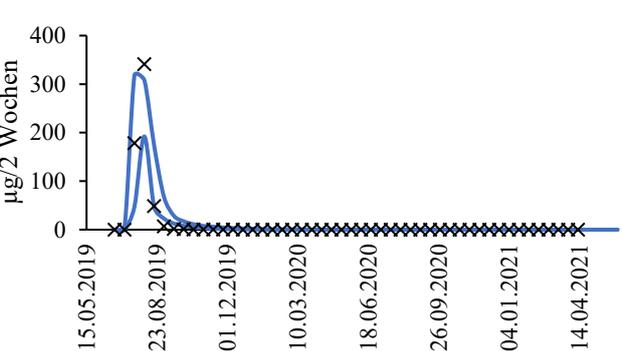


— Unsicherheitsbereich
 × gemessen

PFBS im Boden

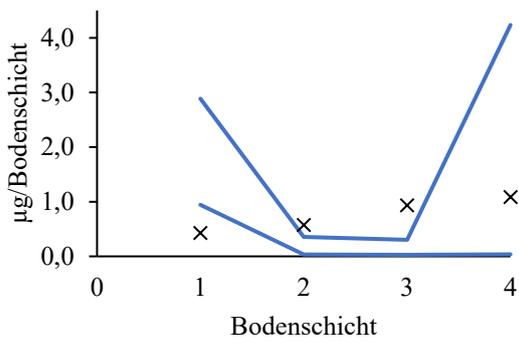


PFBS im Sickerwasser

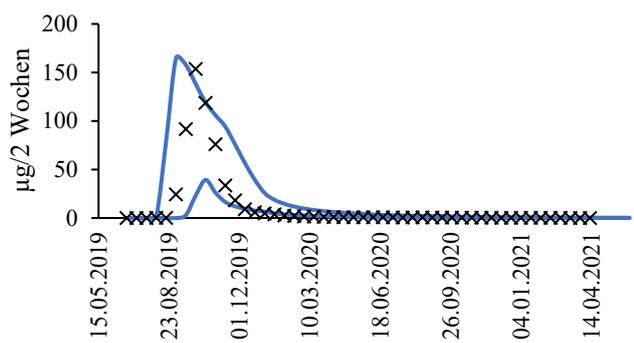


— Unsicherheitsbereich
 × gemessen

PFHxS im Boden

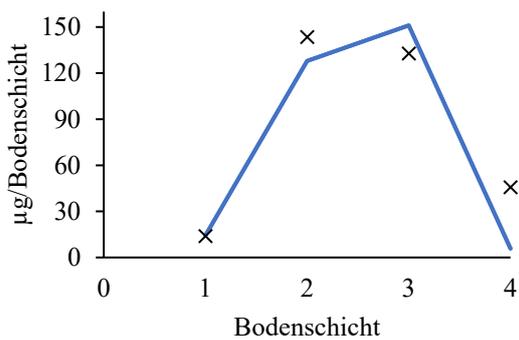


PFHxS im Sickerwasser

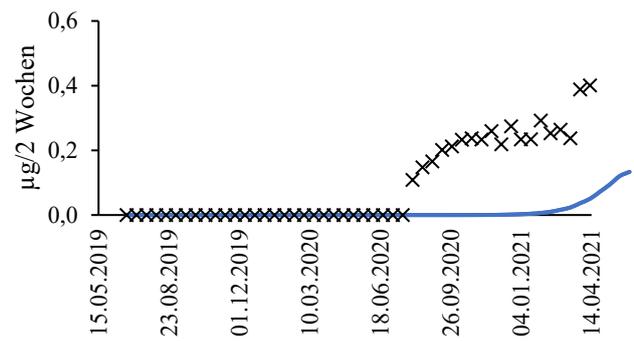


— Unsicherheitsbereich
 × gemessen

PFOS im Boden



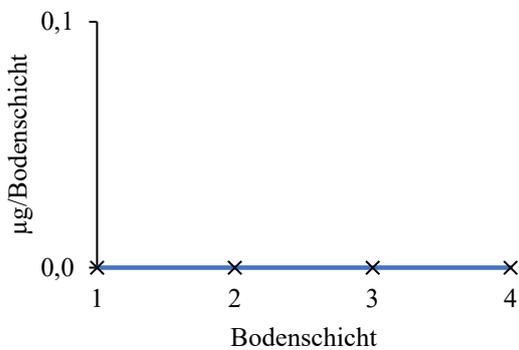
PFOS im Sickerwasser



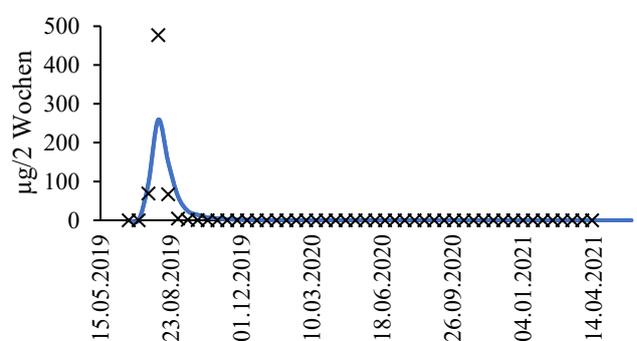
— Unsicherheitsbereich
 × gemessen

Abbildung A-47: Modellierungsergebnis PFOA (oben) und PFPeA (unten) aus Variante PFAA-A: Masse im Boden (µg/Bodenschicht), Masse im Sickerwasser (µg/2 Wochen).

