

Forschungsbericht BWPLUS

**Fluorierte Verbindungen aus technischen Produkten der
Papierindustrie – Evaluierung von Transformation,
Verlagerung und Bildungspotential durch modernste
analytische Methoden
(FluorTECH)**

von

Frank Sacher¹, Marc Guckert¹, Birgit Körner¹, Frank Thomas Lange¹, Lukas Lesmeister¹, Nadine Löffler¹, Michael Merklinger¹, Marco Scheurer¹, Heico Schell¹, Andreas Tiehm¹, Nicole Zumbülte¹, Christine Wernicke², Theresa Döring², Heidrun Paschke², Jan Michael Kaesler², Oliver Lechtenfeld², Urs Berger², Thorsten Reemtsma², Rebecca Bauer³, Boris Bugsel³, Oliver Nied³, Markus Schmitt³, Melanie Schüßler³, Jonathan Zweigle³, Christian Zwiener³, Ludwig Gruber⁴, Christoph Sonnert⁴, Jörn Breuer⁵, Runa Boeddinghaus⁵, Maren Schultheiß⁵, Daniel Beiser⁵, Melanie Mechler⁵

¹DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW), Karlsruhe

²Helmholtz Zentrum für Umweltforschung (UFZ), Leipzig

³Eberhard Karls Universität, Institut für Umweltanalytik, Tübingen

⁴Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung (IVV), Freising

⁵Landwirtschaftliches Technologiezentrum Augustenberg (LTZ), Karlsruhe

Zuwendungsnummern: BWPFC19007 bis BWPFC19011

Laufzeit: 01.12.2018 – 30.11.2021

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

Oktober 2022

Kurzzusammenfassung

Boden und Grundwasser im Raum Mittelbaden sind auf einer Fläche von weit über 1.000 Hektar mit per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) verunreinigt. Übergeordnetes Ziel des Projekts FluorTECH waren die Aufklärung der möglichen Quellen der PFAS-Belastung im Raum Mittelbaden sowie eine Vorhersage der zukünftigen Entwicklungen der Kontamination von Grundwasser und landwirtschaftlichen Erzeugnissen. Hierzu wurden Versuche mit Papierschlamm, die mit drei fluorhaltigen Papierhilfsmitteln dotiert worden waren, durchgeführt. Es wurde jeweils ein technisches Produkt auf Basis von polyfluorierten Alkylphosphaten (PAP), Polyacrylaten und Polyethern eingesetzt. Die Papierhilfsmittel wurden mit Papierschlamm gemischt, um die realen Verhältnisse möglichst gut abzubilden.

Die wesentlichen Erkenntnisse aus dem Projekt FluorTECH sind:

- Versuche mit technischen Produkten liefern gegenüber Ansätzen mit kommerziellen Standards von Einzelstoffen einen deutlichen Mehrwert; durch die Kombination beider Ansätze lassen sich praxisrelevante Informationen zum Verständnis des Verhaltens von kommerziellen Stoffmischungen in der Umwelt und der dabei ablaufenden Prozesse gewinnen.
- Vorläufersubstanzen aus technischen Produkten bilden im Boden perfluorierte Carbonsäuren (PFCA), die in Pflanzen aufgenommen werden. In Salat und Sommerweizen wurden insbesondere PFCA mit Kettenlängen zwischen C4 und C8 nachgewiesen, wobei die Konzentrationen eine hohe zeitliche Variabilität aufwiesen. Es fand eine stärkere Einlagerung von PFAS in die Blätter und die Spindel/Spelzen des Sommerweizens statt als in die Halme und Körner. Sowohl beim Salat als auch beim Sommerweizen wurden die höchsten Konzentrationen an PFCA in den Versuchen mit dem PAP-basierten Produkt gefunden, allerdings wurden auch bei dem Polyacrylat-basierten Produkt positive Befunde in den Pflanzen erhalten. Salat zeigte eine stärkere Anreicherung von PFCA als Sommerweizen. Aufgrund der Vielzahl an Einflussfaktoren ist die Vorhersage der PFAS-Belastung in landwirtschaftlichen Erzeugnissen anhand der PFAS-Gehalte im Boden schwierig, sodass das Vorernte-Monitoring weiterhin das beste Instrument zur Beurteilung von Risiken für die Nahrungskette darstellt.
- Säulenversuche zum Transport und zur Transformation von PFAS in der ungesättigten Zone zeigten eine signifikante Freisetzung von PFCA aus dem PAP-haltigen und dem Polyacrylat-haltigen Produkt über das Elutionswasser. Bei beiden Produkten wurden zunächst kurzkettige PFCA (C4 und C5), später auch länger-kettige PFCA (bis C8) freigesetzt. Bei dem Polyether-haltigen Produkt konnten keine PFAS im Elutionswasser detektiert werden. Die Untersuchung der Böden nach Versuchsende zeigte, dass auch nach einer Versuchsdauer von nahezu drei Jahren noch ein großes Reservoir an Vorläuferverbindungen in den Böden enthalten ist. Aus diesem Ergebnis lässt sich eine langfristige Belastung und PFAS-Freisetzung bei einer Kontamination der Böden mit den eingesetzten Produkten ableiten.
- Abbauversuche mit simuliertem Sonnenlicht zeigten, dass Vorläuferverbindungen durch indirekte Photolyse auf Bodenpartikeln transformiert werden und deshalb der Photoabbau

als Umweltprozess berücksichtigt werden sollte. Die Transformationsprodukte können sich von den Produkten des mikrobiellen Abbaus unterscheiden.

- Mittels elektrochemischer Oxidation kann das Bildungspotenzial von Vorläufersubstanzen ermittelt werden. Bei PAP-haltigen und polyacrylat-haltigen Produkten kommt es zur Bildung von PFCA.
- Mittels Non-Target-Screening konnte durch einen Vergleich von Verteilungsmustern für Homologe verschiedener Verbindungsklassen eine große Ähnlichkeit zwischen belasteten Bodenproben aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden und imprägnierten Papieren festgestellt werden, was einen wichtigen Hinweis auf die Ursache der Kontamination gibt.
- Die Anwendung der ^{19}F -NMR-Spektroskopie auf Bodenproben aus dem Untersuchungsgebiet ergab, dass die Belastung mit organischen Fluorverbindungen deutlich höher ist als aufgrund der Ergebnisse der Einzelstoffanalytik oder anhand summarischer Parameter, die nach methanolischer Extraktion ermittelt wurden, anzunehmen war. In einem konkreten Anwendungsfall beträgt der nicht extrahierbare Organofluor-Anteil etwa 90 %. Über die Identität oder Relevanz dieses nicht-extrahierbaren Anteils liegen derzeit keine Erkenntnisse vor. Weitere Untersuchungen mit dieser zeit- und kostenintensiven Analysetechnik sollten folgen, um einen Überblick über die tatsächliche Belastung der Böden in der Region Mittelbaden zu erhalten und um die Relevanz der nicht-extrahierbaren Rückstände beurteilen zu können.
- Der TOP-Assay hat sich im FluorTECH-Projekt als wertvoller Parameter zur Beschreibung der Gehalte an Vorläuferverbindungen in Bodenproben erwiesen. Zur Analyse von Feststoffen wird standardmäßig zunächst ein methanolischer Extrakt hergestellt, der dann mit dem Oxidationsmittel in Kontakt gebracht wird. Diese Vorgehensweise hat den Nachteil, dass nur die mit Methanol extrahierbaren organischen Fluorverbindungen erfasst werden. Aus diesem Grund erfolgten Versuche zur direkten Oxidation der Feststoffproben. Diese zeigten allerdings, dass aufgrund der hohen Salzfracht, die bei der Anwendung des TOP-Assays entsteht, die Durchführung für jede Matrix und somit für jede Probe aufwendig angepasst werden muss, da ansonsten die Ergebnisse nicht miteinander vergleichbar sind. Aus diesem Grund wird derzeit die Verwendung des TOP-Assays nach methanolischer Extraktion bevorzugt. Aufgrund der Limitierungen, die sich aus der Extraktion mit Methanol ergeben, sollten allerdings weitere Untersuchungen zur Optimierung des direkten TOP-Assays folgen.
- Bei der Untersuchung von Bodenproben aus dem Raum Mittelbaden konnte der deutliche Einfluss des Probennahmezeitpunktes auf die im Boden detektierten PFAS-Gehalte gezeigt werden. Für vergleichbare Ergebnisse empfiehlt sich daher die Entnahme der Bodenproben zu ähnlichen Zeitpunkten. Ein Einfluss von Bodeneigenschaften wie pH-Wert oder Gehalt an Eisen-, Mangan- und Aluminiumoxiden auf die Verlagerung von PFAS in tiefere Bodenschichten war ebenfalls ersichtlich. Die Einflüsse scheinen abhängig von der Kettenlänge der PFAS zu sein.

- Methodische Untersuchungen zu PFAS-Gehalten in wässrigen Eluaten von Bodenproben zeigten, dass die Trocknung der Proben einen deutlichen Einfluss auf die PFAS-Gehalte hat. Häufig führt die Trocknung zu höheren PFAS-Gehalten im Eluat. Bei der Bestimmung der Feststoffgehalte nach methanolischer Extraktion treten vergleichbare Effekte nach derzeitigem Kenntnisstand nicht auf. Als mögliche Ursache kommen physikalisch-chemische Prozesse bei der Trocknung der Böden in Frage. Die Ergebnisse belegen die Notwendigkeit zur Standardisierung der Probenvorbereitung bei der Herstellung wässriger Eluate.
- Eine Vergleichsuntersuchung mit 14 Laboren zeigte, dass die Bestimmung der PFAS in Wasser- und Bodenproben inzwischen ein etabliertes Verfahren ist, das viele Labore durchführen und bei dem eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse erzielt wird. Unterschiede zwischen Laboren betreffen die Palette der analysierten Einzelstoffe. Während perfluorierte Carbon- und Sulfonsäuren von fast allen teilnehmenden Laboren analysiert wurden, wird die Analytik der Vorläufer und Zwischenabbauprodukten nur von einer begrenzten Anzahl an Laboren durchgeführt. Dasselbe gilt für die PFAS-Analytik in pflanzlichem Material, die auch nur von wenigen Laboren angeboten wird. Hier kommen keine „Routine-Verfahren“ zur Anwendung und die Standardabweichungen liegen mit Werten zwischen 50 und 100% deutlich über den Werten, die für Wasser- oder Bodenproben erhalten werden. Die Anwendung des TOP-Assays ist noch weit davon entfernt routinemäßig von einer größeren Anzahl an Laboren angeboten zu werden. Die Standardabweichungen zwischen den Werten verschiedener Labore liegen auch hier im Bereich von 50 bis 100%.

Als Fazit des Projekts FluorTECH lässt sich festhalten: Die Ursache für die Belastung der Flächen im Raum Mittelbaden mit PFAS lässt sich auch nach Abschluss des Projekts nicht eindeutig und zweifelsfrei benennen. Es gibt deutliche Hinweise, dass PAP-haltige Produkte, die in der Vergangenheit als Papierhilfsmittel eingesetzt wurden, eine wesentliche Ursache der Kontamination darstellen. Sowohl die Versuche mit Mikrokosmen und Bodensäulen als auch die Laborexperimente zur Bestrahlung und zur elektrochemischen Oxidation sowie Aufwuchsversuche mit Salat und Sommerweizen liefern eindeutige Belege, dass eine Kontamination des Bodens mit PAP-haltigen technischen Produkten zu einer Freisetzung von perfluorierten Carbonsäuren und in der Folge zu einem Eintrag in das Grundwasser und in die landwirtschaftlichen Erzeugnisse führt. Dieses Ergebnis wird durch einen Vergleich der Belastungsmuster von Boden und imprägnierten Papieren mittels Non-Target-Analytik weiter bestätigt.

Die Versuche haben auch gezeigt, dass nicht nur Produkte auf Basis von PAP, sondern auch technische Produkte, die fluorierte Polyacrylate enthalten, zu einer Freisetzung und einem Transfer von perfluorierten Carbonsäuren führen. Die Umwandlung verläuft zwar deutlich langsamer als bei den PAP-basierten Produkten, kann aber dennoch in der Region Mittelbaden nicht ausgeschlossen werden. Für Polyether-basierte Produkte wurde eine entsprechende Transformation nicht festgestellt. Aus diesem Ergebnis kann allerdings nicht geschlussfolgert werden, dass eine Belastung des Bodens mit Vertretern dieser Substanzklasse nicht vorliegt.

Das Projekt FluorTECH konnte eine Reihe wichtiger Fragen in Zusammenhang mit der PFAS-Belastung im Raum Mittelbaden beantworten. Dennoch besteht auch nach Abschluss des

Projekts noch Forschungsbedarf. Dies betrifft die Weiterentwicklung der Analyseverfahren zur Erfassung der Vorläuferverbindungen sowie zur summarischen Erfassung der PFAS-Belastung von Boden und landwirtschaftlichen Erzeugnissen ebenso wie den Einfluss der Probenahme und der Probenvorbehandlung auf die Analyseergebnisse. In Zusammenhang mit den nicht-extrahierbaren Rückständen werden weitergehende Untersuchungen benötigt, um ihre Identität und ihre Relevanz besser beurteilen zu können. Darüber hinaus bestehen Lücken hinsichtlich des Prozessverständnisses bei der PFAS-Freisetzung durch die Transformation von Vorläuferverbindungen und den Transfer Boden-Pflanze.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Aufbringung von technischen Papierhilfsmitteln auf Papiere und Aufbereitung der Papiere zur Applikation artifizierter Papierschlämme.....	3
3	Gefäßversuche zum Abbau von technischen Produkten im Boden und Transfer von Vorläufersubstanzen und deren Abbauprodukten in Pflanzen (Kulturpflanzenversuche)	6
3.1	Material und Methoden.....	6
3.2	Ergebnisse und Diskussion	8
3.3	Entzüge	15
3.4	Vergleich der Ergebnisse aus PFAS-Einzelstoffanalytik und TOP-Assay.....	16
4	Gefäßversuche zum Einfluss von Umweltfaktoren auf den Abbau von PFAS-Vorläufer-Substanzen im Boden	18
4.1	Gefäßversuch mit sterilisiertem und nicht sterilisiertem Boden (Inkubationsversuch)	18
4.2	Gefäßversuch zum Einfluss der Umwelt auf den Abbau von Vorläufersubstanzen im Boden (Phytotronversuch).....	19
5	Untersuchung von Umweltproben auf PFAS.....	22
5.1	Bodenproben	22
5.2	Rapswurzeln.....	29
6	Säulenversuche im Labormaßstab zum Verlagerungspotential fluorierter Verbindungen	30
6.1	Ergebnisse der Eluatuntersuchungen	30
6.2	Ergebnisse der Bodenuntersuchungen	33
7	Biologische Transformation von Vorläuferverbindungen in Mikrokosmen.....	38
8	Photochemischer Abbau von PFAS mit simuliertem Sonnenlicht	45
8.1	Titandioxid	45
8.2	Goethit.....	46
8.3	Bodenpartikel	47
8.4	Untersuchungen mit natürlichen Böden	50
8.5	Charakterisierung und Oxidation technischer Produkte	51
9	Elektrochemischer Abbau von PFAS	54
10	Non-Target-Screening zum Nachweis unbekannter PFAS	59

10.1	Vorgehensweise	59
10.2	Identifizierung unbekannter PFAS	61
10.3	Identifizierung von FTMAP-Homologen.....	65
10.4	Papier als mögliche Kontaminationsquelle.....	66
11	Identifizierung unbekannter PFAS und PFAS-Substanzmuster – Non-target-Analytik in Umweltproben mittels FT-ICR-MS	70
11.1	Probenaufbereitung	70
11.2	Messung und Kalibrierung.....	71
11.3	Datenprozessierung und Validierungsschema	72
12	Entwicklung quantitativer Multimethoden für PFAS.....	75
12.1	Probenvorbereitung	75
12.2	Kalibrierung und Messung.....	78
13	Monitoringdaten für PFAS in Umweltproben und in Proben aus Laborversuchen ...	80
13.1	Bodenprofile	80
13.2	Salatproben aus dem Pflanzenaufwuchsversuch	82
13.3	Sickerwasserproben aus dem Bodensäulenversuch	84
14	¹⁹ F-NMR-Analysen zur Ermittlung des nicht extrahierbaren organisch gebundenen Fluors	85
15	Untersuchungen zum TOP-Direkt-Assay	92
16	Einfluss der Trocknung von Bodenproben auf die PFAS-Gehalte im wässrigen Eluat	95
17	Vergleichsuntersuchung zur PFAS-Analytik in verschiedenen Matrices	101
18	Zusammenfassung	105
19	Literatur	110
20	Anhang	114

Abkürzungsverzeichnis

•OH	Hydroxylradikal, OH-Radikal
ACN	Acetonitril
AFFF	Feuerlöschschäume ("aqueous fire-fighting foams")
BDD-Elektrode	Bordotierte Diamantelektrode
BG	Bestimmungsgrenze
C _{org}	Organischer Kohlenstoffgehalt
CYP 450	Cytochrom P450
Da	Dalton
DBE	Doppelbindungsäquivalente
DF	Verdünnungsfaktor
diPAP	Polyfluoralkylphosphorsäurediester
diSAmPAP	Perfluoroctansulfonamidoethanol-basierte(r) Phosphatdiester
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff
EC	Deaktivierte Kohle
EOF	Extrahierbares organisch gebundenes Fluor
ESI	Elektrospray-Ionisierung
EtFASA	<i>N</i> -Ethyl-Perfluoroalkylsulfonamid(e)
EtFASAA	<i>N</i> -Ethyl-Perfluoroalkylsulfonamidoessigsäure(n)
FASA	Perfluoroalkylsulfonamid(e)
FOSA	Perfluoroctansulfonamid
FOSAA	Perfluoroctansulfonamidoessigsäure
FOSE	Perfluoroctansulfonamidoethanol
FT-ICR-MS	Fouriertransformation-Ionencyklotronresonanz-Massenspektrometer
FTCA	Fluortelomercarbonsäure(n)
FTMAP	Fluortelomer-Mercapto-Alkylphosphat
FTOH	Fluortelomeralkohol(e)
FTUCA	Ungesättigte Fluortelomersäure(n)
GOK	Geländeoberkante
HFIP	Hexafluorisopropanol
HO ₂ •	SuperoxidRadikale
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
HPLC-MS-MS	Flüssigchromatographie mit Tandem-Massenspektroskopie
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie
IPE	Ionenpaar-Extraktion
IVV	Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung, Freising
KEK	Kationenaustauschkapazität
KMD	Kendrick Massendefekt
L	Labor
LTZ	Landwirtschaftliches Technologiezentrum Augustenberg
LUBW	Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg
m/z	Masse-zu-Ladungsverhältnis
MAS	Magic angle spinning
MeFASA	<i>N</i> -Methyl-Perfluoroalkylsulfonamid(e)
MeFOSA	<i>N</i> -Methyl-Perfluoroctansulfonamid

FluorTECH

MeFOSAA	<i>N</i> -Methyl-Perfluoroctansulfonamidoessigsäure
MeFOSE	<i>N</i> -Methyl-Perfluoroctansulfonamidoethanol
MeOH	Methanol
MFE	Molecular feature extraction
monoPAP	Polyfluoralkylphosphorsäuremonoester
MP	Methylpiperidin
MRM	Multiple Reaction Monitoring
MS	Massenspektrometrie oder Massenspektrometer
MS-MS	Tandem-Massenspektrometrie
MTBE	Methyl-tertiär-butylether
n:3 Acid	n:3 Säure
NADPH	Nicotinamid-Adenin-Dinucleotidphosphat
NER	Nicht-extrahierbare Rückstände
nFK	Nutzbare Feldkapazität
NG	Nachweisgrenze
NMDS	Nicht-metrische multidimensionale Skalierung
NMR	Kernmagnetische Resonanz
NOM	Natürliches organisches Material
NORMAN	Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances
O ₂ ^{•-}	Superoxid-Radikalanion
PAP	Polyfluoralkylphosphorsäureester
PEEK	Polyetheretherketon
PEG	Polyethylenglycol
PFAS	Per- und polyfluorierte Alkylsubstanz(en)
PFBA	Perfluorbutansäure
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure
PFCA	Perfluorierte Carbonsäure(n)
PFDA	Perfluordecansäure
PFDoA	Perfluordodecansäure
PFDS	Perfluordecansulfonsäure
PFHpA	Perfluorheptansäure
PFHpS	Perfluorheptansulfonsäure
PFHxA	Perfluorhexansäure
PFHxS	Perfluorhexansulfonsäure
PFNA	Perfluornonansäure
PFOA	Perfluoroctansäure
PFOS	Perfluoroctansulfonsäure
PFPeA	Perfluorpentansäure
PFPrA	Perfluorpropansäure
PFTeDA	Perfluortetradecansäure
PFTrDA	Perfluortridecansäure
PFSA	Perfluorierte Sulfonsäure(n)
PFUnA	Perfluorundecansäure
POP	Persistente organische Schadstoffe
PP	Polypropylen
QqQ	Tripel-Quadrupol

FluorTECH

QTOF	Quadrupolmassenspektrometer-Flugzeitmassenspektrometer
RC	Regenerierte Cellulose
rcf	Relative Zentrifugalkraft
ROS	Reaktive Sauerstoffspezies
RSD	Relative Standardabweichung
RT	Retentionszeit
SAmPAP	Perfluorooctansulfonamidoethanol-basierte(r) Phosphatester
SD	Standardabweichung
SPE	Festphasenextraktion
S/N	Signal-Rausch-Verhältnis
SW	Sommerweizen
UFZ	Helmholtz Zentrum für Umweltforschung
TBA	Tetrabutylammonium
TFA	Trifluoracetat
TM	Trockenmasse
TOP-Assay	Total Oxidizable Precursor-Assay
TP	Transformationsprodukt
TPA	Terephthalsäure
TZW	DVGW-Technologiezentrum Wasser
US EPA	Amerikanische Umweltbehörde
UV	Ultraviolett
W/F-Verhältnis	Wasser/Feststoff-Verhältnis

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Umwandlung von Vorläuferverbindungen (Präkursoren) aus technischen Produkten zu einfachen perfluorierten Verbindungen (Sacher et al., 2019).	1
Abbildung 2:	Schematische Darstellung der Struktur des FluorTECH-Projekts.	2
Abbildung 3:	Herstellung der dotierten Papierschlämme.	4
Abbildung 4:	PFCA und Vorläuferverbindungen im Startboden der Mischprobe aus vier Gefäßen der Ansätze mit Zonyl RP.	10
Abbildung 5:	PFCA und Vorläuferverbindungen in den Salatwurzeln der Ansätze mit Zonyl RP 2019 und 2021.	11
Abbildung 6:	PFCA und Vorläuferverbindungen in den Bodenproben der Ansätze mit Zonyl RP im Zeitverlauf 2019–2021; Ergebnisse der Mischprobe „Vor Saat 2019“ und Mittelwerte aus drei Wiederholungen von „nach Ernte 2019“, „nach Ernte 2020“, „nach Ernte 2021“.	12
Abbildung 7:	Mittlere PFPeA-Gehalte der Kompartimente Blatt, Halm, Korn und Spindel/Spelzen der Weizenernte zur Vollreife 2019 für die Ansätze Kontrolle, Zonyl, Solvera und Cartafluor für Gehalte oberhalb der Bestimmungsgrenze (n = 3).	13
Abbildung 8:	Mittlere PFPeA-Gehalte der Kompartimente Blatt, Halm, Korn und Spindel/Spelzen der Weizenernte zur Vollreife 2020 für die Ansätze Kontrolle, Zonyl, Solvera und Cartafluor für Gehalte oberhalb der Bestimmungsgrenze (n = 3).	14
Abbildung 9:	Mittlere PFPeA-Gehalte der Kompartimente Blatt, Halm, Korn und Spindel/Spelzen der Weizenernte zur Vollreife 2021 für die Varianten Kontrolle (Zonyl, Solvera und Cartafluor) für Gehalte oberhalb der Bestimmungsgrenze (n = 3).	15
Abbildung 10:	Box-Whisker-Plot für die PFAS-Summenkonzentrationen aus 23 Verbindungen soweit sie oberhalb der Bestimmungsgrenze (2 µg/kg) liegen für Cartafluor (= Fluoracrylatpolymer), Zonyl RP (= PAP) und Solvera (= Perfluorpolyether) im Phytotronversuch 2021 über alle Ernten. Dargestellt sind Median, 25- und 75-Perzentil (Boxgrenzen) und die Whisker bis zu 1,5 x Interquartilabstand, graue Zahlen = n.	20
Abbildung 11:	PFAS-Gehalte in Bodenproben von 23 Flächen aus 1) 0–30 cm, 2) 30–60 cm und 3) 60–90 cm Tiefe von 2019 (Flächen v & w) und Sommer 2021 (Flächen a–u)...	23
Abbildung 12:	Gehalte von Vorläuferverbindungen in Bodenproben von 23 Flächen aus 1) 0–30 cm, 2) 30–60 cm und 3) 60–90 cm Tiefe von 2019 (Flächen v & w) und Sommer 2021 (Flächen a–u) (n = 1).	24
Abbildung 13:	Oxidierbare Vorläuferverbindungen (Differenz zwischen TOP-Assay und Targetanalytik) gemessen als PFCA und PFSA in Bodenproben von 23 Flächen aus 1) 0–30 cm, 2) 30–60 cm und 3) 60–90 cm Tiefe von 2019 (Flächen v & w) und Sommer 2021 (Flächen a–u) (n = 1).	25
Abbildung 14:	Spearman-Rangkorrelationen zwischen den Veränderungen der Bodeneigenschaften und PFCA-Gehalten in 0–60 cm Tiefe (= Verhältnis 0–30 cm:30–60 cm) und 30–90 cm Tiefe (= Verhältnis 30–60 cm:60–90 cm). Die Farbskala entspricht dem Korrelationskoeffizienten (r), dargestellt sind nur signifikante Ergebnisse (n =	