PFBA im Boden

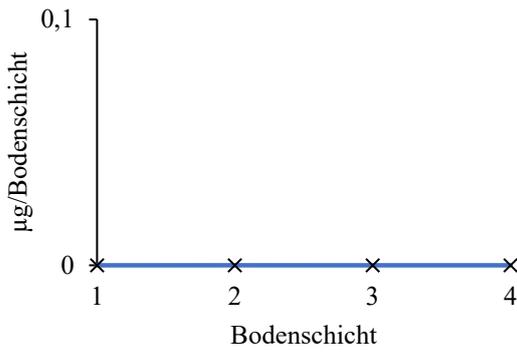


PFBA im Sickerwasser



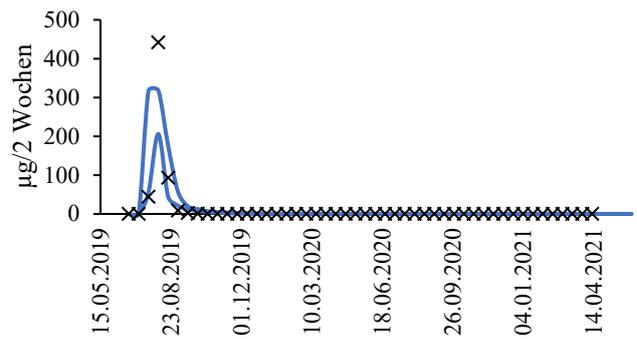
— Unsicherheitsbereich
 × gemessen

PFPeA im Boden

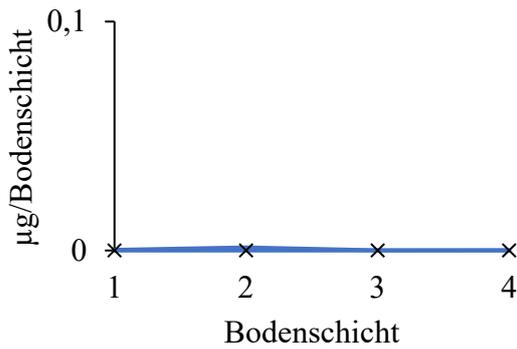


— Unsicherheitsbereich
 × gemessen

PFPeA im Sickerwasser

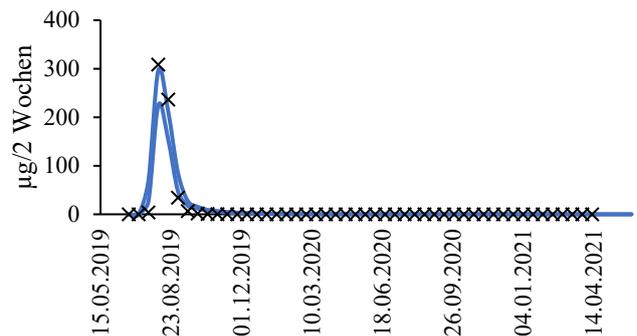


PFHxA im Boden

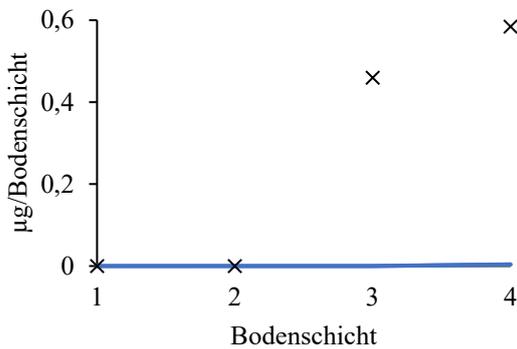


— Unsicherheitsbereich
 × gemessen

PFHxA im Sickerwasser

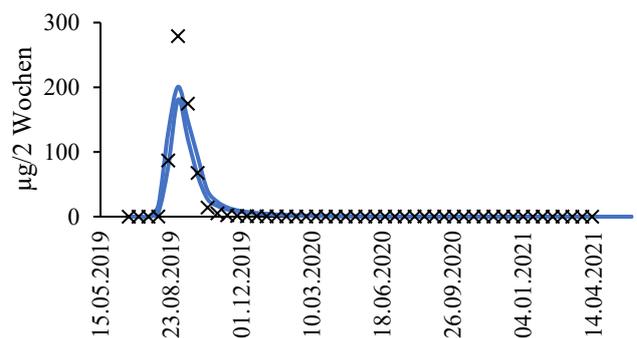


PFHpA im Boden

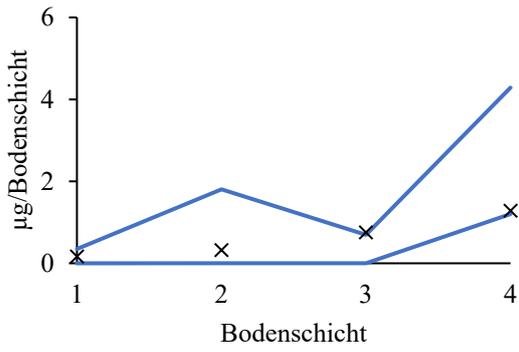


— Unsicherheitsbereich
 × gemessen

PFHpA im Sickerwasser

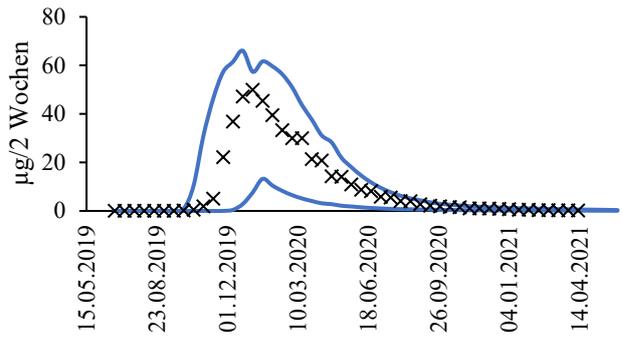


PFOA im Boden

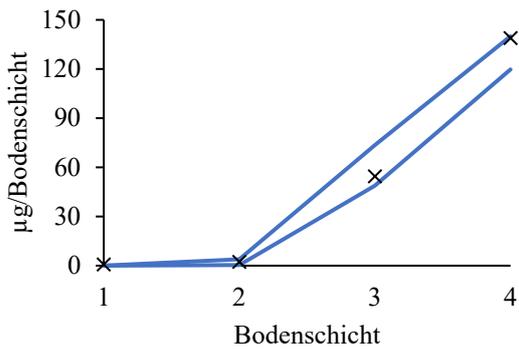


— Unsicherheitsbereich
 × gemessen

PFOA im Sickerwasser

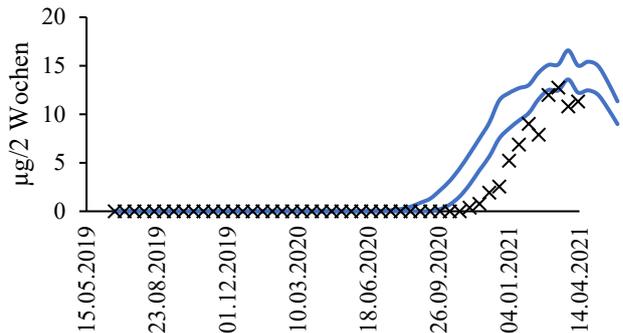


PFNA im Boden

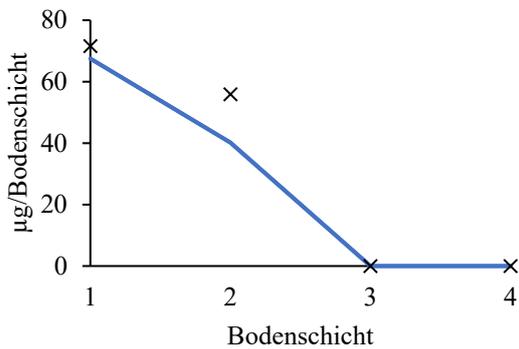


— Unsicherheitsbereich
 × gemessen

PFNA im Sickerwasser

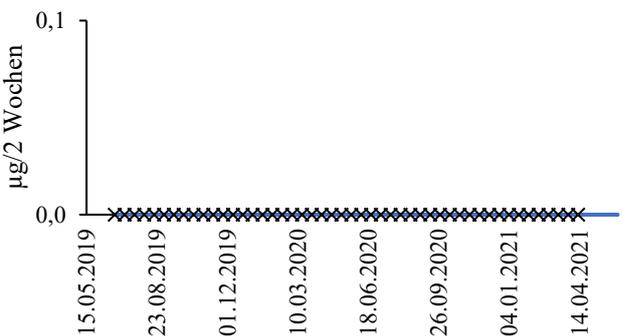


PFDA im Boden

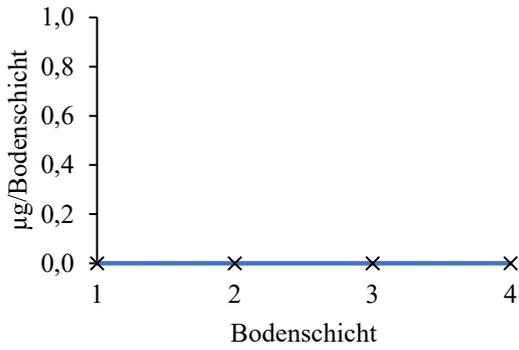


— Unsicherheitsbereich
 × gemessen

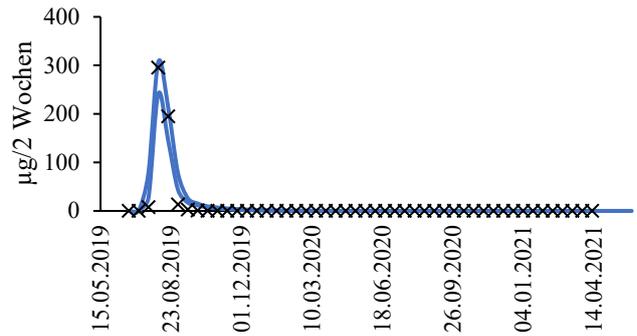
PFDA im Sickerwasser