	30); Corg = organischer Kohlenstoff, KAK = Kationenaustauschkapazität, Cat. = Kationen, krist. = kristallin.	27
Abbildung 15:	Prozentuale Veränderung der PFAS-Gehalte für vier Flächen (a, b, f, m) in 0–30 cm Tiefe zwischen den Probenahmezeitpunkten im Winter und Sommer (n = 1). 28	
Abbildung 16:	PFAS in der geschälten Wurzel (Wurzelinneses) und der Wurzelschale von Pfahlwurzeln aus Raps des Fruchtartenversuchs der PFAS-belasteten Versuchsfläche in Hügelsheim (n = 2).....	29
Abbildung 17:	Vorbereitung der Säulenversuche	30
Abbildung 18:	Kumulierte Summenkonzentration von 11 PFCA der Kettenlänge C4 bis C14 und 7 PFSA der Kettenlänge C4 bis C10 im Eluat der vier Bodensäulen; * theoretischer Wert Mix-Säule (1/3 der Summe der ungekühlten Säulen).....	31
Abbildung 19:	Konzentrationen ausgewählter PFCA in Bodensäuleneluaten mit Zonyl RP (A), temperaturinhibiertem Mix (B), Cartafluor (C) und Solvera (D).	32
Abbildung 20:	PFAS-Gehalte im Oberboden zu Beginn der Säulenversuche.	34
Abbildung 21:	PFCA- und PFSA-Konzentrationen in verschiedenen Bodenhöhen der Zonyl RP-Säule zu Versuchsstart und Versuchsende.....	35
Abbildung 22:	Konzentration verschiedener PAP im Oberboden (0 – 30 cm) bei Versuchsstart und Versuchsende in der Zonyl RP-Säule.	35
Abbildung 23:	PFAS-Konzentrationen in verschiedenen Bodenhöhen der Mix-Säule zu Versuchsstart und Versuchsende.....	36
Abbildung 24:	PFAS-Konzentrationen in verschiedenen Bodenhöhen der Cartafluor-Säule zu Versuchsstart und Versuchsende.....	37
Abbildung 25:	PFAS-Konzentrationen in verschiedenen Bodenhöhen der Solvera-Säule zu Versuchsstart und Versuchsende.....	37
Abbildung 26:	Mikrokosmos zur Untersuchung der Transformation von Vorläufersubstanzen aus Papierhilfsmitteln.....	38
Abbildung 27:	Summenkonzentrationen von PFCA und PFSA, nativ und nach TOP-Assay, in der wässrigen Phase der Mikrokosmen mit (P) und ohne (O) einer Mischung fluorhaltiger Papierhilfsmittel.....	39
Abbildung 28:	Summenkonzentrationen von PFCA und PFSA, nativ und nach TOP-Assay, in der wässrigen Phase der Mikrokosmen mit einer Mischung fluorhaltiger Papierhilfsmittel und Zugabe von potentiellen Co-Substraten (A: Ammonium, CH ₄ : Methan, MeOH: Methanol, Humin: Huminsäure).	40
Abbildung 29:	Summenkonzentrationen von PFCA und PFSA, nativ und nach TOP-Assay, in der wässrigen Phase der Mikrokosmen. OA ist ein Mikrokosmos mit einem Papierschlamm ohne fluorhaltige Papierhilfsmittel; die beiden Blindwerte B und BA enthalten keinen Papierschlamm.....	40
Abbildung 30:	Summenkonzentrationen von PFCA und PFSA, nativ und nach TOP-Assay, in der wässrigen Phase der Mikrokosmen mit (P) und ohne (O) einer Mischung fluorhaltiger Papierhilfsmittel vergiftet mit Quecksilber(II)chlorid.....	41

Abbildung 31:	Summenkonzentrationen von PFCA und PFSA in der wässrigen Phase der Mikrokosmen bei 20 °C.	42
Abbildung 32:	Summenkonzentrationen von PFCA und PFSA in der wässrigen Phase der Mikrokosmen bei 4 °C.	43
Abbildung 33:	Summenkonzentrationen von PFCA und PFSA nach TOP-Assay in der wässrigen Phase der Mikrokosmen bei 20 °C.	43
Abbildung 34:	Summenkonzentrationen von PFCA und PFSA nach TOP-Assay in der wässrigen Phase der Mikrokosmen bei 4 °C.	44
Abbildung 35:	Transformationsprodukte bei photochemischer Oxidation mit Titandioxid (20 mg Anatas, pH 6, 61,5 nmol 6:2 diPAP); die gestrichelte Linie stellt die maximale Menge an Transformationsprodukten dar; der rote Punkt ist die Summe aus den detektierten Transformationsprodukten und dem doppelten Anteil von diPAP.	46
Abbildung 36:	Transformationsprodukte bei photochemischer Oxidation mit Goethit (20 mg Goethit, pH 4, 500 µM Natriumoxalat, 57 nmol 6:2 diPAP); die gestrichelte Linie stellt die maximale Menge an Transformationsprodukten dar; der rote Punkt ist die Summe aus den detektierten Transformationsprodukten und dem doppelten Anteil von diPAP.	47
Abbildung 37:	Konzentration von Abbauprodukten bei a) der Bestrahlung von 6:2 diPAP auf Bodenpartikeln (Fehlerbalken: 1s, n=3), c) der Dunkelkontrolle (Fehlerbalken: 1s, n=3) und b) Massenbilanz nach 48 Stunden photochemischer Oxidation für Hell- und Dunkelprobe.	48
Abbildung 38:	Konzentration von Abbauprodukten bei a) der Bestrahlung von 6:2 FTMAP auf Bodenpartikeln (Fehlerbalken: 1s, n=3), c) der Dunkelkontrolle (Fehlerbalken: 1s, n=3) und b) Massenbilanz nach 48 Stunden photochemischer Oxidation für Hell- und Dunkelprobe.	48
Abbildung 39:	Konzentration von Abbauprodukten bei a) der Bestrahlung von EtFOSAA auf Bodenpartikeln (Fehlerbalken: 1s, n=3), c) der Dunkelkontrolle (Fehlerbalken: 1s, n=3) und b) Massenbilanz nach 48 Stunden photochemischer Oxidation für Hell- und Dunkelprobe.	49
Abbildung 40:	Konzentration von Abbauprodukten bei a) der Bestrahlung von diSAmPAP auf Bodenpartikeln (Fehlerbalken: 1s, n=3), c) der Dunkelkontrolle (Fehlerbalken: 1s, n=3) und b) Massenbilanz nach 48 Stunden photochemischer Oxidation für Hell- und Dunkelprobe.	49
Abbildung 41:	Konzentration von Abbauprodukten bei a) der Bestrahlung des Bodens A (Fehlerbalken: 1s, n=2), c) der Dunkelkontrolle (Fehlerbalken: 1s, n=2) und b) Gehalte der methanolischen Extraktion vor der Bestrahlung (t ₀), nach der Bestrahlung (Irradiated) sowie der Dunkelprobe (Dark).	50
Abbildung 42:	Konzentration von Abbauprodukten bei a) der Bestrahlung des Bodens B (Fehlerbalken: 1s, n=2), c) der Dunkelkontrolle (Fehlerbalken: 1s, n=2) und b) Gehalte der methanolischen Extraktion vor der Bestrahlung (t ₀), nach der Bestrahlung (Irradiated) sowie der Dunkelprobe (Dark).	51
Abbildung 43:	Verteilung der diPAP in Zonyl RP (unten) sowie Verteilung von PFCA nach 6-stündiger photochemischer Oxidation auf TiO ₂ -Partikeln (oben). Die gemessene	

	Intensität wurde auf die entsprechende molare Masse des jeweiligen Analyten korrigiert.	51
Abbildung 44:	Produktion von ausgewählten PFCA (C5-C12 sowie C16) bei der photochemischen Oxidation von Zonyl RP auf TiO ₂ (Anatas)	52
Abbildung 45:	Produktion von PFCA (C5-C12 sowie C16) bei der photochemischen Oxidation von Cartafluor auf TiO ₂ (Anatas).....	53
Abbildung 46:	Versuchsschema der elektrochemischen Oxidation von diPAP.....	54
Abbildung 47:	Bildung von PFCA (C5-C7) durch elektrochemischen Abbau von 6:2 diPAP.....	55
Abbildung 48:	Fluormassenbilanzen nach 18 Stunden elektrochemischer Oxidation.....	56
Abbildung 49:	Bildung von PFHpA bei unterschiedlichen Startkonzentrationen von 6:2 diPAP (links) und abgeleitete initiale Bildungsraten von PFHpA (rechts).	57
Abbildung 50:	Steady-state •OH-Konzentrationen (schwarze Punkte), berechnet aus dem TPA-Abbau erster Ordnung bei dem jeweiligen pH-Wert (linke y-Achse) im Vergleich zur initialen Bildungsrate von PFHpA (rote Dreiecke, rechte y-Achse).	57
Abbildung 51:	Vorgeschlagenes Reaktionsschema für die anodische Oxidation von 6:2 diPAP mit zwei parallelen und aufeinanderfolgenden Reaktionen.....	58
Abbildung 52:	Kendrick Massendefekt der vier verschiedenen Verbindungsklassen PFCA (C4 - C16), diPAP (6:2 / 6:2 - 12:2 / 12:2), PFSA (C4 - C16) und FTOH (6:2 - 14:2).	60
Abbildung 53:	Kendrick-Massendefekt für CF ₂ -Wiederholeinheiten gegen das Masse-Ladungsverhältnis.	62
Abbildung 54:	Systematische Retentionszeitverschiebung für HS 82 (PFCA). Legende: Multiplikationszeichen, Feature aus FindSeries, das dem RT-Verschiebungstrend folgt; eingekreistes Multiplikationszeichen, Feature aus FindSeries, das dem RT-Verschiebungstrend nicht folgt; leerer Kreis, fehlendes Feature aus FindSeries. .	63
Abbildung 55:	Relative Häufigkeiten für verschiedene diPAP-Homologe in einer Bodenprobe. Blaue Punkte zeigen gemessene, gelbe Balken berechnete Konzentrationen für weitere Homologe unter der Annahme, dass für alle Homologe der gleiche Responsefaktor gilt.	64
Abbildung 56:	Strukturformel von x:2/y:2 FTMAP, wobei x und y gerade Werte annehmen.	65
Abbildung 57:	MS/MS-Spektrum einer Substanz mit m/z 920.9793 (m/z von 6:2 / 6:2 FTMAP) mit einer Kollisionsenergie von 40 eV im methanolischen Extrakt der Bodenprobe (oben) und einem synthetisierten Standard (unten).	66
Abbildung 58:	Systematische Retentionszeitverschiebung der FTMAP-Homologen (von oben nach unten: 6:2 / 6:2, 6:2 / 8:2, 8:2 / 8:2 und 8:2 / 10:2).	66
Abbildung 59:	Intensitäten verschiedener diPAP-Homologe in Böden aus dem Raum Rastatt/ Baden-Baden.	67
Abbildung 60:	Gemittelten Anzahl fluorierter Kohlenstoffatome in allen untersuchten Boden- und Papierproben (Bugsel et al., 2020).	68
Abbildung 61:	Wiederfindung für alle isotopenmarkierten Standards in der Bodenprobe Hü 3C. Fehlerbalken kennzeichnen die Standardabweichung bei Replikaten.	76

Abbildung 62:	Matrixeffekte durch den Vergleich von Signalintensitäten isotonenmarkierter Standards in reinem Lösemittel und im Extrakt der Bodenprobe Hü 3C nach Extraktion.	76
Abbildung 63:	Tiefenprofil der Proben vom Standort S2.1 für die Sulfonamid-basierten PFAS diSAmPAP, N-EtFOSAA, N-EtFOSE und FOSA.	82
Abbildung 64:	Konzentrationen von PFAS im Salat. KO: Kontrolle, PC: Cartafluor CFC, PS: Solvera PT 5140, PZ: Zonyl RP, I: Versuchsansatz mit geringer Belastung; II: Versuchsansatz mit hoher Belastung.	83
Abbildung 65:	Konzentrationen von PFAS im Salat. KO: Kontrolle, PC: Cartafluor CFC, PS: Solvera PT 5140, PZ: Zonyl RP, I: Versuchsansatz mit geringer Belastung; II: Versuchsansatz mit hoher Belastung.	83
Abbildung 66:	¹⁹ F-Festkörper-NMR-Spektrum der PFAS-belasteten Bodenprobe VIM3.	86
Abbildung 67:	¹⁹ F-Festkörper-NMR-Spektrum der gefriergetrockneten Bodenproben und der beiden Referenzstandards 6:2 diPAP und 8:2 diPAP; uneinheitliche Ordinatenkalierung für die einzelnen Spektren.	87
Abbildung 68:	¹⁹ F-Festkörper-NMR-Spektrum (mit Integrationsgrenzen) der mit 100 mg/kg aufgestockten Probe Vim 3.	89
Abbildung 69:	Absolute Wiederfindung und Extraktionsausbeute ausgewählter perfluorierter Carbon- und Sulfonsäuren in Boden (0,1 g Boden anstelle eines Bodenextraktes und verdoppelte Oxidationskraft, sonst Originalprotokoll nach Janda et al. (2019)).	93
Abbildung 70:	Versuchsansätze der Trocknungsversuche mit wässrigen Eluaten.	95
Abbildung 71:	Summenkonzentration ausgewählter PFAA in Eluaten der Böden aus den Hintergrundflächen mit verschiedenen Trocknungsarten (Mittelwerte aus Triplikaten).	96
Abbildung 72:	Summierte Konzentrationen untersuchter PFAS in wässrigen Eluaten belasteter Böden bei verschiedenen Trocknungsarten (Mittelwerte aus Triplikaten).	97
Abbildung 73:	Summierte Konzentrationen von PFAS vor TOP-Assay und PFCA nach TOP-Assay in drei Böden. Von oben nach unten: Hintergrundbelastung, Papierschlammbelastung, Löschschaumbelastung.	99
Abbildung 74:	PFAS-Konzentrationen in Methanolextrakten von mit Papierschlamm belasteten Böden.	100
Abbildung 75:	In verschiedenen Laboren (L) ermittelte Gehalte ausgewählter PFAA in der belasteten Grundwasserprobe. Fehlerbalken = 95 %-Konfidenzintervall.	102
Abbildung 76:	In verschiedenen Laboren (L) ermittelte Gehalte ausgewählter PFCA in der belasteten Bodenprobe. Fehlerbalken = 95 %-Konfidenzintervall.	102
Abbildung 77:	In verschiedenen Laboren (L) ermittelte Gehalte ausgewählter PFAS in den Pflanzenproben. Fehlerbalken = 95 %-Konfidenzintervall.	103
Abbildung 78:	In verschiedenen Laboren (L) ermittelte diPAP-Gehalte in der belasteten Bodenprobe. Fehlerbalken = 95 %-Konfidenzintervall.	103

Abbildung 79: Mittlere Konzentrationen von PFCA-Homologen und PFOS im mit Papierschlamm belasteten Boden vor und nach TOP-Assay-Verfahren in fünf Laboren (L).....	104
Abbildung 80: Protokolle der drei angewandten Methoden zur Extraktion von PFAS in Bodenproben.	126
Abbildung 81: Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen: Wasserproben (nativ).	134
Abbildung 82: Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen: Wasserprobe (TOP-Assay).	139
Abbildung 83 (inkl. Tabellen): Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen: Boden A (nativ).....	143
Abbildung 84 (inkl. Tabelle): Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen: Boden A (TOP-Assay).	145
Abbildung 85: Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen: Boden B (nativ).....	146
Abbildung 86: Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen: Boden B (TOP-Assay).	154
Abbildung 87: Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen: Topinamburknolle (nativ).	158
Abbildung 88: Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen: Topinamburknolle (TOP-Assay).....	161
Abbildung 89: Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen: Sojahülse (nativ).....	164
Abbildung 90: Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen: Sojahülse (TOP-Assay).....	167

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Ausgangsmaterial für die Papierschlämme.....	3
Tabelle 2:	Verwendete Papierhilfsmittel.	3
Tabelle 3:	Restfeuchte der Papierschlämme nach Trocknung und Zerkleinerung.	4
Tabelle 4:	Fluorgehalte der undotierten und dotierten Papierschlämme.	5
Tabelle 5:	Gehalte der Papierschlammextrakte nach TOP-Assay in µg/kg.	5
Tabelle 6:	Kulturführung des Kulturpflanzenversuchs 2019–2021.....	7
Tabelle 7:	PFAS-Gehalte in µg/kg pro Gefäß in den Versuchsböden nach der Dotierung vor der Aussaat 2019 (Startwerte); dargestellt sind Ergebnisse der Mischproben aus jeweils 4 Gefäßen für alle PFAS mit Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze (BG) von 1 µg/kg.....	8
Tabelle 8:	Überblick über die Versuchsbedingungen bei den Mikrokosmenversuchen mit Mischungen der Papierhilfsmittel.....	38
Tabelle 9:	Überblick über die Versuchsbedingungen bei den Mikrokosmenversuchen mit separaten Papierhilfsmitteln.	42
Tabelle 10:	Identifizierte PFAS-Klassen und ihre Anzahl von Homologen in Probe 1.....	64
Tabelle 11:	Heatmap der relativen Signalstärke in %, als Referenz dient die Verdünnungsstufe DF 20; grün kennzeichnet die Methode mit der höchsten Intensität, rot die geringste.	71
Tabelle 12:	Einstellungen für die Aufzeichnung von Massenspektren, Anzahl detektierter Peaks und Größe des Aufnahmebereich.	71
Tabelle 13:	Summenformelkonfiguration der NOM-Zuordnung (Massenbereich 0-1000 Da). .	72
Tabelle 14:	Beschreibung der Validierungsstufen bzw. Konfidenzlevel zur (eindeutigen) Identifizierung von PFAS auf Basis der zusätzlichen analytischen Informationen aus einer Messung.....	73
Tabelle 15:	Zusammenfassung der Ergebnisse der untersuchten Bodenproben mittels optimierter FT-ICR-MS-Methode.	73
Tabelle 16:	Mittelwerte und Standardabweichungen der Wiederfindung und Matrixeffekte für die Summe aller Analyten bei verschiedenen Arten der Probenvorbereitung.....	77
Tabelle 17:	Mittelwerte und Standardabweichungen der Wiederfindung und Matrixeffekte für Übersicht über die Summe aller analysierter Analyten in Weizen im Vergleich zu Versuchsansätzen mit Romanasalat.	77
Tabelle 18:	Protokoll zur Anreicherung von PFAS aus Wasserproben (nach Ullah et al., 2011).	78
Tabelle 19:	Messparameter, Gradientenprogramm und Zusammensetzung mobiler Phasen für die Elution.	79
Tabelle 20:	z-scores über die Summe der Gruppe der Sulfonamid-basierten PFAS und der n:2 m:2 diPAP-basierten PFAS in den obersten Horizonten (0-30 cm u. GOK) der untersuchten Ackerflächen.	81

Tabelle 21:	PFAS in den wässrigen Eluaten der Bodensäulenversuche vom 06.11.2019 und 09.03.2020 (Angaben in ng/l).	84
Tabelle 22:	Organofluorgehalte im Boden Vim 3 in mg/kg F, bestimmt mittels Einzelsubstanzanalytik (nativ und nach TOP-Assay), als EOF und mittels ¹⁹ F-NMR.	90
Tabelle 23:	In der PFAS-Vergleichsuntersuchung berücksichtigte Parameter und Probenmatrizes.....	101
Tabelle 24:	Mittelwerte ± Standartabweichung für die PFAS-Gehalte im Salat 2019–2021 (oberirdischer Teil) in µg/kg für PFAS >BG, (n = 3).	114
Tabelle 25:	PFAS-Gehalte der Salatwurzeln 2019 und 2021 in µg/kg für PFAS >BG, (n = 1).	114
Tabelle 26:	Mittelwerte ± Standartabweichung der PFAS-Gehalte zur Zwischenernte des Weizens 2019–2021 in µg/kg für PFAS >BG, (n = 3).....	115
Tabelle 27:	Mittelwerte ± Standartabweichung der PFAS-Gehalte zur Vollreife des Weizens 2019–2021 in mg/kg für PFAS > BG, (n = 3).....	116
Tabelle 28:	Durchschnittliche Pflanzenentzüge und Konzentrationen für PFCA pro Gefäß in Salat und Sommerweizen für die gesamte oberirdische Pflanzenmasse, SW = Sommerweizen; n: Anzahl Gefäße; Ansatz: 1: Cartafluor, 2: Zonyl RP, 3: Solvera.	117
Tabelle 29:	Differenz zwischen den Ergebnissen der PFAS-Einzelstoffanalytik und dem TOP-Assay in µg/kg für Bodenproben des Kulturpflanzenversuchs, SW = Sommerweizenversuch, keine Darstellung wenn alle Konzentrationen < Bestimmungsgrenze; Ansatz: 1: Cartafluor, 2: Zonyl RP, 3: Solvera, C: Kontrolle.	118
Tabelle 30:	Differenz zwischen allen vorhandenen Ergebnissen der TOP- und der Targetanalytik in µg/kg TM für Pflanzenproben des Kulturpflanzenversuchs, SW = Sommerweizen, keine Darstellung wenn alle Ergebnisse einer PFAS < Bestimmungsgrenze; Ansatz: 1: Cartafluor, 2: Zonyl RP, 3: Solvera, C: Kontrolle.	119
Tabelle 31:	Ergebnisse des Inkubationsversuchs 2020 in µg/kg für unsterilisierten (u) und sterilisierten (s) Boden unter warmen (25 °C) und kalten (5 °C) Inkubationstemperaturen und mit hoher (6 g) und niedriger (0,3 g) Zugabe von PFAS-dotiertem Papierschlamm (n = 1).	119
Tabelle 32:	Ergebnisse des Inkubationsversuchs 2021 in µg/kg für PFAS > NG für unsterilisierten (u) und sterilisierten (s) Boden unter warmen (25 °C) und kalten (5 °C) Inkubationstemperaturen und mit hoher (6 g) Zugabe von PFAS-dotiertem Papierschlamm (n = 2).....	120
Tabelle 33:	PFAA-Gehalte im Phytotronversuch 2021 in µg/kg des Weidelgrasaufwuchses unter warmen (22–24 °C) und kalten (15–17 °C) sowie trockenen (50 % nFK) und feuchten (65 % nFK) Bedingungen, n.a. = nicht analysiert, n = Anzahl Wiederholungen, BG = Bestimmungsgrenze, PFAS mit allen Messwerten < BG nicht dargestellt, Ansatz: 1: Cartafluor, 2: Zonyl RP, 3: Solvera, C: Kontrolle.	121

Tabelle 34:	Bodeneigenschaften der 23 Umweltbodenprobenflächen in drei Beprobungstiefen (0–30 cm, 30–60 cm und 60–90 cm); Fl. = Fläche, KAK = Kationenaustauschkapazität, Kat. = Kationen, d = kristallin, o = amorph.	122
Tabelle 35:	Bestimmungsgrenzen für die bei den Säulenversuchen und den Mikrokosmenstudien analysierten Substanzen. Die Angabe „Wasser“ bezieht sich auf das Sickerwasser der Säulenversuche, die Wasserphase der Batchversuche und auf das 2:1 Schütteleluat von Bodenproben.	124
Tabelle 36:	Identifizierte PFAS-Klassen und ihre Anzahl von Homologen in Probe 2.	125
Tabelle 37:	Identifizierte PFAS-Klassen und ihre Anzahl von Homologen in Probe 3.	125
Tabelle 38:	Identifizierte PFAS-Klassen und ihre Anzahl von Homologen in Probe 4.	125
Tabelle 39:	Verwendete Referenzstandards und isoto-pen-markierte Standards zur Quantifizierung von PFAS-Targetanalyten.	127
Tabelle 40:	Zusätzlich verwendete Referenzstandards und Isotopen-markierte Standards zur Quantifizierung von PFAS-Targetanalyten in den Salatproben.	129
Tabelle 41:	Angepasstes Gradientenprogramm und Zusammensetzung mobiler Phasen für die Elution der zusätzlichen Targetanalyten in den Salatproben.	130
Tabelle 42:	Zusätzlich verwendete Referenzstandards zur Verifizierung der Molekülstruktur von PFAS-Suspects in der qualitativen Untersuchung der nativen Bodenproben.	130
Tabelle 43:	Methodisch ermittelte Bestimmungsgrenzen.	131
Tabelle 44:	Organofluorgehalte im Boden Vim 3 in mg/kg F, bestimmt mittels ¹⁹ F-NMR nach Standardaddition mit verschiedenen Modellsubstanzen und bei verschiedenen Messbedingungen; Fluor aus CF ₂ -, CF ₃ -Gruppen und Gesamtgehalt an Organofluor in mg/kg F bezogen auf die Trockensubstanz.	132
Tabelle 45:	PFAS-Gehalte und Organofluoräquivalente im Boden Vim 3 (getrocknet bei 40°C), bestimmt mittels Einzelsubstan-zanalytik (nativ und nach TOP-Assay).	133

1 Einleitung

Boden und Grundwasser im Raum Mittelbaden sind auf einer Fläche von über 1.000 Hektar mit per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) kontaminiert. Durch die Kontamination sind Wasserversorger, die das Grundwasser in der Region zur Trinkwassergewinnung nutzen, ebenso beeinträchtigt wie landwirtschaftliche Betriebe, da PFAS auch in Produkten, die auf den belasteten Flächen erzeugt wurden, nachgewiesen werden konnten.

Nach derzeitigem Kenntnisstand ist die Ausbringung von mit Papierschlammern vermischtem Kompost auf landwirtschaftlichen Flächen eine wichtige Ursache der Kontamination, da aus den in den Schlammern enthaltenen Papierchemikalien durch Transformationsprozesse in der Umwelt persistente und mobile PFAS entstanden sind (Abbildung 1).

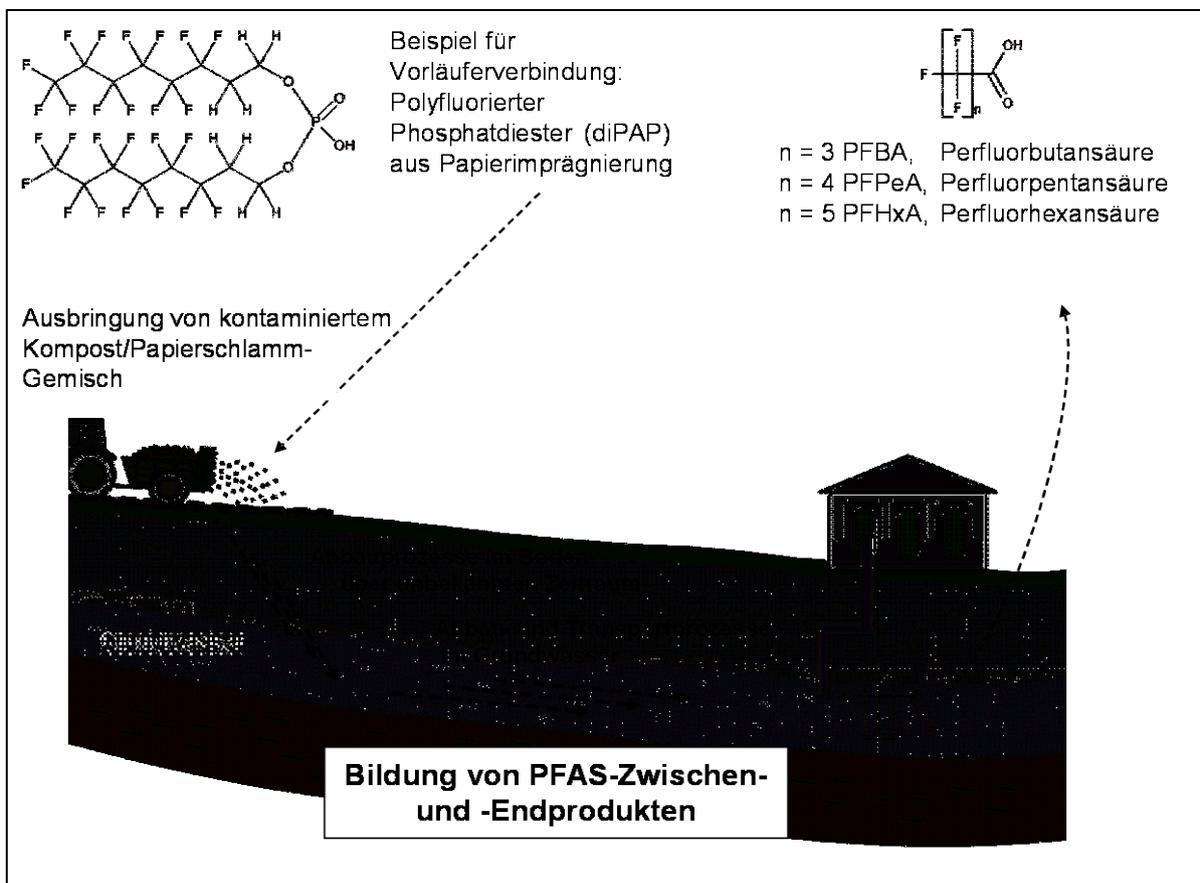


Abbildung 1: Umwandlung von Vorläuferverbindungen (Präkursoren) aus technischen Produkten zu einfachen perfluorierten Verbindungen (Sacher et al., 2019).

Übergeordnetes Ziel des Projekts FluorTECH war die Aufklärung und Zuordnung der möglichen Quellen der PFAS-Belastung im Raum Mittelbaden sowie eine Vorhersage der zukünftigen Entwicklungen der Kontamination von Grundwasser und landwirtschaftlichen Produkten. Hierzu wurden umfangreiche Versuche mit Papierschlammern, die mit drei fluorhaltigen Papierhilfsmitteln dotiert wurden, durchgeführt (Abbildung 2). Bei den Papierhilfsmitteln handelte es sich um technische Produkte, die teilweise zum Zeitpunkt der Entstehung der Kontamination in der Region Mittelbaden eingesetzt worden waren.

Modellhafte Untersuchungen zu Verlagerung und Transformation der in den technischen Produkten enthaltenen Wirkstoffe sollten einen Abgleich mit den in der Natur in den letzten Jahren abgelaufenen Prozessen ermöglichen. Neben Aufwuchsversuchen, bei denen der Transfer der PFAS aus dem Boden in die Pflanze betrachtet wurde, wurden Säulenversuche und Mikrokosmenstudien zur Transformation der Vorläuferverbindungen unter verschiedenen Randbedingungen durchgeführt. Die Versuche unter kontrollierten Bedingungen wurden ergänzt durch Untersuchungen von landwirtschaftlichen Erzeugnissen, die auf den belasteten Flächen angebaut worden waren. Zudem wurde durch den Einsatz modernster Analysetechniken geprüft, ob bislang unbekannte oder nicht beachtete Verbindungen identifiziert werden können, die für eine Bilanzierung der Belastungssituation wichtig sind. Weitere wichtige Aspekte, die in FluorTECH adressiert wurden, sind die Frage nach der Relevanz des nicht-extrahierbaren organisch gebundenen Fluors in den Böden im Raum Mittelbaden sowie die Beurteilung der Vergleichbarkeit der Analyseverfahren zur Bestimmung von PFAS in unterschiedlichen Matrices.

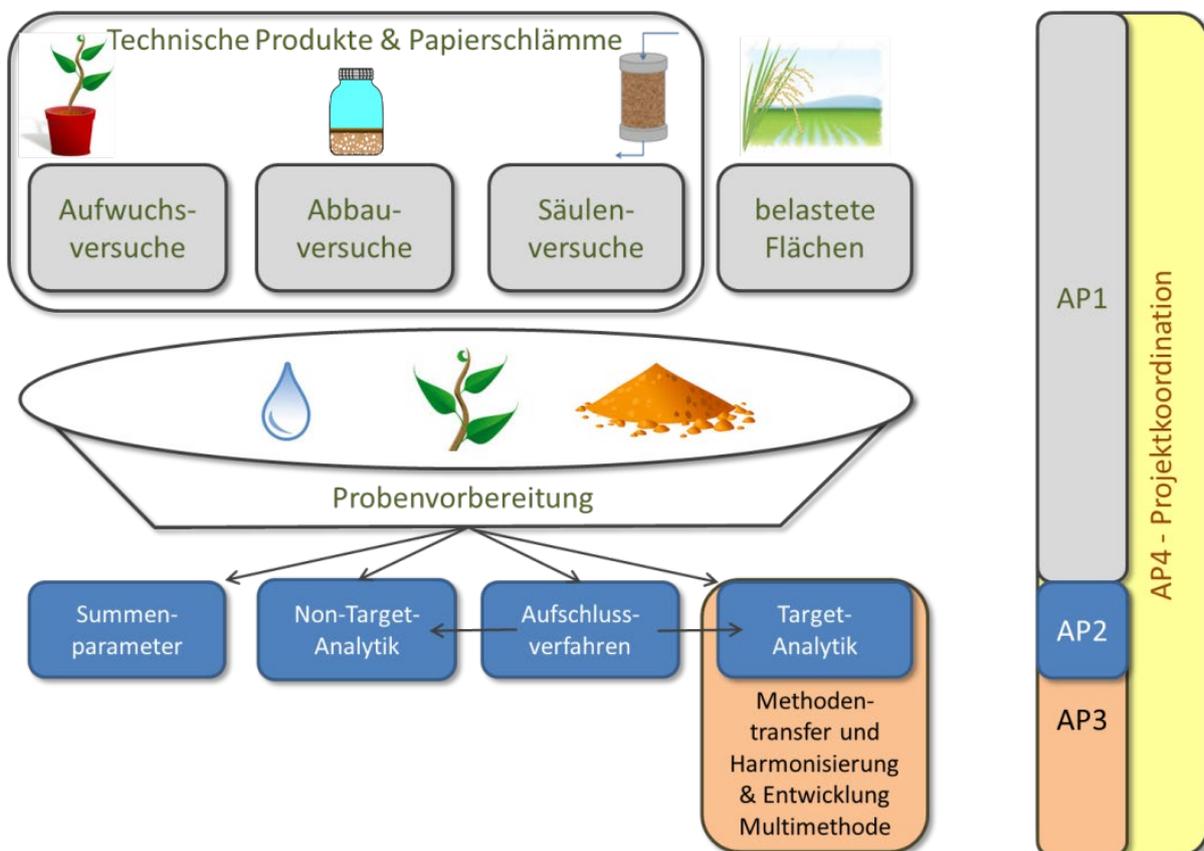


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Struktur des FluorTECH-Projekts.

2 Aufbringung von technischen Papierhilfsmitteln auf Papiere und Aufbereitung der Papiere zur Applikation artifizierlicher Papierschlämme

Zentrales Element des Projekts waren Papierschlämme, die mit fluorhaltigen Papierhilfsmitteln dotiert wurden. Die Grundlage für diese artifizierlichen Papierschlämme bildeten Papierfasern und -schlämme aus verschiedenen Stufen eines Papierverwertungsprozesses, um eine realitätsnahe Matrix zu gewährleisten. Durch die Auswahl der Bezugsquelle der Papierfasern sollte eine vorhergehende Belastung mit fluorierten Vorläufersubstanzen vermieden werden. Die verwendeten Fasern und Schlämme (Tabelle 1) waren nach Angaben des Herstellers frei von fluorhaltigen Verbindungen aus vorhergehenden Produktionsschritten.

Tabelle 1: Ausgangsmaterial für die Papierschlämme.

Bezeichnung	Trockenmasse
Papierfaser	54,4%
Papierfaser aus Deinking	65,7%
Bioschlamm aus Deinking	31,9%

Die eingesetzten fluorhaltigen Papierhilfsmittel sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Angaben zu den Inhaltsstoffen wurden – soweit verfügbar – dem Produktdatenblatt entnommen. Weitergehende Informationen zur chemischen Identität der Inhaltsstoffe lagen nicht vor und waren auch durch intensive Literaturrecherche nicht zu erlangen.

Tabelle 2: Verwendete Papierhilfsmittel.

Handelsname	Hersteller	Inhaltsstoffe
Cartafluor CFI	Clariant	Fluoracrylatpolymer
Zonyl RP paper fluoridizer	DuPont	mono- und diPAPs
Solvera PT 5140	Solvay	Perfluorpolyether

Ziel war die Herstellung eines Papierschlammes mit einer Belastung an fluorierten Vorläufersubstanzen, die einem realen Papierschlamm entspricht, der zu 10% aus mit fluorhaltigen Mitteln behandelten Papierfasern besteht. Die Menge an aufgetragenen Fluorchemikalien auf die behandelten Fasern entspricht dabei einer typischen Anwendungsmenge von 0,1 % bezogen auf den Faseranteil der Papiermatrix.

Von jedem Ansatz wurden 4 kg hergestellt. Davon wurden jeweils 10 % mit Fluorchemikalien dotiert und mit dem restlichen Ansatz vermischt. Für die Zusammensetzung des Papierschlammes wurde ein Trockenmasseanteil von 50 % für die Papierfasern aus dem Deinking-Prozess sowie jeweils 25 % für die herkömmlichen Papierfasern und den Bioschlamm angesetzt. Die Herstellung der dotierten Papierschlämme erfolgte im kleintechnischen Maßstab.

Der zu dotierende Faseranteil wurde mit ca. 1 l Wasser aufgeschlämmt und durch Rühren homogenisiert. Der Papierschlamm wurde anschließend mit einer Porzellannutsche abfiltriert (Abbildung 3). Die Dotierung erfolgte mit einer Menge von 400 mg an Fluorchemikalien (0,1 % bezogen auf den Papieranteil des behandelten Schlammes), die mit einer geringen Menge an Lösungsmittel (ca. 15 ml deionisiertes Wasser) direkt auf den Filterkuchen aufgetragen wurden. Die Homogenisierung erfolgte durch manuelles Rühren.



Abbildung 3: Herstellung der dotierten Papierschlämme.

Der unbehandelte Anteil wurde in gleicher Weise hergestellt und mit dem behandelten Anteil mit einem Rührer vermischt. Eine vollständige Homogenisierung war wegen des geringeren Wasseranteils nicht möglich. Nach ausreichender Vermischung und Zerkleinerung der Faseranteile erfolgte eine partielle Trocknung im Vakuumtrockenschrank. Dabei wurden Teilmengen (ca. 2 kg) im Vakuumtrockenschrank für ca. 2 h bei 50 °C und 20 mbar bis zu einer Restfeuchte von ca. 40 - 50 % getrocknet. Auf eine komplette Trocknung bei höheren Temperaturen wurde verzichtet, da die Faserschlämme möglichst realitätsnah hergestellt werden sollten. Das teiltrocknete Gut wurde nach Einfrieren mit flüssigem Stickstoff in einer Schneidmühle zerkleinert. Zur Bestimmung der Restfeuchte wurde eine Teilmenge komplett getrocknet und rückgewogen (Tabelle 3).

Tabelle 3: Restfeuchte der Papierschlämme nach Trocknung und Zerkleinerung.

Ansatz	Trockenmasseanteil [%]
Cartafluor CFI	61,5
Zonyl RP paper fluoridizer	53,0
Solvera PT5140	56,6

Zur Überprüfung der Dotierung wurden die Papierschlämme zunächst direkt in einer CIC-Apparatur verbrannt, um den Gesamtfluorgehalt zu bestimmen. Dabei wurden die in Tabelle 4 zusammengestellten Ergebnisse erhalten. Es zeigte sich, dass bereits der undotierte Papierschlamm sehr hohe Fluorgehalte aufwies. Durch die hohen Gehalte und die damit verknüpfte vergleichsweise hohe absolute analytische Messunsicherheit ist es nicht möglich, die Dotierung mit den Papierhilfsmitteln auf diese Weise zu verifizieren.

Tabelle 4: Fluorgehalte der undotierten und dotierten Papierschlämme.

Ansatz	Fluorgehalt [mg/kg TS]
undotierter Papierschlamm	206 ± 25
Papierschlamm dotiert mit Cartafluor CFI	159 ± 24
Papierschlamm dotiert mit Zonyl RP paper fluoridizer	178 ± 17
Papierschlamm dotiert mit Solvera PT5140	180 ± 30

Ergänzende Versuche zeigten, dass nur ein geringer Anteil des Gesamtfluorgehaltes des undotierten Papierschlammes mit organischen Lösemitteln wie Methanol oder n-Hexan und kein nachweisbarer Anteil mit Wasser extrahierbar ist. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass es sich überwiegend um anorganisches Fluorid handelt.

Zur weiteren Überprüfung der Dotierung wurden Messungen auf fluorierte Verbindungen nach Extraktion und TOP-Assay durchgeführt. Hierzu wurden die Papierschlämme in zwei getrennten Ansätzen mit Hexafluorisopropanol und mit Methanol extrahiert. Die Extrakte wurden zur Trockne eingengt, die Trockenrückstände mit Wasser aufgenommen und die wässrigen Lösungen dem TOP-Assay unterzogen. Nach Aufreinigung und Festphasenextraktion wurden die PFAS mittels LC-MS/MS bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Man erkennt deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Papierschlämmen. Die höchsten Gehalte resultieren für den mit Zonyl RP dotierten Papierschlamm.

Tabelle 5: Gehalte der Papierschlammextrakte nach TOP-Assay in µg/kg.

Analyt	HFIP-Extrakt			Methanol-Extrakt		
	Zonyl RP	Cartafluor CFI	Solvera PT5140	Zonyl RP	Cartafluor CFI	Solvera PT5140
PFBA	373,3	53,1	12,5	182,5	9,1	2,0
PFPeA	829,0	141,9	36,3	378,2	18,1	4,8
PFHxA	655,1	146,9	7,7	336,5	17,9	2,9
PFHpA	> 4.000	1.060	12,4	2.913	173,7	18,5
PFOA	446,2	83,3	5,4	259,2	18,4	23,3
PFOS	1,6	1,6	2,0	1,8	3,3	2,6
PFNA	619,4	84,1	1,5	333,0	14,4	1,5
PFDA	484,4	35,9	1,3	244,7	9,0	1,3
PFDOA	362,1	13,1	1,3	89,1	4,6	0,7

3 Gefäßversuche zum Abbau von technischen Produkten im Boden und Transfer von Vorläufersubstanzen und deren Abbauprodukten in Pflanzen (Kulturpflanzenversuche)

3.1 Material und Methoden

Die Durchführung der Kulturpflanzenversuche erfolgte in der Vegetationshalle des LTZ am Standort Karlsruhe-Durlach (Höhenlage 150 m ü. NN, Jahresdurchschnittstemperatur 11,2 °C, durchschnittlicher Jahresniederschlag 790 mm).

Der PFAS unbelastete Boden für den Gefäßversuch wurde zu Versuchsbeginn im Jahr 2019 auf dem ackerbaulichen Versuchsbetrieb Rheinstetten-Forchheim des LTZ entnommen. Es handelt sich um einen kalkfreien lehmigen Sand aus 0-15 cm Tiefe mit einem pH-Wert von 5,4 und einem organischem Kohlenstoffgehalt (C_{org}) von 1,4 %. Der Boden wurde luftgetrocknet, homogenisiert und gesiebt (10 mm). Anschließend wurden die dotierten Papierschlämme (Kapitel 2) in zwei Belastungsniveaus eingemischt. Beim „Belastungsniveau hoch“ (I) wurden 10 g Papierschlamm pro kg Boden eingemischt. Das entspricht bei einem Trockenmasseanteil von ca. 55 % einer Bodenbelastung von 5500 µg PFAS pro kg Boden. Beim „Belastungsniveau niedrig“ (II) wurden 2 g Papierschlamm pro kg Boden eingemischt. Das entspricht 1100 µg PFAS pro kg Boden.

Von der belasteten Bodenmischung wurden jeweils ca. 10 kg in Kick-Brauckmann-Pflanzkulturgefäße gefüllt. Diese Gefäße verfügen über ein geschlossenes Boden-Wasser-System, sodass keine Auswaschung stattfindet. In den Gefäßen wurden Sommerweizen (*Triticum aestivum* L., Sorte: Quintus) und Kopfsalat (*Lactuca sativa* L., Sorte: Dynamite) ausgesät bzw. ausgepflanzt. Dabei erfolgte das Aussäen und zweiwöchige Anziehen der Kopfsalatpflanzen 2020 und 2021 aufgrund von Schwierigkeiten beim Aufgang in kleinen Anzuchtgefäßen in unbelastetem Boden, bevor die Pflanzen in die Kick-Brauckmann-Gefäße mit belastetem Boden gepflanzt wurden. Der Sommerweizen wurde direkt in die Gefäße ausgesät. Je Behandlungsvariante und Kultur wurden vier Wiederholungen (entspricht vier Gefäßen) durchgeführt. Pro Gefäß wurden 22 Sommerweizenpflanzen bzw. eine Kopfsalatpflanze kultiviert. Die Düngung erfolgte in zwei Gaben. Pro Gefäß wurden zur ersten Gabe 0,6 g und zur zweiten Gabe 0,8 g NH_4NO_3 , je 0,4 g K_2O und je 0,2 g MgO gedüngt. Die Gefäße wurden täglich auf 60 % nutzbare Feldkapazität (nFK) gegossen. Vor der Aussaat der Kulturen wurden Bodenproben als Mischproben jeder Variante 2019 für Salat und Sommerweizen gemeinsam genommen.

Es wurden jeweils zwei Ernten pro Versuchsjahr durchgeführt. Der Sommerweizen wurde in der Blüte (Zwischenernte) und zur Vollreife geerntet. Der Kopfsalat wurde in jedem Jahr in zwei aufeinanderfolgenden Anbauzyklen im gleichen Gefäß angebaut und zur Reife geerntet.

Jedes Gefäß wurde zu Beginn eines Versuchsjahres durchmischt, damit die Pflanzenreste der Vorfrucht gleichmäßig im Gefäß verteilt waren und um eine Bodenbearbeitung zu simulieren. Eine erneute Dotierung der Gefäße fand nicht statt. Auf eine erneute Durchmischung aller Gefäße der gleichen Behandlung wurde verzichtet, um Entmischungseffekte der Papierschlammteilchen und somit Konzentrationsunterschiede zwischen den Gefäßen der gleichen

Behandlung zu vermeiden. Zwischen den Jahren erfolgte jeweils ein Fruchtwechsel, d. h. in Gefäßen, in denen im Jahr 2019 Sommerweizen kultiviert wurde, wurde 2020 Salat und 2021 wieder Sommerweizen kultiviert und umgekehrt (Tabelle 6).

Tabelle 6: Kulturführung des Kulturpflanzenversuchs 2019–2021.

Jahr	Kultur	Versuchsglied	Aussaat	Düngung	Ernte	Pflanzenschutz/ Bemerkung
2019	SW	Sommerweizen Zwischenernte	06.06.2019		07.08.2019	
2019	SW	Sommerweizen Vollreife	06.06.2019		23.09.2019	
2019	Salat	Kopfsalat 1. Ernte	05.07.2019		10.09.2019	
2019	Salat	Kopfsalat 2. Ernte	26.09.2019	18.10.2019, 10 g Hakaphos® Blau	02.12.2019	
2020	SW	Sommerweizen Zwischenernte	12.03.2020		05.06.2020	30.04.2020, Insektizidbehandlung (Blattläuse)
2020	SW	Sommerweizen Vollreife	12.03.2020		08.07.2020	30.04.2020, Insektizidbehandlung (Blattläuse)
2020	Salat	Kopfsalat 1. Ernte	22.05.2020		28.07.2020	Nachsaat: 4 Wochen später
2020	Salat	Kopfsalat 2. Ernte	02.09.2020		16.12.2020	Nachsaat: 4 Wochen später
2021	SW	Sommerweizen Zwischenernte	08.03.2021		02.06.2021	
2021	SW	Sommerweizen Vollreife	08.03.2021		13.07.2021	
2021	Salat	Kopfsalat 1. Ernte	Mitte Mai 2021	15.06.2021, 10 g Hakaphos® Blau Mitte August 2021	01.07.2021	
2021	Salat	Kopfsalat 2. Ernte	22.07.2021	10 g Hakaphos® Blau	17.09.2021	

Zur Zwischenernte des Sommerweizens wurde die oberirdische Pflanzenmasse als Ganzes beprobt. Bei der Ernte zur Vollreife wurde die oberirdische Pflanzenmasse in „Blätter“, „Stängel“ „Korn“ und „Spelzen mit Spindel“ unterteilt. Bei der Ernte des Kopfsalates wurde die gesamte oberirdische Pflanzenmasse (Kopf) geerntet. Die geernteten Proben wurden grob zerkleinert, bei 60 °C im Umlufttrockenschrank (Typ TK L 4878 der Firma Ehret, Freiburg) bis zur Gewichtskonstanz (min. 72 h) getrocknet und in einer Ultrazentrifugalmühle (Typ ZM200 der Firma Retsch, Haan) < 1 mm gemahlen.

2019 wurden nach dem ersten Durchgang des Kopfsalats und 2021 nach dem zweiten Durchgang des Kopfsalates von jeweils einem Gefäß pro Variante die Wurzeln ausgewaschen. Zum Auswaschen wurde der gesamte Boden eines Gefäßes mit Leitungswasser durch Siebe gespült (kleinste Maschenweite 2 mm), sodass auch die Feinwurzeln erfasst wurden, und die Wurzelballen so lange gespült, bis keine sichtbaren Bodenanhafungen mehr vorhanden waren. Anschließend wurde jeder Wurzelballen mit deionisiertem Wasser gespült. Die Aufbereitung der Wurzelproben erfolgte analog zu der der oberirdischen Pflanzenproben.