PFBS im Boden

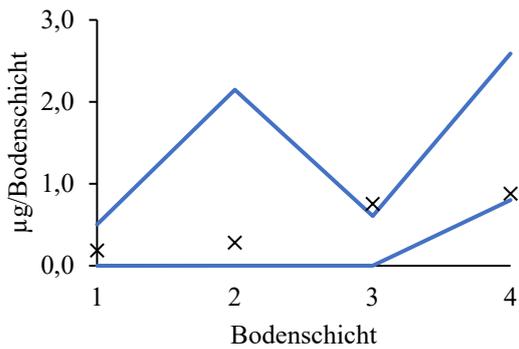


PFBS im Sickerwasser

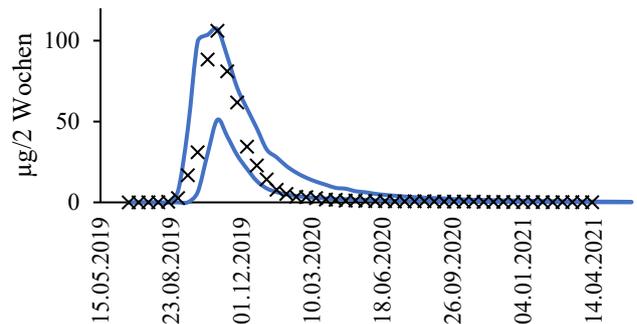


— Unsicherheitsbereich
 × gemessen

PFHxS im Boden

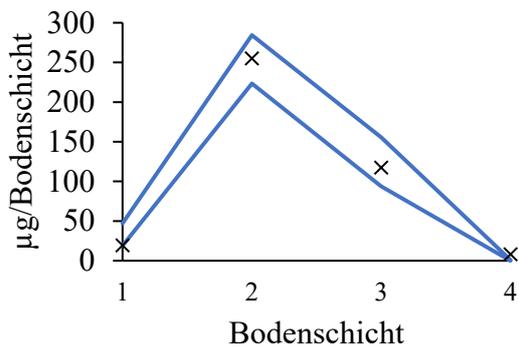


PFHxS im Sickerwasser

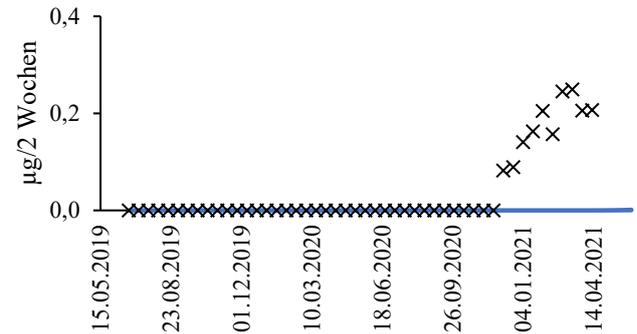


— Unsicherheitsbereich
 × gemessen

PFOS im Boden



PFOS im Sickerwasser



— Unsicherheitsbereich
 × gemessen

Abbildung A-48: Modellierungsergebnis PFOA (oben) und PFPeA (unten) aus Variante PFAA-B: Masse im Boden (µg/Bodenschicht), Masse im Sickerwasser (µg/2 Wochen).