Bodenproben wurden vor der Aussaat 2019 und nach jeder Ernte genommen. Diese Proben wurden bei 60 °C im Umlufttrockenschrank (Typ TK L 4878 der Firma Ehret, Freiburg) bis zur Gewichtskonstanz (min. 72 h) getrocknet und auf 2 mm gesiebt.

Die Proben wurden i. d. R. mittels Einzelstoffanalytik auf PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTriDA, PFTetDA, PFBS, PFPeS, PFHxS, PFHpS, PFOS, PFNS, PFDS, HPPHpA, 8:2 FTCA, 8:3 Acid, 4:2 FTSA, 6:2 FTSA, 8:2 FTSA, FOSA, MeFOSA, EtFOSA, FOSAA, MeFOSAA, EtFOSAA, DPOSA, CDPOS, DONA, PFECHS, GenX, 6:2 diPAP, 6:2/8:2 diPAP, 8:2 diPAP, 10:2 diPAP, diSAmPAP, 6:2 monoPAP, 8:2 monoPAP, 10:2 monoPAP und monoSAmPAP sowie mittels TOP-Assay auf Vorläuferverbindungen untersucht. Um die Anzahl der zu analysierenden Proben im Rahmen zu halten, wurden jeweils drei der vier angelegten Gefäße pro Versuchsglied und nur die Versuchsglieder der Kontrollen und hoch dotierten Gefäße analysiert. Die Varianten mit den niedrigen Dotierungen wurden zwar geerntet und die Proben aufbereitet, allerdings nur im Einzelfall analysiert. Daher werden im Folgenden vor allem Versuchsergebnisse für die Kontrollen und die hoch dotierten Versuchsvarianten beschrieben. Alle Konzentrationsangaben beziehen sich auf die Trockenmassen von Boden oder Pflanzen.

3.2 Ergebnisse und Diskussion

Die PFAS-Gehalte in den Versuchsböden sind in Tabelle 7 zusammengestellt. In den Kontrollböden wurden vereinzelt Spuren an PFCA und Vorläuferverbindungen gemessen. Nach der Ernte des Weizens 2019 wurden im Boden in zwei von drei Wiederholungen im Mittelwert 2,5 µg/kg 10:2 monoPAP detektiert. In einem Gefäß wurden im Boden nach der Weizenernte 2020 1,2 µg/kg PFBA gemessen.

Tabelle 7: PFAS-Gehalte in µg/kg pro Gefäß in den Versuchsböden nach der Dotierung vor der Aussaat 2019 (Startwerte); dargestellt sind Ergebnisse der Mischproben aus jeweils 4 Gefäßen für alle PFAS mit Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze (BG) von 1 µg/kg.

Substanz	PFBA	6:2 diPAP	6:2/8:2 diPAP	8:2 diPAP	10:2 diPAP	6:2 monoPAP	8:2 monoPAP	10:2 monoPAP
Kontrolle	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Cartafluor (hoch)	24	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Cartafluor (niedrig)	29	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Solvera (hoch)	19	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Solvera (niedrig)	34	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Zonyl (hoch)	1	2	25	37	26	2	24	23
Zonyl (niedrig)	13	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG

In den Pflanzen wurden mehr PFCA und höhere Gehalte als im Boden nachgewiesen. Im Blatt und Spindel/Spelz vom Weizen bei Vollreife wurden PFBA, PFPeA und PFHxA (PFHxA nur im Blatt 2019) gemessen. In der Ganzpflanze von der Zwischenernte des Weizens und im Salat wurden PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA und PFOA ermittelt. Außerdem wurden in der Wurzel und im Aufwuchs vom Salat einige PFCA detektiert. Die exakten Gehalte sind in Tabelle 24 bis Tabelle 27 im Anhang zusammengestellt. Ein Grund für die PFAS-Gehalte in

den Kontrollen könnte die Nähe von Kontrollpflanzen zu Pflanzen mit dotiertem Boden sein. Dabei könnte es zu einer minimalen Staubübertragung von Bodenpartikeln oder Pollen aus dotierten Gefäßen auf die Kontrollen gekommen sein. Die Kontrollen mit Papierschlamm hatten meist höhere PFAS-Gehalte in den Pflanzen als die Kontrollen ohne Papierschlamm.

In den Ansätzen 2019 mit dem Produkt Solvera wurde im Boden zum Start und nach der Ernte nur PFBA gemessen. In den anderen Jahren konnten keine PFAS im Boden nachgewiesen werden. In der Salatwurzel 2019 wurden keine PFAS und 2021 nur geringe Mengen an PFPeA (1,6 µg/kg) und PFOA (1,2 µg/kg) detektiert. In den Ganzpflanzenproben zur Zwischenernte des Weizens 2019 wurden PFCA mit Kettenlängen zwischen C4 und C8 gemessen. In der Vollreife wurden PFAS mit einer Kettenlänge von höchstens C6 analysiert. 2020 wurde in einer Wiederholung 1 µg/kg PFBA im Korn gefunden. Im Ansatz mit Solvera gab es keine auffälligen Unterschiede zwischen den Gehalten der beiden Versuchskulturen Sommerweizen und Salat. Der Unterschied zwischen den geringen PFCA-Gehalten im Boden und den höheren Gehalten in den Pflanzen könnte darin begründet sein, dass die PFCA direkt von den Pflanzen aufgenommen wurden und somit nach den Ernten im Boden nicht mehr messbar waren. Die Transformation der Perfluorpolyether zu PFCA verläuft nach den vorliegenden Ergebnissen sehr langsam ab, so dass innerhalb der Versuchsdauer von drei Vegetationsperioden keine deutliche Zunahme der Konzentration an PFCA in Boden oder Pflanzen gemessen werden konnte.

Im Startboden der Ansätze mit Cartafluor wurden 2,6 µg/kg PFBA gemessen. Nach der Ernte des Sommerweizens 2019 wurden 3,6 µg/kg PFBA, 1,9 µg/kg PFOA und 1,1 µg/kg PFDA gemessen. Nach der Ernte 2020 wurden 1,4 µg/kg PFBA und 3 µg/kg PFOA detektiert. Zur Zwischenernte im Weizen 2021 wurden im Boden 2,5 µg/kg PFBA, 15 µg/kg PFPeA, 18 µg/kg PFHxA, 4 µg/kg PFHpA und 1,8 µg/kg PFOA nachgewiesen. Nach der Sommerweizenernte zur Vollreife 2021 wurden im Boden 2,5 µg/kg PFOA und 1,1 µg/kg PFDA gefunden, nach dem Salatanbau 1 µg/kg PFHpA, 3 µg/kg PFOA und 1,2 µg/kg PFDA.

In der Salatwurzel aus den Ansätzen mit Cartafluor wurden 2019 3,4 µg/kg PFOA analysiert. 2021 wurden 1,8 µg/kg PFPeA, 1,4 µg/kg PFHxA, 1,8 µg/kg PFHpA und 4,6 µg/kg PFOA in der Wurzel gefunden. In den ersten Ernten des Salataufwuchses wurden 2019 PFBA, PFPeA und PFHxA detektiert, 2020 zusätzlich noch PFHpA und PFOA. In den zweiten Ernten beider Jahre wurden nur PFBA und PFPeA gefunden. 2021 wurden in beiden Ernten PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA und PFOA gemessen. Tabelle 24 zeigt die Ergebnisse im Detail. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit den Ergebnissen von Blaine et al (2013). In deren Versuch zum Salatanbau in industriellem Boden mit PFAA wurden PFBA, PFPeA und PFBS und PFOS, PFHxA, PFPeA und PFBA detektiert.

Im Sommerweizen wurden durchschnittlich höhere PFCA-Gehalte in Spindel/Spelz gefunden als im Blatt. Im Korn kamen 2019 und 2020 geringe Mengen von PFBA (ca. 1,2 µg/kg) vor. Im Halm fanden sich 2020 1 µg/kg PFBA und 2021 1,1 µg/kg PFPeA. Die Konzentration an PFDA lag bei den Pflanzenaufwüchsen immer unter der Bestimmungsgrenze, obwohl PFDA im Boden nachgewiesen wurde. Langkettige PFAS sind weniger pflanzenmobil als kurzkettige PFAS (Felizeter et al. 2021), weshalb PFDA seltener in Pflanzenaufwüchsen vorkommt.

Der Startboden bei den Ansätzen mit Zonyl enthielt neben diPAPs und monoPAPs auch PFBA (Abbildung 4). Letzteres liegt entweder als Verunreinigung aus dem Produktionsprozess oder aufgrund einer sehr schnellen Transformation aus den Vorläuferverbindungen vor, wobei ersteres wahrscheinlicher ist.

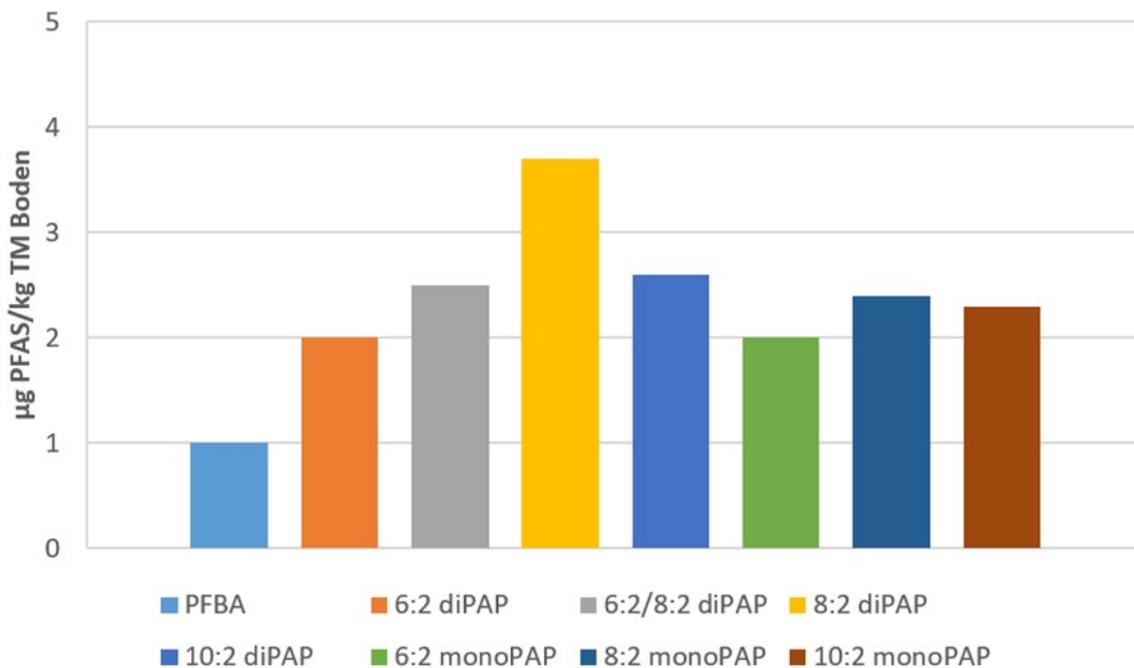


Abbildung 4: PFCA und Vorläuferverbindungen im Startboden der Mischprobe aus vier Gefäßen der Ansätze mit Zonyl RP.

Im Boden nach der ersten Salaternte 2020 wurde vor allem PFOA gefunden, gefolgt von PFPeA, PFHxA, PFHpA und PFDA. Es wurden auch einige Vorläuferverbindungen, wie 8:2 diPAP, 10:2 diPAP und 6:2 monoPAP, 8:2 monoPAP und 10:2 monoPAP, gefunden. 2021 waren die Gehalte der Vorläuferverbindungen niedriger als im Jahr zuvor, nur noch monoPAP wurden detektiert. Yao et al. (2021) beschreiben eine Transformation von 6:2 diPAP über 6:2 monoPAP zu den Abbauprodukten PFHpA, PFHxA und PFPeA. Ähnliche Ergebnisse, mit der zusätzlichen Bildung von PFBA aus 6:2 diPAP, zeigten sich im PROSPeCT-Projekt, bei dem kommerzielle Standards für die diPAP eingesetzt wurden (Weidemann et al., in Vorb., Lämmer et al. eingereicht). Auffällig ist, dass nur zu Versuchsbeginn PFBA in den Versuchsböden gefunden wurde. Nach den Salaternten waren die PFBA-Gehalte im Boden unter der Bestimmungsgrenze, parallel dazu war in den Pflanzenproben PFBA die am zweithäufigsten gefundene PFAS-Einzelverbindung.

In der oberirdischen Salatpflanze waren die PFAS-Werte in den Ansätzen mit Zonyl RP meist in der zweiten Ernte höher als in der ersten Ernte. 2019 und 2021 waren die Werte beider Salaternten vergleichbar hoch, während sie 2020 in etwa die dreifachen Gehalte von 2019 erreichten. Möglicherweise fand im 2. Anbaujahr eine verstärkte Transformation der Vorläufer-substanzen statt, ggf. unterstützt durch die höheren Temperaturen über längere Zeiträume im Jahr 2020 im Vergleich zu den anderen beiden Anbaujahren. Die Salatpflanzen enthielten vor allem PFBA und PFPeA, in geringen Konzentrationen auch PFHxA und PFOA.

In den Salatwurzeln 2019 wurden PFCA, aber auch Vorläuferverbindungen, hier meist diPAP gefunden. 2021 waren die Gehalte generell höher und die Vorläuferverbindungen zum Großteil monoPAP. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit den Bodenwerten der jeweiligen Jahre.

In Abbildung 5 sind die Ergebnisse für die Salatwurzeln in den Jahren 2019 und 2021 gegenübergestellt. Zu erkennen ist, dass 2019 im Gegensatz zu 2021 die Konzentrationen von PFHpA, PFNA, PFDA, diSAmPAP, 6:2 monoPAP, 10:2 monoPAP und monoSAmPAP unter der Bestimmungsgrenze lagen. Auffällig ist aber, dass die Gehalte der diPAP generell 2019 höher waren. 2019 wurden beispielsweise 7,1 µg/kg 10:2 diPAP gefunden, wobei die Konzentration dieser Verbindung 2021 unter der Bestimmungsgrenze lag. Die Gehalte an 8:2 diPAP und 6:2/8:2 diPAP waren 2019 doppelt bis vierfach so hoch wie 2021. Nur diSAmPAP war 2021 im Gegensatz zu 2019 in geringerem Umfang in den Salatwurzeln enthalten. Die Gehalte der vier PFCA PFBA, PFPeA, PFHxA und PFOA, die 2019 nicht unter der Bestimmungsgrenze lagen, waren mindestens halb so hoch wie 2021. Die Konzentrationen an PFHxA, PFOA waren 2021 um das 10-fache höher als 2019. Im Vergleich beider Wurzelproben ist eine Transformation der Vorläuferverbindungen zu erkennen. In der zweiten Wurzelprobe waren höhere Gehalte an monoPAP und PFCA zu finden. Es ist zu erwarten, dass im Verlauf der Jahre zunehmend PFCA aus den Vorläuferverbindungen gebildet werden und so höhere PFCA-Gehalte in den Pflanzen verursachen.

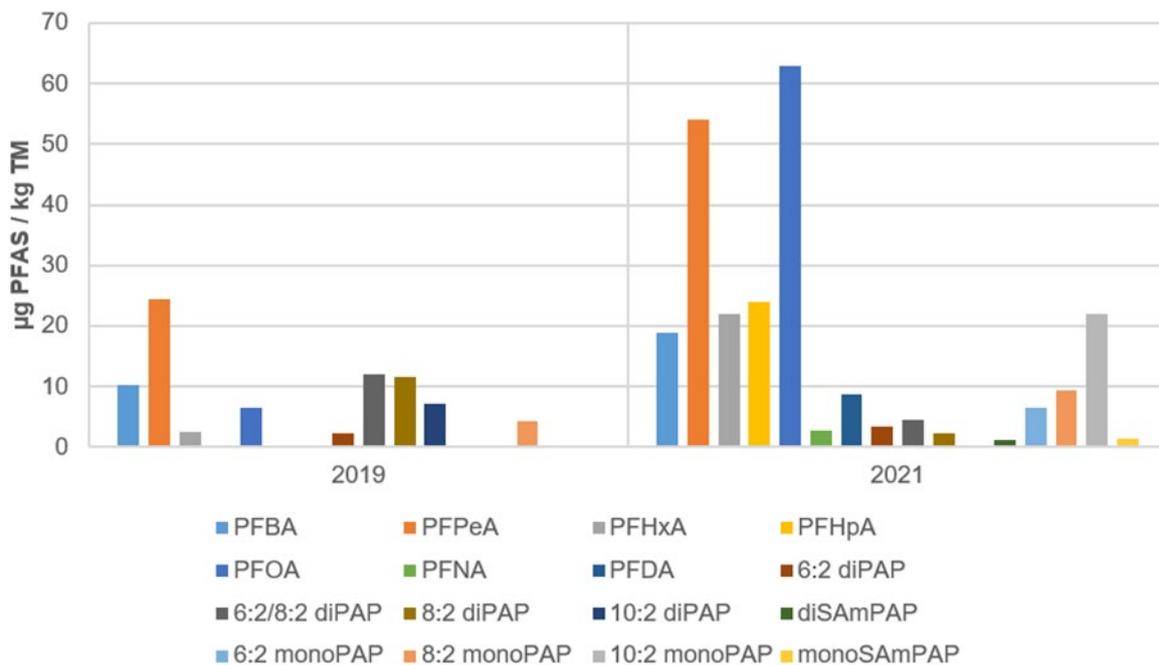


Abbildung 5: PFCA und Vorläuferverbindungen in den Salatwurzeln der Ansätze mit Zonyl RP 2019 und 2021.

Ein Grund für die teilweise hohen Gehalte an Vorläuferverbindungen in den Wurzeln kann sein, dass trotz sorgfältigem Waschen der Wurzeln noch Bodenpartikel an der Wurzelhaut heften. Gredelj et al. (2020) setzten sich bereits in ihrem Gefäßversuch mit rotem Chicorée und PFAA-dotiertem Boden mit dieser Problematik auseinander und stellten fest, dass eine Anhaftung bzw. Einlagerung von PFAS-belasteten Bodenpartikeln an oder in die äußere

Zellschicht der Wurzeln möglich ist. Die Ergebnisse zeigen, dass die Wurzeln im Gegensatz zu den oberirdischen Pflanzenteilen Vorläuferverbindungen aufweisen, was die Vermutung des Anhaftens des Bodens an den äußeren Wurzelzellen bestärkt. In Kapitel 5.2 sind die Analysen von geschälten Pfahlwurzeln und der Schale von Raps beschrieben. Die Ergebnisse zeigen, dass Vorläuferverbindungen nur in der Schale des Raps nachgewiesen werden konnten und hauptsächlich kurzkettige PFCA in der geschälten Wurzel detektiert wurden.

In den Ansätzen mit Zonyl wurden im Boden des Sommerweizens Ende 2019 1,1 µg/kg 8:2 diPAP detektiert. 2020 wurden keine Vorläuferverbindungen gefunden. 2021 wiederum wurden drei Vorläuferverbindungen in geringen Konzentrationen (1,1 µg/kg 6:2 monoPAP, 2,6 µg/kg 8:2 monoPAP und 3 µg/kg 10:2 monoPAP) detektiert. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Vorläuferverbindungen im Zeitverlauf in PFCA transformiert werden, mit PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA und PFDA als Transformationsprodukte (Lee et al. 2010). Diese PFCA waren in allen Jahren nach den Ernten in den Böden nachweisbar, 2020 wurde im Gegensatz zu 2019 und 2021 auch PFBA gemessen. In Abbildung 6 sind die PFAS-Gehalte im Boden im Verlauf der Anbaujahre abgebildet. Abbauprodukte von 6:2 diPAP sind nach den Ergebnissen des PROSPeCT-Projekts sowie der Studie von Lee et al. (2014) PFHpA, PFHxA, PFBA und PFPeA. Diese wurden auch hauptsächlich in den Pflanzenproben des Weizens wiedergefunden. Ein auch im PROSPeCT-Projekt detektiertes Abbauprodukt von 8:2 diPAP, welches zu Beginn der Versuche im Boden in den höchsten Konzentrationen vorlag, ist PFOA. PFOA wurde im Pflanzenaufwuchs nur in geringer Menge im Blatt gefunden.

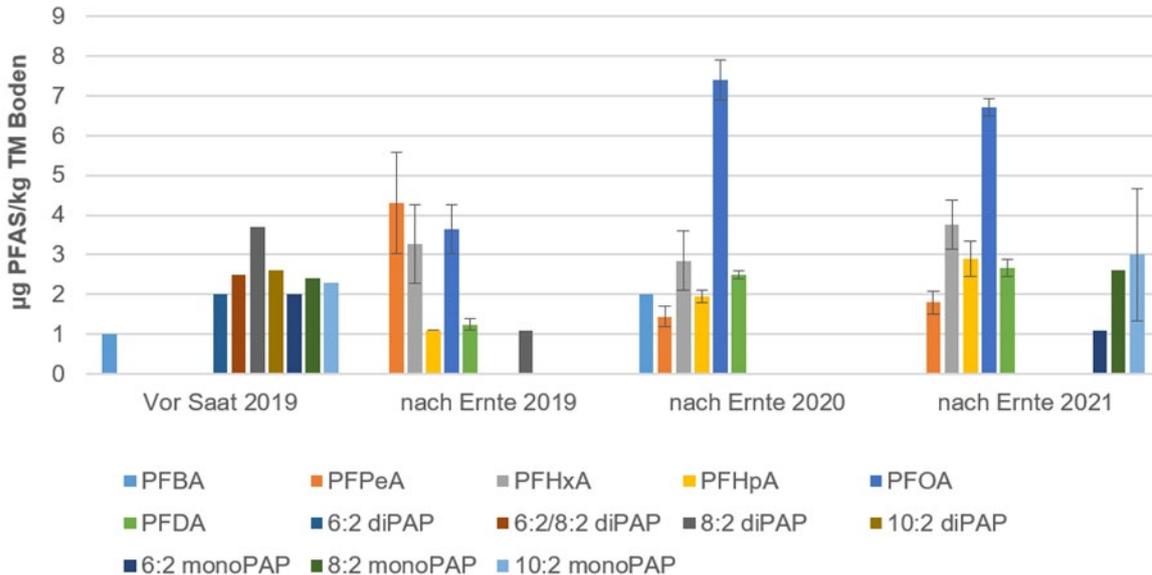


Abbildung 6: PFCA und Vorläuferverbindungen in den Bodenproben der Ansätze mit Zonyl RP im Zeitverlauf 2019–2021; Ergebnisse der Mischprobe „Vor Saat 2019“ und Mittelwerte aus drei Wiederholungen von „nach Ernte 2019“, „nach Ernte 2020“, „nach Ernte 2021“.

In den Pflanzenkompartimenten des Sommerweizens stiegen die PFCA-Gehalte mit den Jahren tendenziell an. Vermutlich stieg die aus Vorläuferverbindungen transformierte Menge an PFCA im Boden im Zeitverlauf, sodass die Pflanzen mehr PFCA aufnehmen konnten. Dabei waren die Gehalte im Blatt am höchsten, gefolgt von Spindel/Spelz. Die Werte im Halm

und Korn waren vergleichbar gering, wobei das Korn die geringsten Gehalte aufwies. Eine mögliche Erklärung für die höheren Gehalte im Blatt ist, dass durch den Transpirationsstrom mehr PFAS in die Blätter gelangen (Krippner et al., 2014). Da die Transpiration über die Blätter einer Pflanze stattfindet, kumulieren sich die PFAS-Gehalte wahrscheinlich im Blatt. Diese Beobachtungen sind vergleichbar mit den Erkenntnissen von Blaine et al. (2013); Blaine et al. (2014) und Krippner et al. (2014). Außerdem müssen Stoffe, wie beispielweise PFAS, für die weitere Verlagerung in Speicher- und Reproduktionsorgane zusätzliche pflanzliche Barrieren überwinden, was ihre Einlagerung verringert (Strasburger et al., 2008).

Auffällig sind die Veränderungen der PFPeA-Gehalte über die Jahre, die sich in Spindel/Spelz, Blatt und Korn von 2019 bis 2021 verdoppelten. Der Gehalt im Halm halbierte sich aber mit der Zeit. Ein Grund für diese Auffälligkeit könnte sein, dass es bei der Ernte 2019 zu einer Kontamination des Halms mit Boden kam und so mehr PFPeA als in den anderen Jahren in der Probe des Halms gemessen wurde. In Abbildung 7, Abbildung 8 und Abbildung 9 sind die PFPeA-Gehalte in den Kompartimenten des Sommerweizens für die drei Jahre dargestellt.

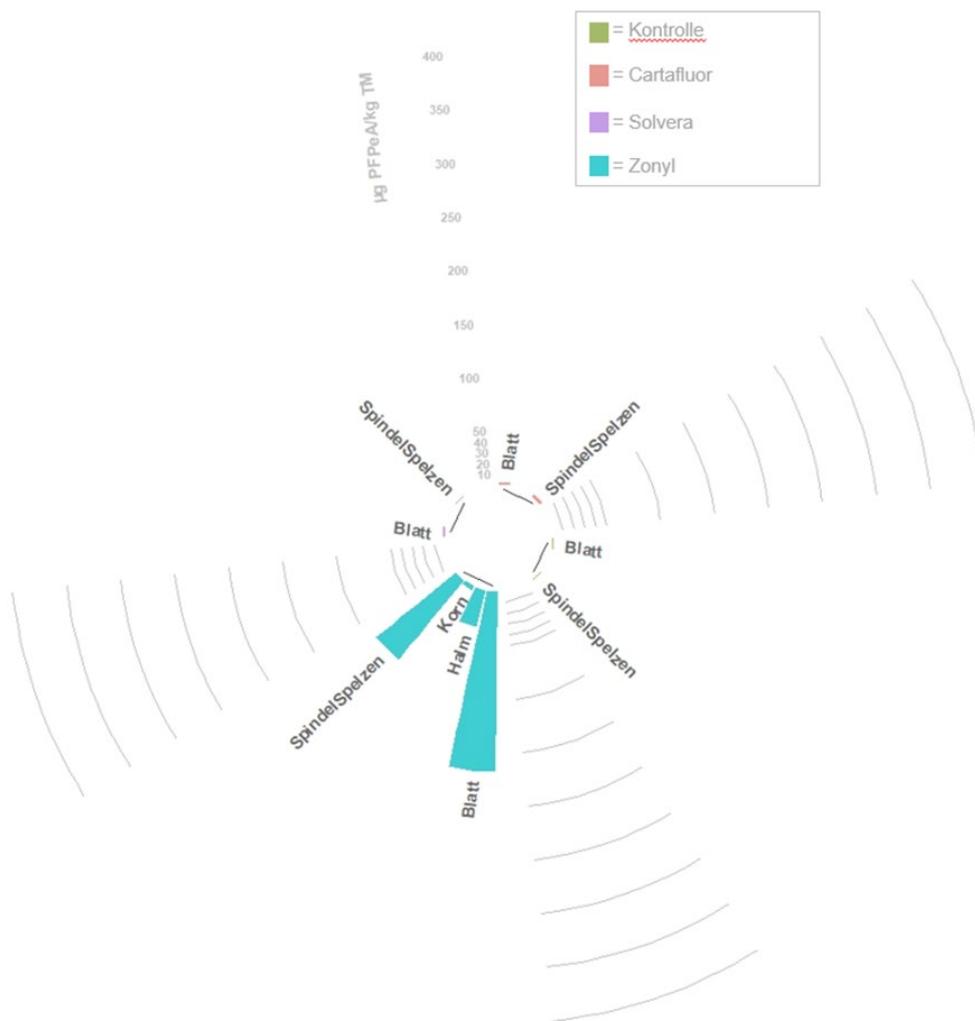


Abbildung 7: Mittlere PFPeA-Gehalte der Kompartimente Blatt, Halm, Korn und Spindel/Spelzen der Weizenernte zur Vollreife 2019 für die Ansätze Kontrolle, Zonyl, Solvera und Cartafluor für Gehalte oberhalb der Bestimmungsgrenze (n = 3).

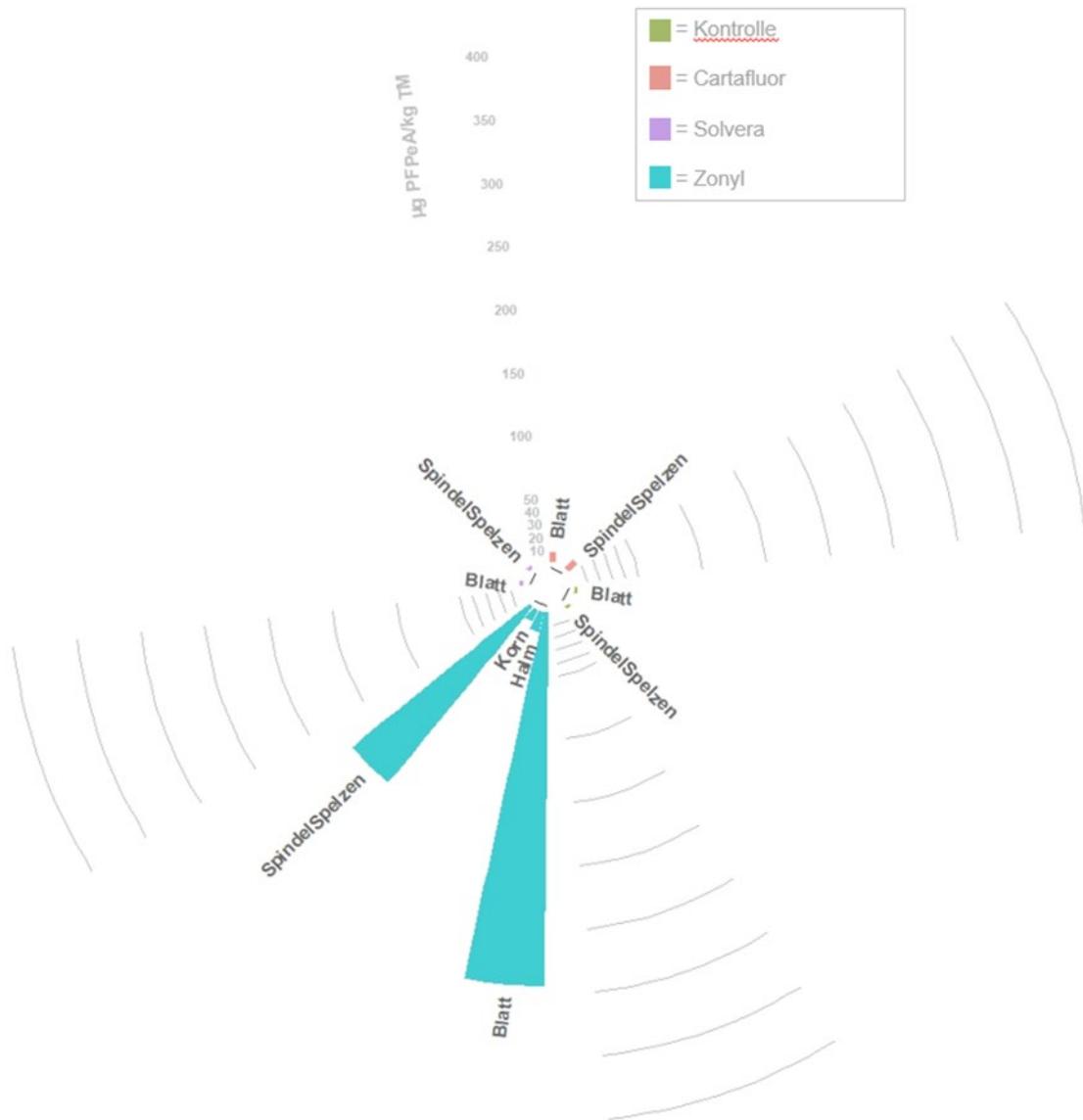


Abbildung 8: Mittlere PFPeA-Gehalte der Kompartimente Blatt, Halm, Korn und Spindel/Spelzen der Weizenernte zur Vollreife 2020 für die Ansätze Kontrolle, Zonyl, Solvera und Cartafuor für Gehalte oberhalb der Bestimmungsgrenze (n = 3).

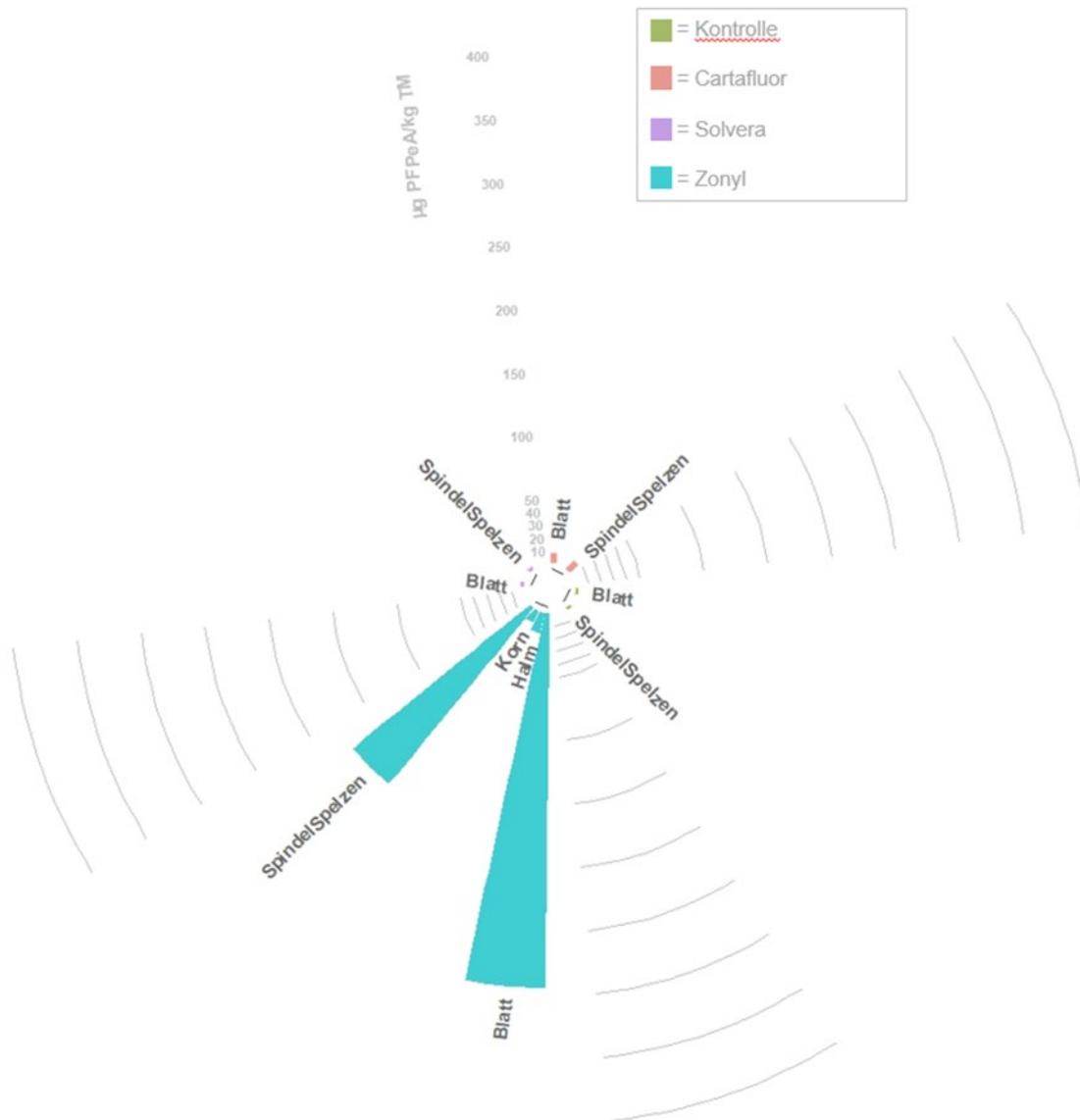


Abbildung 9: Mittlere PFPeA-Gehalte der Kompartimente Blatt, Halm, Korn und Spindel/Spelzen der Weizenernte zur Vollreife 2021 für die Varianten Kontrolle (Zonyl, Solvera und Cartafuor) für Gehalte oberhalb der Bestimmungsgrenze (n = 3).

3.3 Entzüge

Die Entzüge der oberirdischen Pflanzenmassen wurden als

$$\text{durchschnittliche Entzüge/Variante} = \frac{\sum(TM_i \times PFCA_i)}{n}$$

mit i = Wiederholung, TM = Trockenmasse in kg, n = Anzahl an Wiederholungen (Gefäße) für jede einzelne PFCA in µg/kg sowie ihre Summe berechnet. Aus den Ergebnissen für die einzelnen Pflanzenteile beim Sommerweizen zur Vollreife wurde die Summe der einzelnen durchschnittlichen Entzüge je Ansatz aus allen Teilen gebildet (= Gesamtentzug pro Gefäß). Für die durchschnittliche Konzentration der PFCA in den einzelnen Kulturen (Salat, Sommerweizen zur Vollreife, Sommerweizen zur Zwischenernte) wurden die Gesamtentzüge pro Gefäß durch

die Gesamttrockenmasse pro Gefäß geteilt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 28 im Anhang für die Summe der PFCA (Σ PFCA) dargestellt. Da in 2019 und 2020 keine Gewichte und Trockensubstanzgehalte von Korn und Spindel/Spelz erfasst wurden, konnten die durchschnittlichen Entzüge je Ansatz und die durchschnittlichen PFCA-Konzentrationen in diesen Fällen nur mit den Kompartimenten Blatt und Halm berechnet werden.

Durch die starken Unterschiede in den Trockenmassen zwischen den einzelnen Ernten und Jahren waren auch die Gesamtentzüge sehr unterschiedlich. Durch die Berechnung der durchschnittlichen PFCA-Konzentrationen der Kulturen, lässt sich die Bioakkumulation im Salat mit der des Weizens im Gesamtaufwuchs vergleichen. Hierbei zeigt sich, dass der Salat in der Spitze etwa die neunfache Menge der Σ PFCA des Sommerweizens zur Vollreife im Ansatz mit Zonyl RP anreicherte und auch im Durchschnitt die höheren PFCA-Konzentrationen aufwies. Damit übertraf der Kopfsalat den Sommerweizen als Bioakkumulator für PFCA. Dies sollte beim Anbau von Gemüse auf PFAS-belasteten Flächen bedacht werden.

3.4 Vergleich der Ergebnisse aus PFAS-Einzelstoffanalytik und TOP-Assay

Um zu berechnen, wie hoch das Potential an zu PFCA oxidierbaren Vorläuferverbindungen in den Böden war, wurde die Differenz der Ergebnisse aus der PFAS-Einzelstoffanalytik und dem TOP-Assay gebildet. Da nicht für allen Boden- und Pflanzenproben der TOP-Assay durchgeführt wurde, beziehen sich die Ergebnisse sowohl auf Einzelergebnisse als auch auf Mittelwerte \pm Standardabweichung (SD). An den Pflanzen- und Bodenproben aus dem Jahr 2021 wurden keine TOP-Analysen an Bodenproben durchgeführt. Alle vorhandenen Werte sind in Tabelle 29 und Tabelle 30 im Anhang aufgeführt.

Die Ergebnisse zeigen, dass zwar in allen Böden potentiell PFAS aus Vorläuferverbindungen gebildet werden können, aber nur in der PAP-Variante auch PFCA der Kettenlänge C5–C14 entstehen. Die Vorläuferverbindungen in den Böden der Fluoracrylpolymer-Ansätze und der Perfluorpolyether-Ansätze werden nicht mit der TOP-Analyse erfasst, sodass Bodenbelastungen mit diesen Vorläuferverbindungen bei Schadensfallermittlungen und Anwendung des TOP-Assays ggf. durch das Raster fallen würden. Die größten Differenzen zwischen TOP-Assay und Einzelstoffanalytik traten 2020 nach der 1. Salaternte, also ca. 1,5 Jahre nach Versuchsbeginn in den Ansätzen mit Zonyl RP auf. Das deutet auf eine sich verändernde Extrahierbarkeit der Vorläuferverbindungen im Zeitverlauf hin, was die z. B. in den Projekten Fluortransfer (Scheurer et al., 2021) und PROSPeCT aufgestellte Hypothese der nicht extrahierbaren Rückstände (NER) untermauert. Gleichzeitig gibt dieses Ergebnis einen Hinweis darauf, dass die NER zumindest in Teilen reversibel an Bodenbestandteile gebunden sind.

Bei den mit TOP- und Targetanalyse untersuchten Pflanzen wurden ebenfalls in fast allen Proben positive Differenzen für PFBA gefunden. Grundsätzlich wurden in den Blättern (Ganzpflanze Salat, Blätter Sommerweizen) höhere Differenzen und damit eine stärkere Einlagerung von oxidierbaren Vorläufersubstanzen detektiert als in den anderen Pflanzenteilen. Bei den analysierten Wurzelproben wurden nur im Ansatz mit Zonyl RP potentiell zu PFCA oxidierbare Vorläuferverbindungen gemessen. Generell wurden in den Pflanzenteilen bei den Ansätzen

mit Zonyl RP höhere Gehalte an potentiell zu PFCA oxidierbaren Vorläuferverbindungen gefunden als in den anderen Ansätzen. Die Ergebnisse zeigen, dass Pflanzen Vorläuferverbindungen aufnehmen können, wenn auch in eher geringen Mengen im Vergleich zu den mittels Einzelstoffanalytik detektierten PFAS. Welche dies sind und ob sie toxikologisch relevant sind, sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

4 Gefäßversuche zum Einfluss von Umweltfaktoren auf den Abbau von PFAS-Vorläufer-Substanzen im Boden

Ziel der Versuche war es Informationen über die Transformation von Vorläufersubstanzen im Boden in Abhängigkeit von Temperatur, Konzentration der Vorläufersubstanzen, Ausgangssubstrat und Aktivität des Bodenlebens zu generieren. Zu diesem Zweck wurden zwei Versuche, der „Inkubationsversuch“ und der „Phytotronversuch“, durchgeführt. Für die Versuche wurden dieselben Papierschlämme und derselbe Boden verwendet, wie im zuvor beschriebenen Kulturpflanzenversuch (siehe Kapitel 3).

4.1 Gefäßversuch mit sterilisiertem und nicht sterilisiertem Boden (Inkubationsversuch)

In diesem Versuch sollte der Einfluss der biologischen Aktivität auf den Abbau der Vorläufersubstanzen im Boden ermittelt werden. Der Versuch wurde 2020 und 2021/2022 jeweils einmal durchgeführt, mit leicht abweichenden Versuchsdurchführungen, die im Folgenden für die einzelnen Versuchsdurchgänge separat beschrieben werden.

Inkubationsversuch 2020

Die Hälfte des verwendeten Bodens wurde durch zweimaliges Autoklavieren bei 134 °C sterilisiert. Im Anschluss wurden die mit den drei Papierhilfsmitteln dotierten Papierschlämme in den sterilisierten und den unsterilisierten Boden eingemischt: für die niedrige Konzentration 0,3 g Papierschlamm und für die hohe Konzentration 6 g Papierschlamm pro Gefäß. Jeweils 750 g des Boden-Papierschlammgemisches wurden in Bechergläser gefüllt und der Wassergehalt auf 65 % nFK eingestellt. Um einen Eintrag von Mikroorganismen von außen sowie die Verdunstung zu reduzieren, wurden die Bechergläser mit einem Uhrenglas abgedeckt. Die Inkubation erfolgte ohne Pflanzenaufwuchs bei 5 °C und 25 °C bei Dunkelheit in je einem Inkubationsschrank pro Temperaturvariante. Die Proben wurden einmal wöchentlich auf 65 % nFK gegossen. Von jeder Variante gab es nur eine Wiederholung (= 1 Gefäß).

Die Probennahme erfolgte an fünf Terminen: beim Start, sowie zwei, sechs, zehn und 20 Wochen nach Inkubationsbeginn. Die Probennahme erfolgte destruktiv: die eine Hälfte des Bodens wurde für die Analytik aufbereitet, die zweite Hälfte ohne weitere Behandlung bei -20 °C als Rückstellprobe eingefroren. Für die PFAS-Analytik wurde der Boden bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und anschließend gesiebt (< 2 mm). Die Bestimmungsgrenzen für alle PFAS in der Matrix Boden lagen bei 5 µg PFAS/kg.

Bei der Analyse aller Proben konnten nur für eine Probe aus dem Ansatz mit Zonyl RP im unsterilisiertem Boden bei 25 °C nach 20 Wochen Inkubationsdauer PFAS-Gehalte über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden: PFPeA mit 5,6 µg/kg und PFOA mit 6,1 µg/kg, die Konzentration an PFHxA lag unterhalb der Bestimmungsgrenze. Bei dem vergleichbaren Ansatz mit sterilisiertem Boden und bei 25 °C lag die Konzentration an PFOA unter der Bestimmungsgrenze. In allen anderen Proben waren keine PFAS nachweisbar. Alle Einzelergebnisse finden sich in Tabelle 31 im Anhang.

Inkubationsversuch 2021/2022

Aufgrund der Erkenntnisse des Inkubationsversuchs 2020 wurde beim Versuch 2021/2022 die Inkubationszeit auf 48 Wochen verlängert, um die Transformation der Vorläuferverbindungen im weiteren Verlauf untersuchen zu können. Im Versuchsansatz 2021/2022 wurde der Boden vor der Einmischung der Papierschlämme gesiebt (< 2 mm), um eine Ausbleibung der Papierschlämme nach der Inkubation zu vermeiden. Die mit den drei Papierhilfsmitteln dotierten Papierschlämme wurden nur in der hohen Menge, jeweils 6 g Papierschlamm pro 750 g sterilisierten und unsterilisierten Boden, vermischt. Außerdem wurden die Papierschlämme in diesem Durchgang vor Versuchsansatz in Wasser mit dem Polytron PT6100 homogenisiert und anschließend gefriergetrocknet. Der entstandene feste Bodensatz wurde zerrieben, gefäßweise abgewogen und manuell eingerührt. Ziel war es eine homogene Einmischung der Papierschlämme in den Boden zu erreichen. Der Versuch wurde 2021/2022 mit zwei Wiederholungen je Variante angesetzt. Aufgrund der verlängerten Verweilzeit in den Inkubations-schränken wurden die Beprobungsabstände entsprechend vergrößert. 2021/2022 erfolgten die Probenahmen zum Start sowie nach 20, 30, 40 und 48 Wochen. Zur Probenahme wurde der Boden jedes Gefäßes sorgfältig in einer Schüssel homogenisiert und geteilt. Ein Teil wurde als Rückstellprobe bei -20 °C eingefroren. Der andere Teil wurde zur Vorbereitung der PFAS-Analyse bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Im Inkubationsversuchs 2021/2022 wurde nur bei einer Probe ein PFCA-Gehalt oberhalb der Bestimmungsgrenze gemessen: 6,1 µg/kg PFPeA nach 20 Wochen im Ansatz mit dem mit Solvera dotierten Papierschlamm und dem unsterilisiertem Boden bei warmen Temperaturen. Alle anderen PFAS-Gehalte lagen bis zur 40-ten Woche unterhalb der Bestimmungsgrenze. Da der Ansatz mit Solvera in allen anderen Versuchen die geringste Transformation zeigte, kann bei diesem Einzelergebnis von einem Artefakt ausgegangen werden. Alle Resultate des Inkubationsversuchs 2021/2022 sind in Tabelle 32 im Anhang dargestellt.

Die Ergebnisse der Inkubationsversuche deuten an, dass im Dunkeln und ohne Pflanzenaufwuchs keine mikrobielle Umsetzung der Vorläuferverbindungen zu PFCA stattgefunden hat.

4.2 Gefäßversuch zum Einfluss der Umwelt auf den Abbau von Vorläufer-substanzen im Boden (Phytotronversuch)

Im Phytotronversuch wurde untersucht, welchen Einfluss Temperatur und Bodenwassergehalt auf die Transformation von Vorläuferverbindungen und die Aufnahme der Transformationsprodukte in den Pflanzenaufwuchs haben.

Jedes Versuchsgefäß wurde mit einer Mischung aus 750 g des in Kapitel 3.1 beschriebenen Versuchsbodens und jeweils 6 g des dotierten Papierschlammes befüllt. Damit entsprach der Gehalt an Vorläuferverbindungen dem des hohen Belastungsniveaus der Gefäßversuche mit Kulturpflanzen (8 g/kg). In jedes Gefäß wurden 0,7 g Weidelgrassamen (*Lolium perenne* L., Sorte: Kentaur) ausgesät. Zu vier Zeitpunkten (sechs, zehn, 14 und 18 Wochen nach Aussaat) wurde jeweils der vollständige oberirdische Pflanzenteil geerntet. Die Gefäße wurden zwei unterschiedlichen Temperaturbereichen (warm: 22–24 °C und kalt: 15–17 °C) ausgesetzt. In

der Temperaturvariante von 22–24 °C wurden zwei Bodenwassergehalte getestet, trocken: 50 % nFK und feucht: 65 % nFK, während in der Temperaturvariante von 15–17 °C nur ein Bodenwassergehalt von 65 % nFK untersucht wurde. Das Weidelgras wurde 2020 am 13.01.2020 ausgesät und an vier Terminen geerntet: 1) 13.03.2020; 2) 15.04.2020; 3) 24.06.2020; 4) 31.07.2020. Nach der vierten Ernte wurden die Gefäße über den Winter trocken eingelagert und 2021, nach einer Durchmischung des Bodens in jedem Gefäß, ohne erneute Zugabe von Papierschlämmen wieder mit Weidelgras analog zur Einsaat 2020 eingesät. 2021 wurde das Weidelgras am 12.05.2021 ausgesät und ebenfalls an vier Terminen geerntet: 1) 30.06.2021; 2) 30.07.2021; 3) 30.08.2021; 4) 30.09.2021.

Im Phytotronversuch 2021 wurden PFCA der Kettenlänge C3–C8 und PFBS im Weidelgrasaufwuchs detektiert, wobei PFHpA und PFOA nur in den PAP-Varianten auftraten. Gemischte lineare Modelle (Software R (R core Team, 2022), Paket *nlme* (Pinheiro et al., 2022), PostHoc-Tests Paket *emmeans* (Lenth, 2022)) mit den Gefäßen als zufälliger Variable ergaben keine signifikanten Unterschiede zwischen den Kontrollen und den Ansätzen mit Solvera oder Cartafluor. Die Ansätze mit Zonyl RP hatten hingegen signifikant höhere PFAS-Summen-Gehalte als die übrigen Substanzvarianten (alle $p < 0,001$). Abbildung 10 zeigt die PFAS-Summen-Gehalte der einzelnen Ansätze. Die detaillierten Ergebnisse des Phytotronversuchs 2021 sind in Tabelle 33 im Anhang dargestellt.

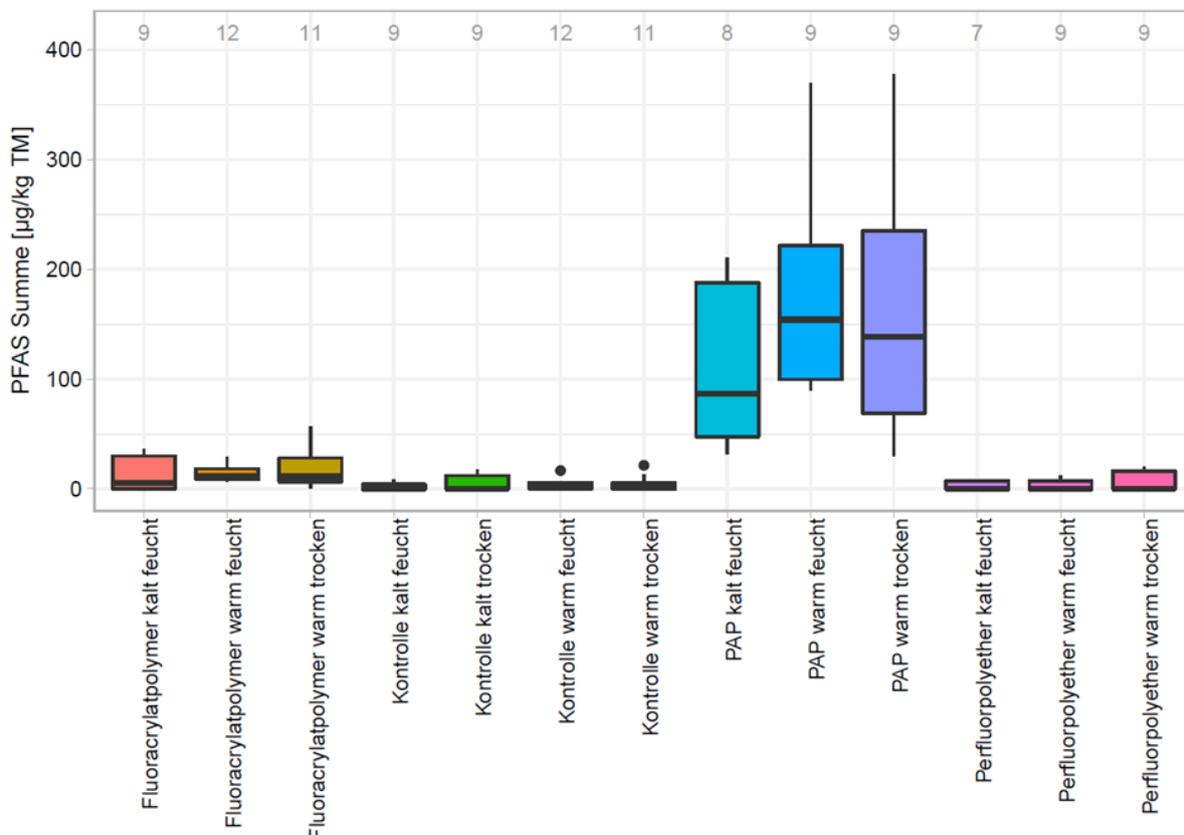


Abbildung 10: Box-Whisker-Plot für die PFAS-Summenkonzentrationen aus 23 Verbindungen soweit sie oberhalb der Bestimmungsgrenze (2 µg/kg) liegen für Cartafluor (= Fluoracrylatpolymer), Zonyl RP (= PAP) und Solvera (= Perfluorpolyether) im Phytotronversuch 2021 über alle Ernten. Dargestellt sind Median, 25- und 75-Perzentil (Boxgrenzen) und die Whisker bis zu 1,5 x Interquartilabstand, graue Zahlen = n.

Bei den Ansätzen mit Cartafluor waren die Konzentrationen der PFAS in den Varianten feucht-warm, trocken-warm und feucht-kalt im ersten Schnitt signifikant höher (alle $p < 0,05$) als in den Folgeschnitten, die sich nicht mehr signifikant voneinander unterschieden. Dabei war die feucht-trockene Variante signifikant höher als die feucht-warme und die feucht-kalte Variante (beide $p < 0,01$).

Auch in Ansätzen mit Zonyl RP lagen die Gehalte der PFAS im ersten Schnitt signifikant höher als in den Folgeschnitten (alle $p < 0,05$), wobei sich hier die Temperatur- und Feuchtigkeitsvarianten nicht signifikant voneinander unterschieden.

Bei den Kontrollvarianten waren die Gehalte im ersten Schnitt ebenfalls höher als in den späteren Schnitten, unterschieden sich aber nur in der trocken-warmen und der trocken-kalten Variante signifikant von allen anderen. Dabei rangierten die Werte im ersten Schnitt zwischen $6,3 \mu\text{g/kg}$ (Standardabweichung (SD) $\pm 2,1 \mu\text{g/kg}$) und $15 \mu\text{g/kg}$ (SD $\pm 6,3 \mu\text{g/kg}$). In den kalten Varianten lagen die Gehalte in den folgenden Schnitten unterhalb der Bestimmungsgrenze.

Die PFAS-Gehalte waren auch im ersten Schnitt der trocken-warme Variante in den Ansätzen mit Solvera signifikant höher als in allen anderen Schnitten und Temperatur-Feuchtigkeits-Behandlungen ($p < 0,0001$), gefolgt von der feucht-warmen und der feucht-kalten Variante des ersten Schnitts. Die Werte rangierten im ersten Schnitt zwischen $7,5 \mu\text{g/kg}$ (SD $\pm 1 \mu\text{g/kg}$) und $18 \mu\text{g/kg}$ (SD $\pm 2,1 \mu\text{g/kg}$), i. d. R. gefolgt von Gehalten unter der Bestimmungsgrenze in den anderen Varianten und Schnitten.

Bei den Ansätzen mit Zonyl RP und Cartafluor ist im Gegensatz zu den Ansätzen mit Solvera und den Kontrollansätzen eine deutliche Produktion von PFCA und in geringen Mengen PFBS im zweiten Jahr des Versuchs ersichtlich. Die Gehalte an PFPrA in der PAP-Variante lassen auf eine Transformation der PAPs nicht nur wie bisher z. B. im PROSPeCT-Projekt beschrieben zu C4-PFAS, sondern auch zu C3-Verbindungen schließen. Daher sollten auch die ultrakurzkettigen PFCA in nachfolgenden Studien zur Transformation von PAP untersucht werden, da sie offenbar zumindest einen Teil der bislang nicht geschlossenen Massenbilanzen erklären können. Bei den anderen Substanzen lagen die PFPrA-Gehalte im Bereich der Kontrolle.

Durchschnittlich waren die Gehalte der PFCA und PFBS in den Behandlungen mit der kühlen Temperatur am niedrigsten. Dies unterstützt die Vermutung, dass Mikroorganismen und einige Enzyme bei der Transformation der Vorläuferverbindungen in PFCA eine Rolle spielen, deren Aktivität mit steigender Temperatur zunächst zunimmt. So zeigten z. B. Lewis et al. (2016), dass die Biotransformation von 6:2 PAP zu PFCA durch verschiedene Mikroorganismen möglich ist.

5 Untersuchung von Umweltproben auf PFAS

Im Rahmen des Projektes wurden insgesamt 109 anstatt der ursprünglich geplanten 60 Umweltproben analysiert. 2019 wurden von den PFAS-Versuchsflächen des LTZ in Hügelsheim und Steinbach an vier respektive drei Stellen Bodenproben aus den Tiefen 0–30 cm, 30–60 cm und 60–90 cm entnommen. 2020 wurden zwei Pfahlwurzeln von Raps (*Brassica napus* L.) aus dem Fruchtartenversuch der Versuchsfläche in Hügelsheim geschält und sowohl die Schalen als auch die geschälte Wurzel analysiert. Im Winter 2020/2021 wurden von 21 durch das Umweltamt Rastatt ausgewählten Flächen Bodenproben aus einer Tiefe von 0–30 cm entnommen. Dieselben Flächen wurden im Sommer 2021 erneut beprobt, diesmal in drei Tiefenstufen von 0–30 cm, 30–60 cm und 60–90 cm.

Die Bodenproben wurden homogenisiert, auf eine Größe < 2 mm gesiebt, bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und in mehrere Fraktionen aufgeteilt. Eine Fraktion wurde nach Festphasenextraktion mittels Target-Analytik und TOP-Assay auf PFAS analysiert. Von den Bodenproben aus 2019 sowie jenen aus dem Sommer 2021 wurde eine zweite Fraktion auf pflanzenverfügbares P, K und Mg sowie auf pH-Wert, organischen Kohlenstoff (C_{org}), Karbonat und Bodenart analysiert. Die Körnungsanalyse wurde nur an den Bodenproben von 2019 durchgeführt. Eine dritte Fraktion der Bodenproben wurde zur Analyse der effektiven Kationenaustauschkapazität und der Kationen Na, K, Ca, Mg nach DIN EN ISO 11260:2018-11 sowie der amorphen Eisen- Mangan- und Aluminiumoxide und -hydroxide nach DIN 19684-6:1997-2 und der kristallinen Eisen- und Manganoxide und -hydroxide nach DIN EN ISO 12782-2:2012-9 an ein Auftragslabor versandt.

Die Pfahlwurzeln des Raps wurden nach Entfernung der Feinwurzeln mit Leitungswasser so lange gewaschen, bis keine Bodenanhäufungen mehr vorhanden waren und anschließend mit deionisiertem Wasser gespült. Im Anschluss wurden sie geschält und Schale sowie Wurzelinneres bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und < 1 mm gemahlen.

5.1 Bodenproben

Die Ergebnisse für die Bodenproben sind in Abbildung 11, Abbildung 12 und Abbildung 13 dargestellt. Auffällig sind die großen Unterschiede sowohl in den PFAS-Gehalten, als auch im Substanzspektrum der 23 verschiedenen Böden.

Die Flächen *c*, *d* und *p* weisen Gehalte < 2 µg/kg Boden an PFBA oder PFOS auf, die sich durch den TOP-Assay nur wenig erhöhen. Die Flächen *c* und *p* weisen auch nach den Ergebnissen der Targetanalytik keine Vorläuferverbindungen auf, Fläche *d* nur jeweils 1,1 µg/kg 6:2/8:2 diPAP und 1,2 µg/kg 8:2 diPAP. Fläche *v* weist hingegen mit 482 µg/kg in der Summe die höchsten PFAS-Gehalte im Oberboden auf, gefolgt von Fläche *n* mit 360 µg/kg. Mit Ausnahme von Fläche *o* nimmt der Gehalt an PFCA und PFSA mit jeder untersuchten Tiefenstufe ab. Auf Fläche *o* ist die PFAS-Summenkonzentration in der Tiefe 30–60 cm am höchsten, wobei der Anteil an PFBA auffällt, der weder in 0–30 cm noch in 60–90 cm Tiefe annähernd so hoch ist wie in der mittleren Tiefenstufe.

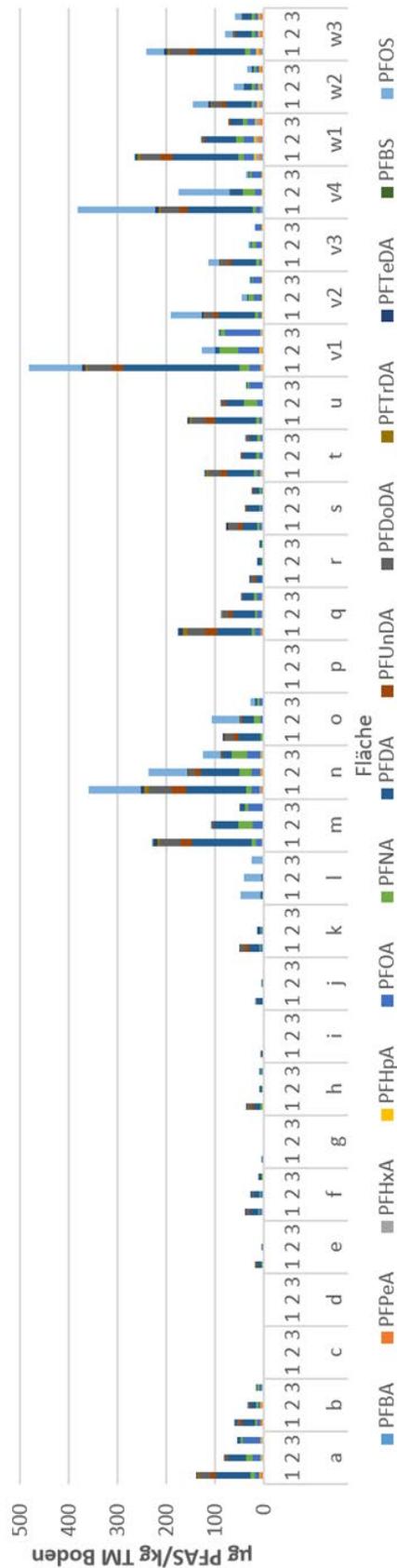


Abbildung 11: PFAS-Gehalte in Bodenproben von 23 Flächen aus 1) 0–30 cm, 2) 30–60 cm und 3) 60–90 cm Tiefe von 2019 (Flächen v & w) und Sommer 2021 (Flächen a–u).

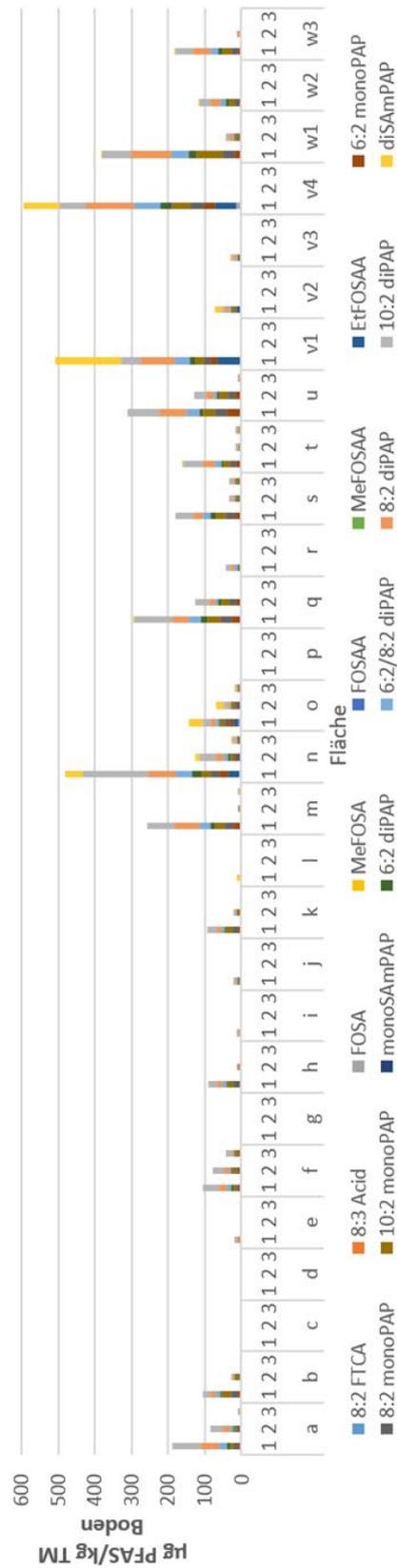


Abbildung 12: Gehalte von Vorläuferverbindungen in Bodenproben von 23 Flächen aus 1) 0–30 cm, 2) 30–60 cm und 3) 60–90 cm Tiefe von 2019 (Flächen v & w) und Sommer 2021 (Flächen a–u) (n = 1).

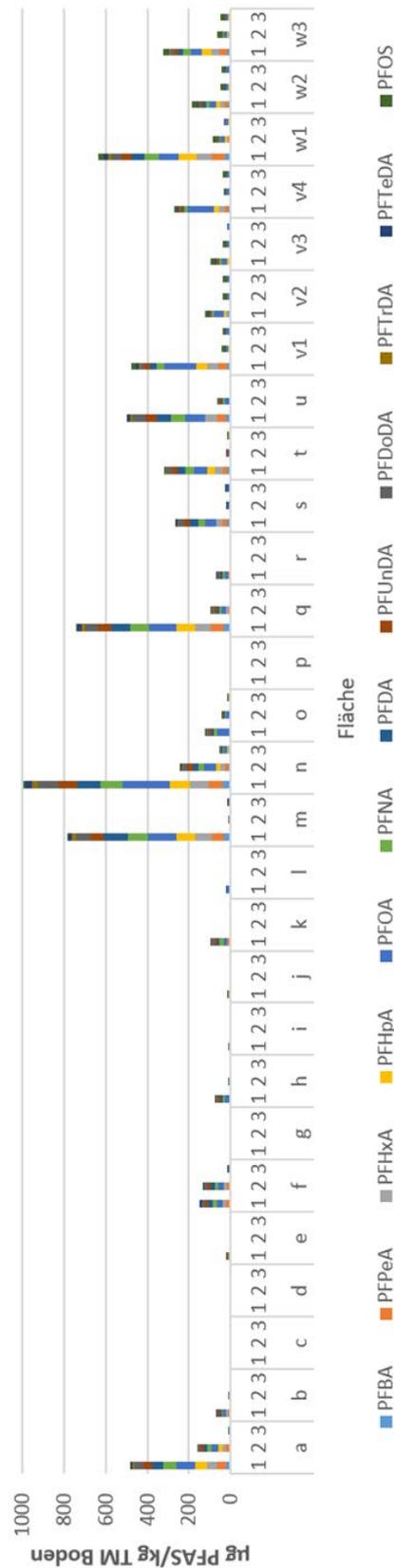


Abbildung 13: Oxidierbare Vorläuferverbindungen (Differenz zwischen TOP-Assay und Targetanalytik) gemessen als PFCA und PFSA in Bodenproben von 23 Flächen aus 1) 0–30 cm, 2) 30–60 cm und 3) 60–90 cm Tiefe von 2019 (Flächen v & w) und Sommer 2021 (Flächen a–u) (n = 1).

Für die Vorläuferverbindungen ergibt sich auf allen Flächen eine ähnliche Staffelung mit den höchsten Gehalten im Oberboden. In elf der 23 Flächen konnten unterhalb von 60 cm Bodentiefe keine PFAS nachgewiesen werden. Zwar wurden FOSA und EtFOSA nur auf jeweils sechs der beprobten Flächen detektiert, jedoch zeichnet sich für beide Verbindungen, insbesondere für EtFOSA, eine deutliche Verlagerung in tiefere Bodenzonen, teilweise bis 90 cm, ab. Gleiches gilt für die in den meisten Flächen dominant detektierten PAP-Verbindungen, die auf den Flächen *a*, *f*, *m*, *n*, *o*, *s*, *t* und *u* bis in 90 cm Tiefe gefunden wurden. In den Säulen- und Lysimeterversuchen der BWPLUS-Projekte wurden bislang keine Vorläuferverbindungen in tiefere Bodenschichten verlagert. Die Diskrepanz zwischen den im Feld, aber nicht im Säulenversuch verlagerten PAP, z. B. 8:2 diPAP, ist möglicherweise der Dauer der Versuche (ca. zwei Jahre) und der derzeit anzunehmenden mehr als 14-jährigen Perkolation der Vorläuferverbindungen in den Feldeböden geschuldet. Die Ergebnisse lassen vermuten, dass nach einer entsprechend langen Zeitdauer auch Vorläuferverbindungen ins Grundwasser perkolieren können, sollten sie vorher nicht transformiert werden. Die Differenz zwischen den Ergebnissen des TOP-Assays und der Targetanalytik zeigt auf einigen der Flächen ein großes Potential an Vorläuferverbindungen, in der Spitze auf Fläche *n* bis zu 994 µg/kg PFAS. Insbesondere auf den Flächen *v* und *w* ist erkennbar, dass in den tieferen Beprobungsschichten noch oxidierbare Vorläuferverbindungen vorhanden sein müssen, die mittels Targetanalytik nicht erfasst werden.

Einfluss der Bodeneigenschaften auf die Verlagerung der PFAS im Boden

Mit dem vorliegenden Datensatz zu den untersuchten Umweltproben ist eine direkte Auswertung hinsichtlich des Einflusses der Bodeneigenschaften (siehe Tabelle 34 im Anhang) auf die Verlagerung von PFAS nicht möglich, da jede Fläche individuelle Bodeneigenschaften und individuelle, von den Bodeneigenschaften unabhängige, PFAS-Gehalte aufweist. Um den Einfluss der Bodeneigenschaften auf die Verlagerung der PFAS dennoch abschätzen zu können, wurde für jede Variable das Verhältnis aus zwei Bodentiefen, d. h. für 0–60 cm das Verhältnis 0–30 cm:30–60 cm und für 30–90 cm das Verhältnis 30–60 cm:60–90 cm berechnet. Da sich hierdurch die Anzahl der Messwerte erheblich reduziert und für viele PFAS nicht mehr genügend Datenpunkte zur Verfügung stehen, wurden die folgenden Auswertungen auf die Verbindungen mit den meisten Messwerten beschränkt: PFBA, PFOA, PFNA und PFDA.

Zunächst wurde mittels nicht-metrischer multidimensionaler Skalierung (NMDS) (Software R, Paket *vegan* (Oksanen et al., 2022)) überprüft, ob eine Clusterbildung zwischen den beiden Tiefenverhältnissen vorliegt. Da die Ergebnisse sich nicht signifikant voneinander unterscheiden, wurde die nachfolgende Spearman-Rangkorrelation (Software R, Paket *Hmisc* (Harrell, 2022)) über alle Verhältnisse hinweg und nicht getrennt für die Tiefen 0–60 cm und 30–90 cm durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 14 dargestellt. Besonders interessant sind die gegenläufigen Korrelationen zwischen der Veränderung des pH-Wertes und der Veränderung der PFBA- und PFDA-Gehalte, wobei die Veränderungen von pH-Wert und PFBA-Konzentration negativ korreliert sind, während die Veränderungen von pH-Wert und PFDA-Konzentration positiv miteinander korrelieren. Das bedeutet, dass die Verlagerung von PFBA mit zunehmend saurem pH-Wert verstärkt wird, während die Verlagerung von PFDA verringert wird.

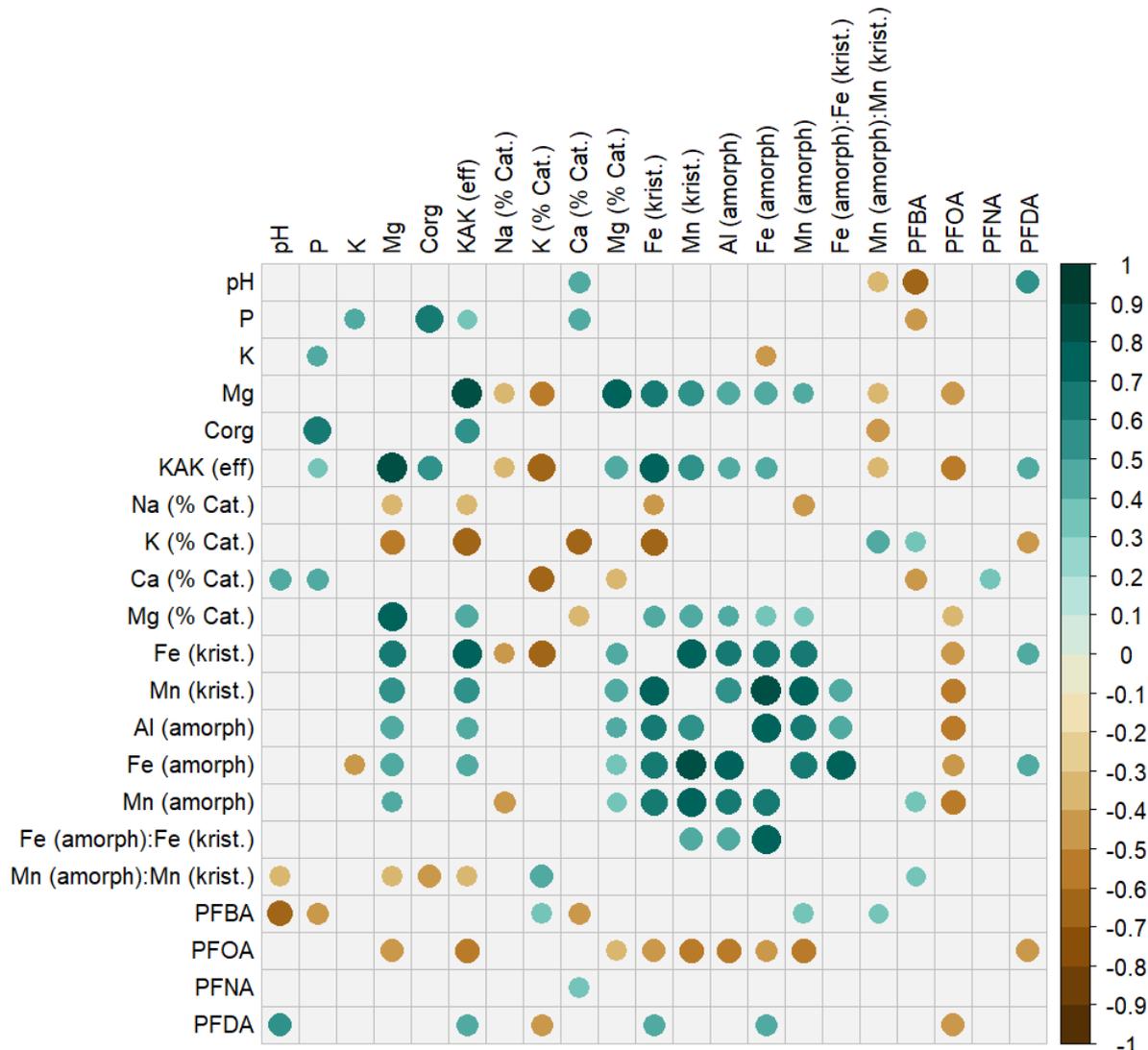


Abbildung 14: Spearman-Rangkorrelationen zwischen den Veränderungen der Bodeneigenschaften und PFCA-Gehalten in 0–60 cm Tiefe (= Verhältnis 0–30 cm:30–60 cm) und 30–90 cm Tiefe (= Verhältnis 30–60 cm:60–90 cm). Die Farbskala entspricht dem Korrelationskoeffizienten (r), dargestellt sind nur signifikante Ergebnisse ($n = 30$); Corg = organischer Kohlenstoff, KAK = Kationenaustauschkapazität, Cat. = Kationen, krist. = kristallin.

Mit zunehmender Kettenlänge treten die lipophilen Eigenschaften der amphiphilen PFCA in den Vordergrund, während die Effekte der polaren Carboxylgruppe in den Hintergrund treten. Rayne und Forest (2009) beschreiben in ihrem Review den Einfluss elektrostatischer Effekte auf die Sorption von langkettigen PFCA in verschiedenen Studien, z. B. Yu et al. (2009). Hier führte eine Verringerung des pH-Wertes zu einer stärkeren, reversiblen Sorption langkettiger PFCA an verschiedene Sorbentien. Dies entspricht der positiven Korrelation zwischen verringertem pH-Wert und verringerter Verlagerung von PFDA. Rayne und Forest (2009) nehmen eine zunehmende Einlagerung der hydrophilen fluorierten Ketten in die organische Matrix mit abnehmendem pH-Wert an, während die hydrophilen Säuregruppen an der Grenzfläche zwischen organischer Substanz und Wasser verbleiben. Sie beschreiben einen zunehmenden

elektrostatischen Effekt mit zunehmender Kettenlänge der PFCA. Einen dem pH-Wert ähnlichen Effekt beschreiben sie für das Vorkommen von Calciumionen, die in den vorliegenden Daten, analog zum pH-Wert für die PFDA-Konzentration, positiv mit der Verlagerung von PFNA korreliert sind.

Die Daten zeigen weiter eine negative Korrelation, d. h. eine stärkere Verlagerung von PFOA mit abnehmendem Gehalt an amorphen und kristallinen Eisen-, Mangan- und Aluminiumoxiden und -hydroxiden in der Tiefe. Welche Mechanismen diesem Ergebnis zu Grunde liegen, ist bislang noch nicht geklärt. Interessant ist, dass, soweit Vergleichsergebnisse vorliegen, das kurz-kettige PFBA diametrale Korrelationen zu den langkettigen PFCA in Bezug auf die Bodeneigenschaften zeigt.

Vergleich von Beprobungszeitpunkten

Die zweifache Beprobung der 21 Flächen in einer Tiefe von 0–30 cm im Winter 2020/2021 und Sommer 2021 ermöglicht die Betrachtung des Einflusses des Probenahmezeitpunktes auf die Analyseergebnisse, wie sie in Abbildung 15 beispielhaft für vier Flächen dargestellt ist.

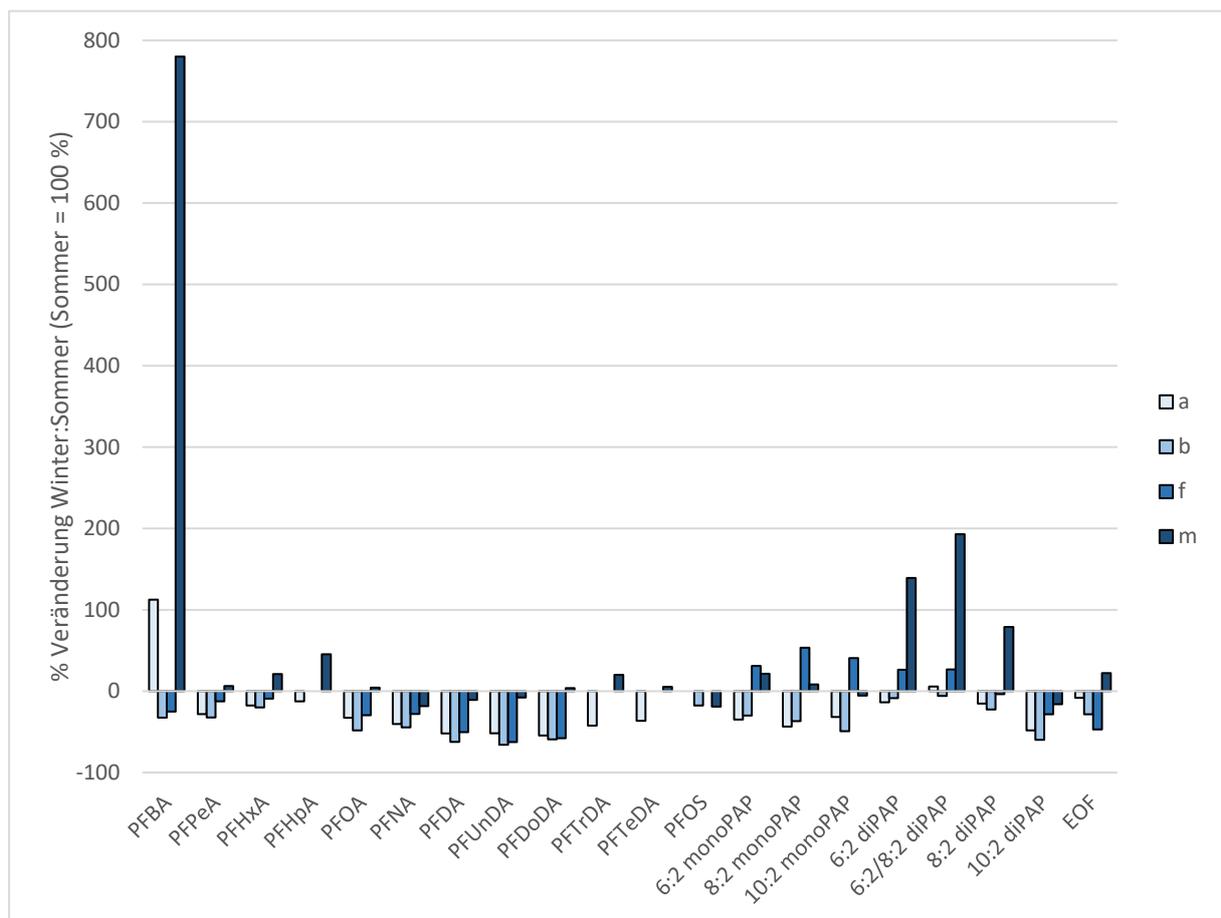


Abbildung 15: Prozentuale Veränderung der PFAS-Gehalte für vier Flächen (a, b, f, m) in 0–30 cm Tiefe zwischen den Probenahmezeitpunkten im Winter und Sommer (n = 1).

Auffallend ist die unregelmäßige Zu- bzw. Abnahme der Werte für die einzelnen Flächen und PFAS zwischen den beiden Probennahmezeitpunkten. Die Werte veränderten sich im Mittel

von -24 % (PFOS, n = 8) bis 191 % (10:2 diPAP, n = 18) für die Winterprobenahme im Vergleich zur Sommerprobenahme. Diese saisonalen Schwankungen sollten bei Probenahmen in Betracht gezogen werden und sprechen für einen möglichst einheitlichen Probenahmezeitpunkt bei der Begutachtung von Flächen über mehrere Jahre hinweg.

5.2 Rapswurzeln

Rapswurzeln zeigen eine deutliche Verschiebung der Gehalte an PFAS zwischen dem Wurzelinneren und der Wurzelschale (Abbildung 16). Während die Konzentrationen an PFCA der Kettenlänge C4 bis C6 im Wurzelinneren über den Gehalten in der Wurzelschale lagen, dominierten die Konzentrationen an PFCA der Kettenlänge > C7 in der Wurzelschale. Vorläuferverbindungen wurden nur in der Schale detektiert. Dies deutet daraufhin, dass trotz intensiven Waschens ggf. nicht mehr sichtbare Bodenanhafungen an Wurzeln verbleiben bzw. eventuell eine Einlagerung in die äußersten Zellen der Wurzeln stattfindet, diese aber nicht weiter ins Wurzelinnere verlagert und somit aktiv aufgenommen werden. Bei Wurzelproben aus feineren Wurzeln, wie z. B. des Salats aus dem Kulturpflanzenversuch (Kapitel 3) oder den Weidelgraswurzeln aus dem Fluortransfer-Projekt (Scheurer et al., 2021), bei denen teilweise Vorläuferverbindungen in geringen Mengen detektiert wurden, kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass es sich um Anhaftungen oder Einlagerungen in die äußersten Zellschichten handelt und keine Aufnahme in das Innere der Wurzeln stattgefunden hat.

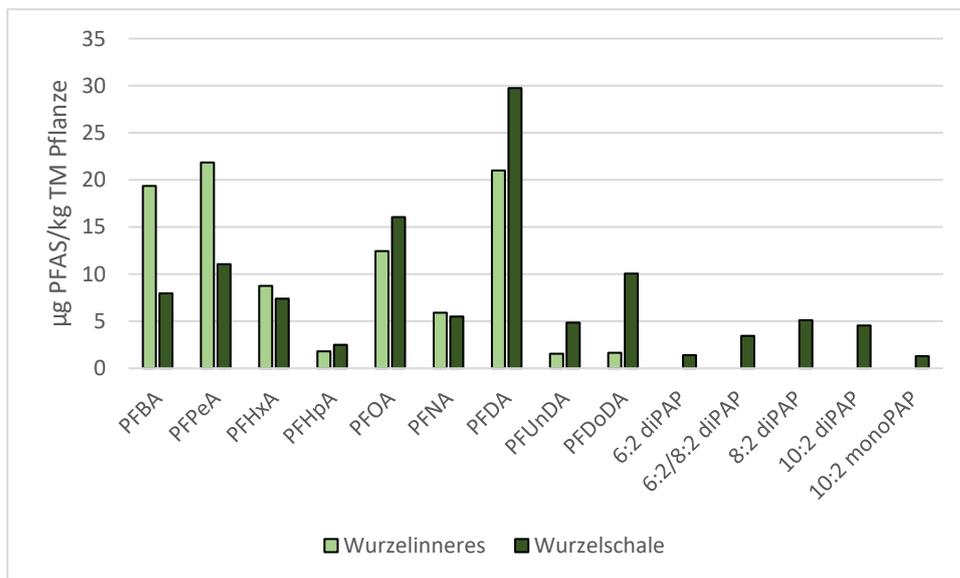


Abbildung 16: PFAS in der geschälten Wurzel (Wurzelinneres) und der Wurzelschale von Pfahlwurzeln aus Raps des Fruchtartenversuchs der PFAS-belasteten Versuchsfläche in Hügelsheim (n = 2).

6 Säulenversuche im Labormaßstab zum Verlagerungspotential fluorierter Verbindungen

Die Versuche zur Untersuchung des Transports durch die ungesättigte Zone und der dabei auftretenden Transformation von fluorierten Substanzen wurden in einer Anlage mit vier Edelstahl-Säulen (Innendurchmesser 12,5 cm, Füllhöhe 1 m) durchgeführt (Abbildung 17).



Abbildung 17: Vorbereitung der Säulenversuche

In die Säulen wurde unbelasteter Oberboden (30 cm) und unbelasteter Unterboden (70 cm) auf einer 5 cm mächtigen Schicht aus Quarzsand eingebaut. In die Säulen 1 bis 3 wurde jeweils Papierschlamm, der mit einem der drei Papierhilfsmittel dotiert worden war, in einem Verhältnis von 1:100 in den Oberboden eingemischt. Die vierte Säule enthielt alle drei Papierschlämme zu gleichen Anteilen (ein Drittel der Menge der Einzelansätze), sodass sich hier ebenfalls ein Verhältnis von 1:100 zwischen Papierschlamm und Oberboden ergibt. Mit Hilfe eines an einen Kühlmantel angeschlossenen Kryostaten wurde die vierte Säule auf 4 °C temperiert. Mittels einer Beregnungseinheit wurden die Säulen seit dem 30.07.2019 gleichmäßig über den gesamten Querschnitt mit einer Niederschlagshöhe von ca. 870 mm/a beregnet. Insgesamt erfolgte die Beregnung der Säulen über 916 Tage bis zum Versuchsende am 31.01.2022. Nach Abschluss der Beregnung betrug das Wasser/Feststoff (W/F)-Verhältnis (gemessen am Säulenablauf) der einzelnen Säulen 1,31 für die Säulen mit Cartafluor, Zonyl RP und die temperaturinhibierte Mix-Säule und 1,24 für die Säule mit Solvera.

6.1 Ergebnisse der Eluatuntersuchungen

Die kumulierten Summenkonzentrationen von 18 PFAS im Eluat der einzelnen Säulen sind in Abbildung 18 über die Versuchslaufzeit aufgetragen. Die analysierten PFAS und ihre Bestimmungsgrenzen sind in Tabelle 35 aufgelistet. Das erste Eluat wurde 59 Tage nach Beginn der Beregnung entnommen. Das Eluat aus der Zonyl RP-Säule enthielt von Beginn an deutlich höhere PFAS-Konzentrationen als die anderen Säulen. Insgesamt wurden über die Versuchslaufzeit aus dieser Säule 74 µg PFAS ausgetragen. Das leichte Abflachen der Kurve nach ungefähr 500 Tagen deutet einen ungleichmäßigen Austrag an. In der ersten Hälfte des Versuchs wurden mehr PFAS ausgetragen als im zweiten Beregnungszeitraum. Der umgekehrte Effekt wurde bei der Cartafluor-Säule beobachtet, denn bei dem Eluat dieser Säule nahm die

PFAS-Konzentration mit zunehmender Beregnungsdauer kontinuierlich zu. Die Summe an eluierten PFAS bis zum Versuchsende war mit 4,7 μg jedoch deutlich geringer. In der Solvera-Säule lag die kumulative PFAS-Summe bis zum Ende der Beregnung deutlich unterhalb von 1 μg und zeigte keinen erkennbaren Trend.

Der Ansatz mit der Mischung der drei Papierhilfsmittel unterscheidet sich von den Einzelsätzen. Da Zonyl RP ein Drittel der zugemischten Menge ausmacht, wäre eine deutlich höhere Summenkonzentration (ca. 27 μg anstatt 12 μg) zu erwarten gewesen. Die geringere Konzentration weist darauf hin, dass die Freisetzung der PFAS aus dem Ausgangsmaterial durch die niedrigere Temperatur deutlich reduziert ist.

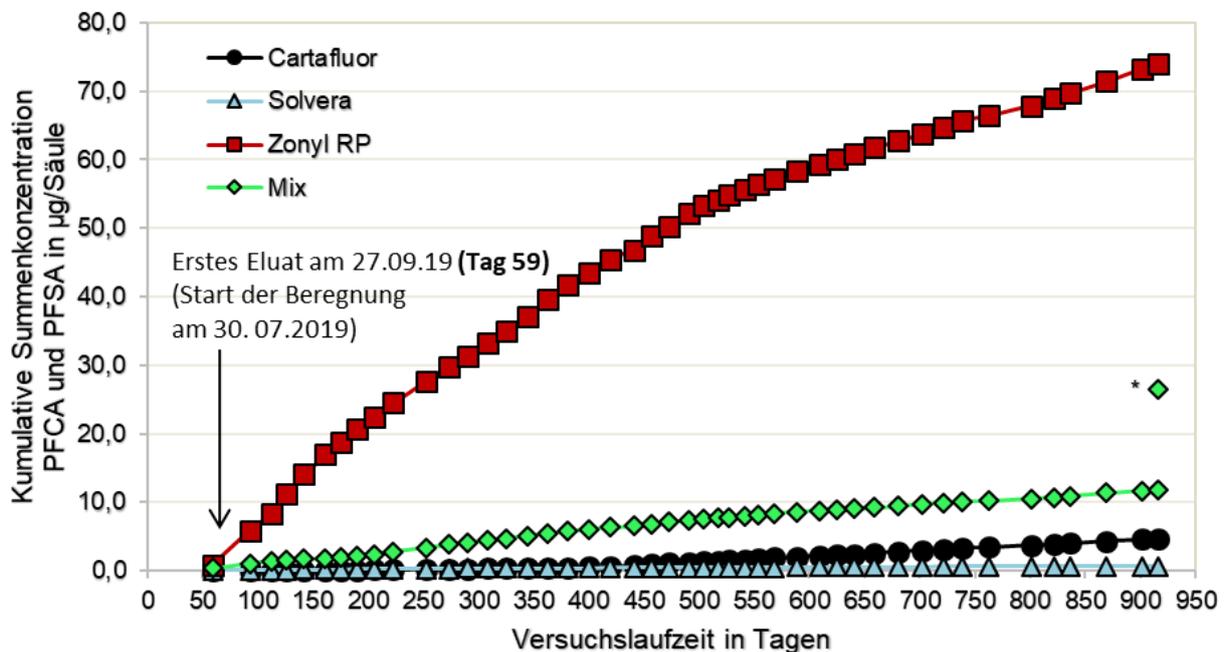


Abbildung 18: Kumulierte Summenkonzentration von 11 PFCA der Kettenlänge C4 bis C14 und 7 PFSA der Kettenlänge C4 bis C10 im Eluat der vier Bodensäulen; * theoretischer Wert Mix-Säule (1/3 der Summe der ungekühlten Säulen)

In den Eluaten aus allen Säulen dominierten zunächst die kurzkettingen PFCA (Abbildung 19). Beim Ansatz mit Zonyl RP zeichnete sich ein alkylkettingenabhängiger Chromatographieeffekt ab. Zu Beginn des Versuchs traten vor allem die kurzkettingen Vertreter PFBA und PFPeA mit Maximalkonzentrationen von 1.200 ng/l bzw. 8.100 ng/l auf. Die Konzentrationen dieser beiden PFAS nahmen anschließend kontinuierlich bis zum Versuchsende ab. PFHxA erreichte die maximale Konzentration (2.900 ng/l) nach einem W/F-Verhältnis von 0,13 nach 141 Tagen Laufzeit. Für PFHpA war die Maximalkonzentration von 1.260 ng/l bei einem W/F-Verhältnis von 0,65 nach 457 Tagen Laufzeit. Auch die Konzentrationen von PFHxA und PFHpA zeigten nach dem Überschreiten der Maxima bis zum Versuchsende einen kontinuierlichen Abwärtstrend. Die PFOA-Konzentration lag bis zu einem W/F-Verhältnis von 1,02 (700 Tagen Laufzeit) unterhalb von 30 ng/l und nahm danach stetig zu. Am Ende der Versuchslaufzeit (916 Tage) erreicht PFOA eine Konzentration im Eluat von 1.300 ng/l bei einem W/F-Verhältnis von 1,31. Die maximale Konzentration wurde in der Versuchsdauer nicht erreicht.

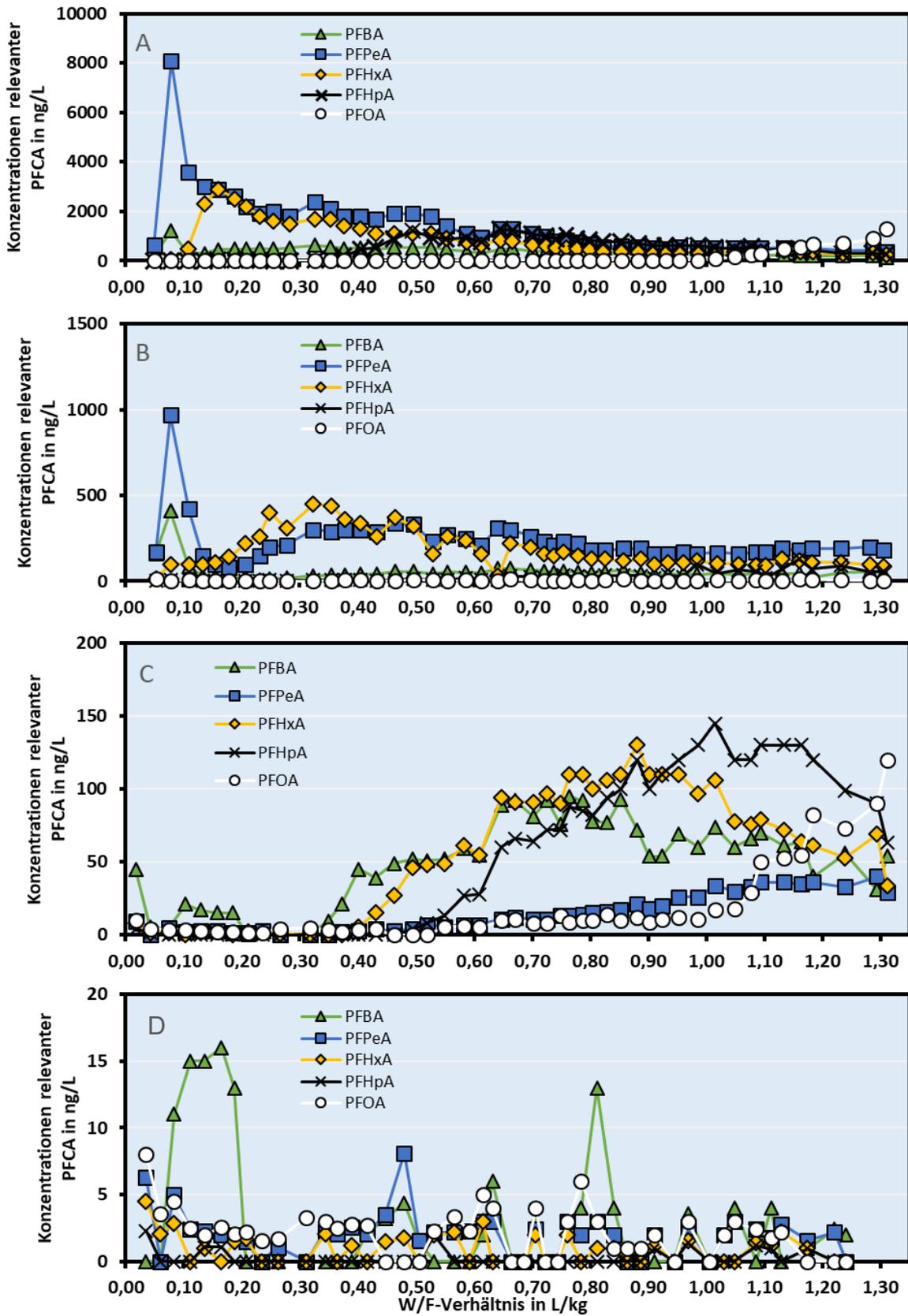


Abbildung 19: Konzentrationen ausgewählter PFCA in Bodensäuleneluat mit Zonyl RP (A), temperaturinhibiertem Mix (B), Cartafluor (C) und Solvera (D).

Der Konzentrationsverlauf der einzelnen PFCA in der temperaturinhibierten Mix-Säule ist stark vom Zonyl RP-Anteil im Boden geprägt. Die meisten Stoffe erreichten ihre maximalen Konzentrationen im Vergleich zur Zonyl RP-Säule jedoch zeitverzögert (z. B. PFHxA bei einem W/F-Verhältnis von 0,32). Der Anstieg der PFHpA-Konzentration begann hier ab einem W/F-Verhältnis von ca. 0,5 und zeigte danach einen Abwärtstrend. Die PFOA-Konzentration blieb innerhalb der Versuchsdauer permanent unterhalb von 14 ng/l. Der Vergleich der Elutionszeiten weist bei der Mix-Säule auf eine Temperaturinhibierung der Prozesse hin, welche nicht nur die Summenkonzentration, sondern auch die Retardierung der einzelnen PFCA beeinflussen. Zudem deuten die Ergebnisse der Zonyl- und der Mixsäule darauf hin, dass die PFAS während der Perkolation einem Chromatographieeffekt unterliegen, sodass Stoffe nach ihren physikalischen Eigenschaften unterschiedlich stark in der Bodenmatrix retardiert werden.

Die Säule mit Cartafluor zeigt ein leicht anderes Bild. Zwar ist die Elutionsreihenfolge für PFBA, PFHxA und PFHpA dieselbe wie in den Säulen mit Zonyl RP, PFPeA eluierte allerdings deutlich später. Möglicherweise könnte es sich um einen Verdrängungseffekt handeln wie er bei Gellrich et al. (2012) beschrieben wurde. In diesem Fall wäre davon auszugehen, dass die Konzentrationen längererkettiger PFCA und anderer hydrophober PFAS zu Beginn zu niedrig waren, um PFPeA von Sorptionsplätzen im Boden zu verdrängen. Die Zunahme der Konzentrationen an längererkettigen PFCA durch die Transformation von Vorläuferverbindungen könnte dann dazu geführt haben, dass PFPeA verdrängt wird. In den Säulen mit Zonyl RP könnte die Konzentration längererkettiger PFCA hingegen von Anfang an so hoch gewesen sein, dass PFPeA sofort von den Sorptionsplätzen verdrängt wurde. Gegen diese Hypothese spricht allerdings, dass PFBA auch in der Cartafluor-Säule als erste PFCA eluierte.

In der Säule mit Solvera wurden PFCA in der Versuchsdauer nur vereinzelt und in Spuren nachgewiesen. Die gemessenen Konzentrationen liegen im Bereich der Hintergrundbelastung von Böden. Deswegen kann ein möglicher Einfluss des eingesetzten Materials nicht von der Grundbelastung des Bodens unterschieden werden.

6.2 Ergebnisse der Bodenuntersuchungen

Die Bestimmung der PFAS in den Böden aus den Säulenversuchen erfolgte sowohl über ein 2:1-Schüttel eluat als auch über einen methanolischen Extrakt. Zudem wurde in den methanolischen Extrakten der TOP-Assay durchgeführt, um Informationen über die Vorläuferverbindungen zu erhalten.

Die Ergebnisse für den undotierten und die mit den Papierschlämmen versetzten Oberböden sind in Abbildung 20 dargestellt. Die PFAS-Gehalte des undotierten Oberbodens betragen in der Summe 0,17 µg/kg (berechnet aus den PFAS-Konzentrationen im wäßrigen 2:1-Eluat) und zeigen eine Hintergrundbelastung an. Deutlich zu erkennen ist die starke Abhängigkeit der PFAS-Konzentration von dem Papierhilfsmittel im dotierten Oberboden. Die geringste Konzentration wurde bei Solvera erreicht (0,30 µg/kg). Die Einmischung von Zonyl RP führte zur stärksten Belastung (2,1 µg/kg). Es ist folglich davon auszugehen, dass Zonyl RP auch den größten Beitrag zur PFAS-Belastung in der Mischsäule leistet. Die PFAS-Konzentration im mit Cartafluor versetzten Oberboden lag bei 0,88 µg/kg.

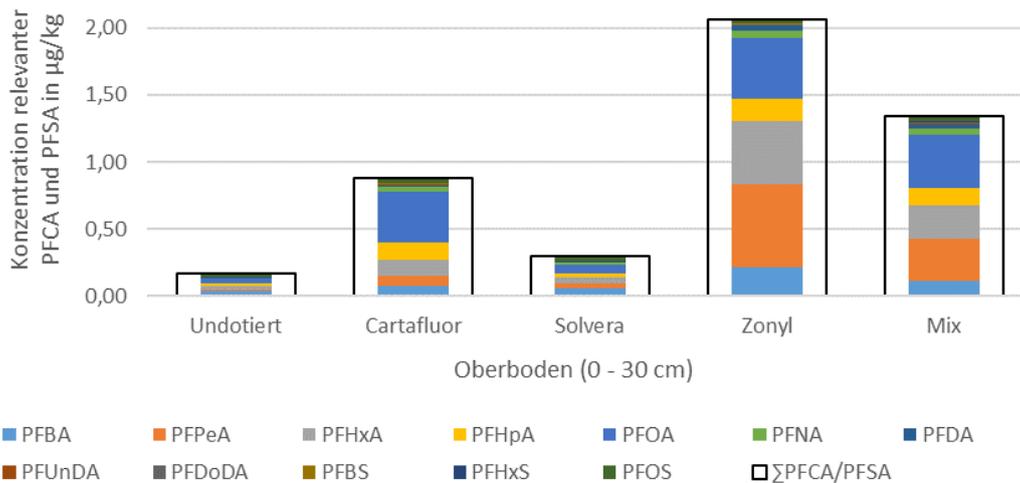


Abbildung 20: PFAS-Gehalte im Oberboden zu Beginn der Säulenversuche (Feststoffgehalte aus Eluatkonzentrationen berechnet).

Die stark unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen hatten sicher einen direkten Einfluss auf die anfänglichen PFAS-Konzentrationen im Eluat der Säulen (Abbildung 19). Die erhöhten Gehalte im Boden der Säule mit Zonyl RP erklären die vergleichsweise hohen Konzentrationen an kurzkettigen PFAS im Eluat bereits zu Versuchsbeginn.

Die Kettenlängen der im Boden gemessenen PFAS lagen zwischen C4 und C12 für die PFCA und bei C4, C6 und C8 für die PFSA. Neben PFOA wurden insbesondere im Oberboden der Zonyl RP-Säule PFPeA und PFHxA gefunden. Nur in der mit Zonyl RP versetzten Säule wurden monoPAP und diPAP nachgewiesen. Die Summe der Konzentrationen der nachgewiesenen Einzelstoffe lag bei 29 µg/kg (siehe Abbildung 22).

Für den Nachweis der Veränderungen der Gehalte in den Säulen wurden die 100 cm hohen Bodensäulen in die Schicht des Oberbodens (0 – 30 cm) und des Unterbodens (30 – 100 cm) unterteilt. Der Unterboden wurde zu Versuchsende in drei Schichten (30 – 50 cm, 50 – 75 cm und 75 – 100 cm) unterteilt. Da der Oberboden zu Versuchsbeginn aus einer homogenen Matrix bestand wurde hier auf eine Unterteilung verzichtet. Abbildung 21 veranschaulicht die Verlagerung der PFCA und PFSA in der mit Zonyl RP versetzten Bodensäule. Die Abnahme der Konzentrationen im Oberboden und ihr erheblicher Anstieg im Unterboden sind gut zu erkennen. Dieses Ergebnis lässt zum einen auf eine Verlagerung vom Ober- in den Unterboden schließen. Darüber hinaus belegt die Zunahme der absoluten Konzentrationen aber auch die Transformation von Vorläuferverbindungen.

Zu beachten ist zudem eine deutliche Abhängigkeit der Konzentrationen in den einzelnen Schichten von der Kettenlänge der PFCA: Während die Verbindungen zwischen C4 und C7 in allen Schichten etwa in derselben Konzentration vertreten sind, nimmt die Konzentration an PFOA mit der Tiefe signifikant zu. Verbindungen der Kettenlänge > C8 wurden nur in sehr geringen Konzentrationen in den unteren beiden Schichten gemessen. Dies erklärt auch, warum im Eluat keine PFAS mit Kettenlängen > C8 gefunden wurden. Da PFNA und PFDA in der Schicht von 30 – 50 cm gemessen wurden, sind auch diese Verbindungen mobil, jedoch benötigen sie vermutlich deutlich länger als die Versuchslaufzeit von ca. 3 Jahren, um die

Säule zu durchwandern. In der Studie von Vierke et al. (2014) wurde ebenfalls eine starke Retardation der länger-kettigen PFCA gefunden.

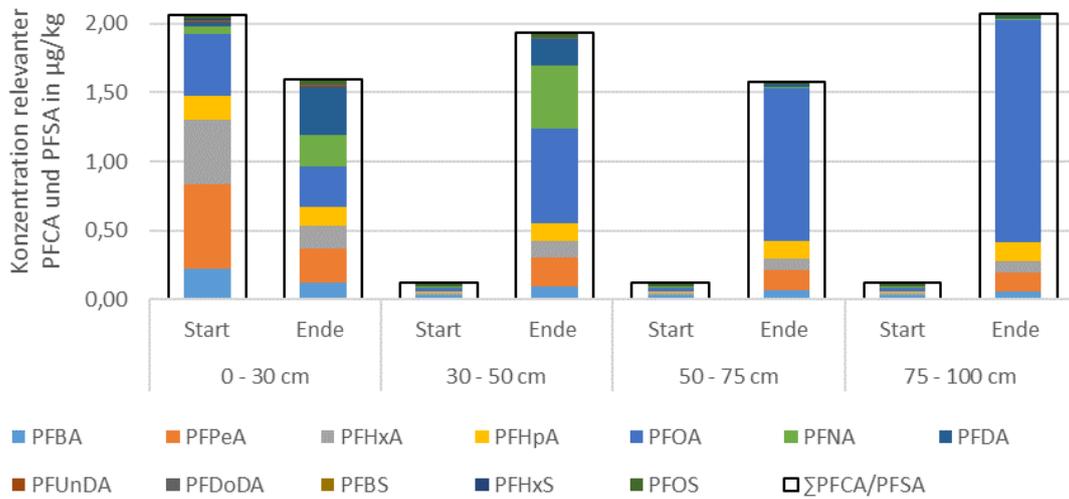


Abbildung 21: PFCA- und PFSA-Konzentrationen in verschiedenen Bodenhöhen der Zonyl RP-Säule zu Versuchsstart und Versuchsende (Feststoffgehalte aus Eluatkonzentrationen berechnet).

Bei Betrachtung der gesamten Säule zeigt sich, dass am Versuchsende die Summe der PFAS-Konzentrationen ca. dreimal so hoch ist wie bei Versuchsbeginn. Folglich fand ein Abbau der Vorläuferverbindungen statt. Dies zeigt auch die Abnahme der Konzentrationen an monoPAP und diPAP, die in Abbildung 22 dargestellt ist. Im Unterboden wurden keine PAP-Verbindungen nachgewiesen, was ähnlich wie bei der Studie von Bugsel et al. (2022) auf deren Immobilität im Boden schließen lässt. Die Ergebnisse belegen aber auch die vergleichsweise langsame Umwandlung der PAP in PFCA im Boden. Nach einer Versuchsdauer von fast drei Jahren hatte sich die Summenkonzentration der PAP erst von 29 µg/kg auf 24 µg/kg verringert, was einer Abnahme um weniger als 20% entspricht.

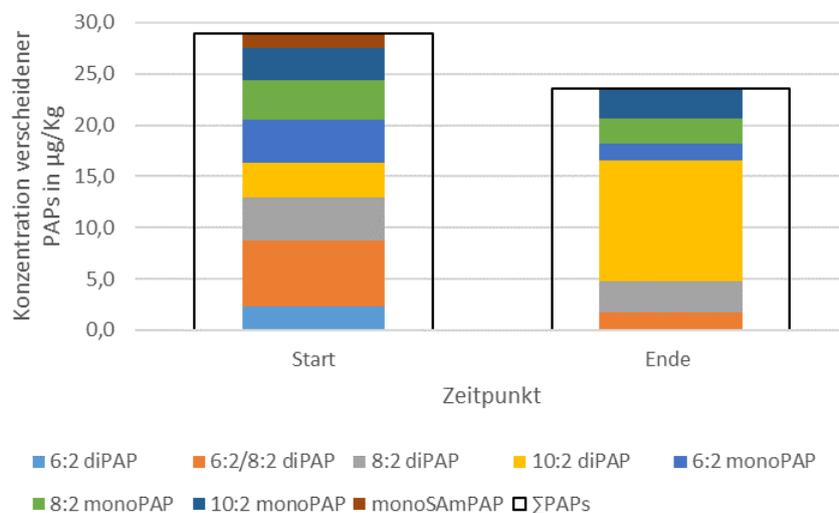


Abbildung 22: Konzentration verschiedener PAP im Oberboden (0 – 30 cm) bei Versuchsstart und Versuchsende in der Zonyl RP-Säule (Feststoffgehalte aus Eluatkonzentrationen berechnet).

Die Ergebnisse der Bodensäule mit den gemischten Papierschlämmen sind in Abbildung 23 dargestellt. Die Gesamtkonzentration der PFAS ist durchgehend niedriger als bei der Bodensäule mit Zonyl RP, was durch den geringeren Beitrag durch Cartafluor und Solvera zu begründen ist. Durch den dominierenden Einfluss des Produktes Zonyl RP zeigt sich bei der Mixsäule ein ähnliches Bild wie bei der Zonyl RP-Säule. Es findet eine Verlagerung der kurzkettigen PFCA und PFSA vom Ober- in den Unterboden und eine Zunahme der Konzentrationen an Endabbauprodukten statt. Im Gegensatz zur Zonyl RP-Säule sind bei der gekühlten Mix-Säule die Endkonzentrationen im Verhältnis zu den Startkonzentrationen geringer. Auch dieses Ergebnis deutet auf eine Temperaturinhibition der ablaufenden Prozesse hin, welche für die Transformation der Vorläuferverbindungen verantwortlich sind.

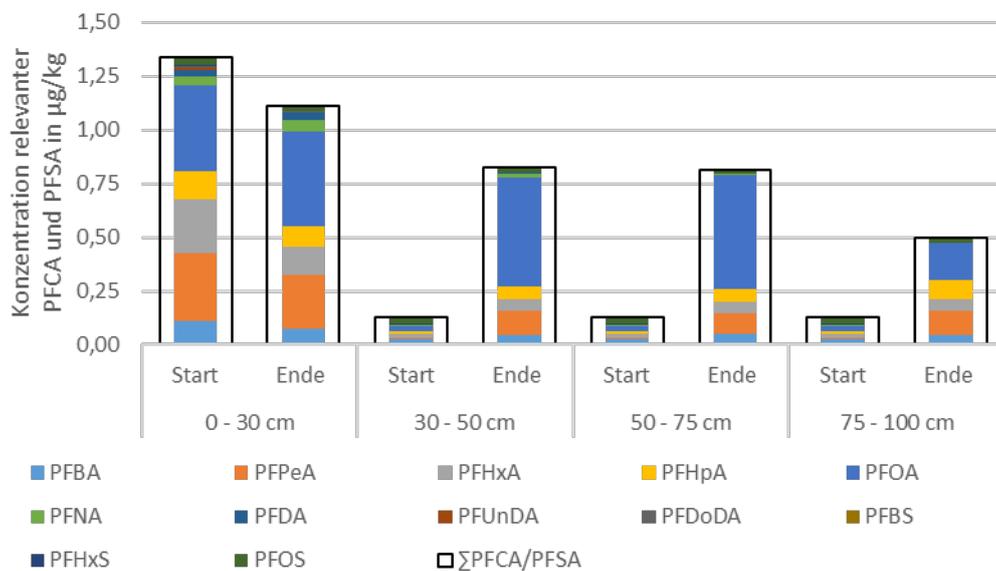


Abbildung 23: PFAS-Konzentrationen in verschiedenen Bodenhöhen der Mix-Säule zu Versuchsstart und Versuchsende (Feststoffgehalte aus Eluatkonzentrationen berechnet).

Bei der Bodensäule mit dem acrylat-basierten Produkt Cartafluor finden sich in allen Schichten der Bodensäule am Versuchsende höhere Konzentrationen an PFCA und PFSA als am Versuchsanfang (Abbildung 24). Es kann daher auch bei diesem Papierhilfsmittel davon ausgegangen werden, dass Transformationsprozesse stattgefunden haben, bei denen Vorläuferverbindungen umgewandelt wurden. Ähnlich wie bei der Säule mit Zonyl RP zeigt sich auch bei der Säule mit Cartafluor eine leichte Abhängigkeit von der Kettenlänge: Die Verlagerung der PFAS in den Unterboden wird geringer je länger die Kohlenstoffkette ist. Allgemein sind die Summenkonzentrationen der PFCA und PFSA im Boden der mit Cartafluor versetzten Säule deutlich geringer als die Gehalte im Boden der Zonyl RP-Säule.

Abbildung 25 veranschaulicht die quantifizierten PFAS in der Bodensäule mit Solvera. Grundsätzlich sind die Gehalte deutlich geringer als bei den anderen drei Säulen. Allerdings wurden – wie bei den anderen Bodensäulen – am Versuchsende höhere Konzentrationen als am Versuchsanfang gemessen. Die dominierenden Verbindungen waren PFBA, PFOA und PFBS. Eine eindeutige Verlagerung der PFAS in Abhängigkeit von der Kettenlänge konnte bei dieser Bodensäule allerdings nicht festgestellt werden.

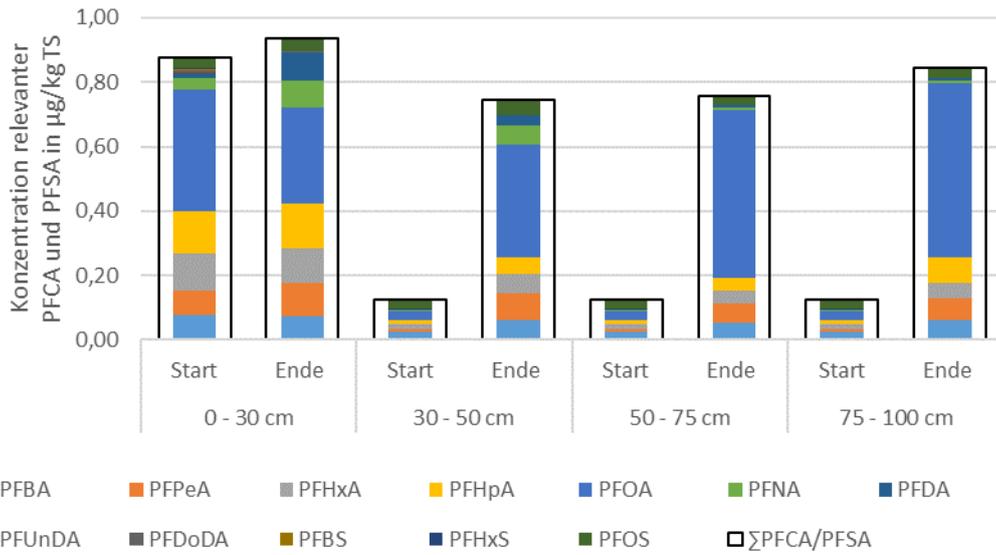


Abbildung 24: PFAS-Konzentrationen in verschiedenen Bodenhöhen der Cartafluor-Säule zu Versuchsstart und Versuchsende (Feststoffgehalte aus Eluatkonzentrationen berechnet).

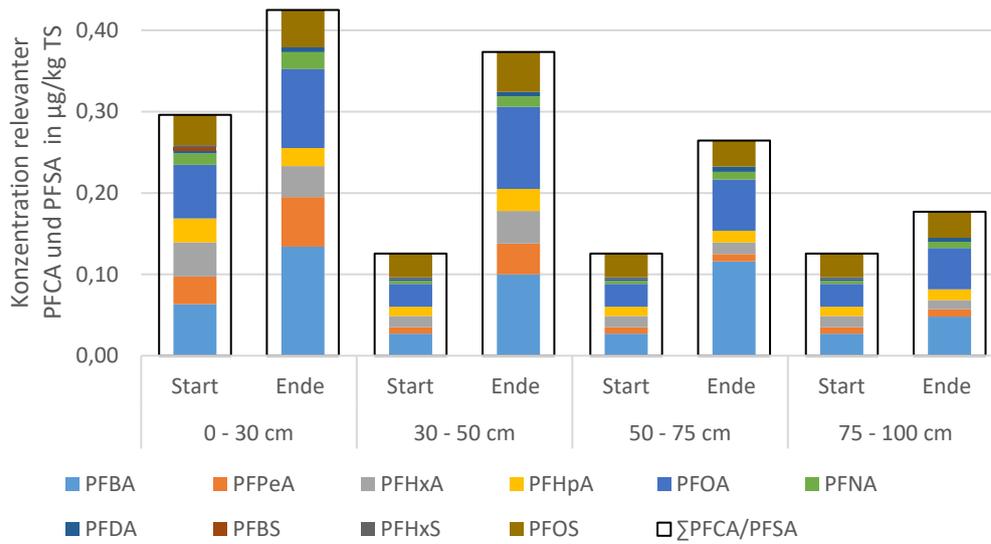


Abbildung 25: PFAS-Konzentrationen in verschiedenen Bodenhöhen der Solvera-Säule zu Versuchsstart und Versuchsende (Feststoffgehalte aus Eluatkonzentrationen berechnet).

7 Biologische Transformation von Vorläuferverbindungen in Mikrokosmen

Zur Untersuchung der Transformation der in den technischen Produkten enthaltenen fluorierten Substanzen wurden Versuche in Laborglasflaschen mit jeweils 2,3 l Gesamtvolumen durchgeführt (Abbildung 26).



Abbildung 26: Mikrokosmos zur Untersuchung der Transformation von Vorläufersubstanzen aus Papierhilfsmitteln.

Jeder Mikrokosmos enthält 100 g unbelasteten Oberboden aus Rheinstetten-Forchheim. Den verschiedenen Ansätzen wurden jeweils 2,1 g Papierschlamm ohne und mit einer Mischung der drei fluorierten Papierhilfsmittel zugesetzt. Zur Unterscheidung von abiotischen Prozessen wurden Kontrollen bei 4 °C und mit HgCl₂ vergiftete Ansätze mitgeführt. Mit den Mikrokosmen wurde die Transformation der Vorläufersubstanzen mit und ohne Co-Substraten untersucht. Als Co-Substrate wurden einzelnen Ansätzen Methan und Methanol zugesetzt. Ansätze, denen Ammonium zugegeben worden ist, dienen der Untersuchung der Transformation von Vorläufersubstanzen im Zuge der Nitrifikation. Einen Überblick über die Ansätze gibt Tabelle 8.

Tabelle 8: Überblick über die Versuchsbedingungen bei den Mikrokosmenversuchen mit Mischungen der Papierhilfsmittel.

Beschreibung	Kürzel	Co-Substrat	(mg/l)	Versuchsbedingung
Versuche mit Papierschlamm und Aufdotierung der Produktmischung	P	-		20°C, schütteln
	P CH ₄	Methan	10	20°C, schütteln
	P MeOH	Methanol	10	20°C, schütteln
	P Humin	Huminsäure	10	20°C, schütteln
	P4°C	-		4°C
	PHg	-		20°C, schütteln, Hg
Versuche mit Papierschlamm ohne Aufdotierung der Produktmischung	PA	Ammonium	24	
	O	-		20°C, schütteln
	O4°C	-		4°C, schütteln
	OHg	-		20°C, schütteln, Hg
Blindwert ohne Papierschlamm	OA	Ammonium	24	20°C, schütteln
	B	-		20°C, schütteln
	BA	Ammonium	24	20°C, schütteln

Die Summenkonzentrationen der PFCA und PFSA in den Mikrokosmen mit einer Mischung fluorhaltiger Papierhilfsmittel wurden zu Versuchsbeginn mit 8 ng/l bis 14 ng/l in der Wasserphase bestimmt. Nach TOP-Assay lagen die Startwerte zwischen 35 ng/l und 60 ng/l, im Ansatz mit Methan bei 200 ng/l. In den Ansätzen ohne fluorhaltige Papierhilfsmittel wurden zu Beginn 6 ng/l bis 15 ng/l nativ und 7 bis 20 ng/l nach TOP-Assay bestimmt. In den beiden Ansätzen zur Bestimmung des Blindwerts lagen die nativen Werte bei 3 ng/l und 8 ng/l und nach TOP-Assay bei 10 ng/l und 50 ng/l. Die Konzentrationsverläufe über die Versuchslaufzeit sind in Abbildung 27 dargestellt. Zum Versuchsende nach 111 Tagen im Ansatz mit fluorhaltigen Papierhilfsmitteln wurden 360 ng/l nativ und 460 ng/l nach TOP-Assay bestimmt. Im Parallelansatz bei 4°C lagen die Summenkonzentrationen bei 130 ng/l nativ und 190 ng/l nach TOP-Assay. Ohne fluorhaltige Papierhilfsmittel wurden zum Versuchsende 17 ng/l nativ und 29 ng/l nach TOP-Assay bestimmt. Bei 4°C lagen die Konzentrationen bei 21 ng/l bzw. 24 ng/l nach TOP-Assay. Der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) stieg im Versuchsverlauf mit und ohne Papierhilfsmittel von 1 bis 2 mg/l auf rund 10 mg/l an. Bei 4°C und in den Ansätzen mit Ammonium fiel die Zunahme des DOC auf rund 5 mg/l zu Versuchsende geringer aus.

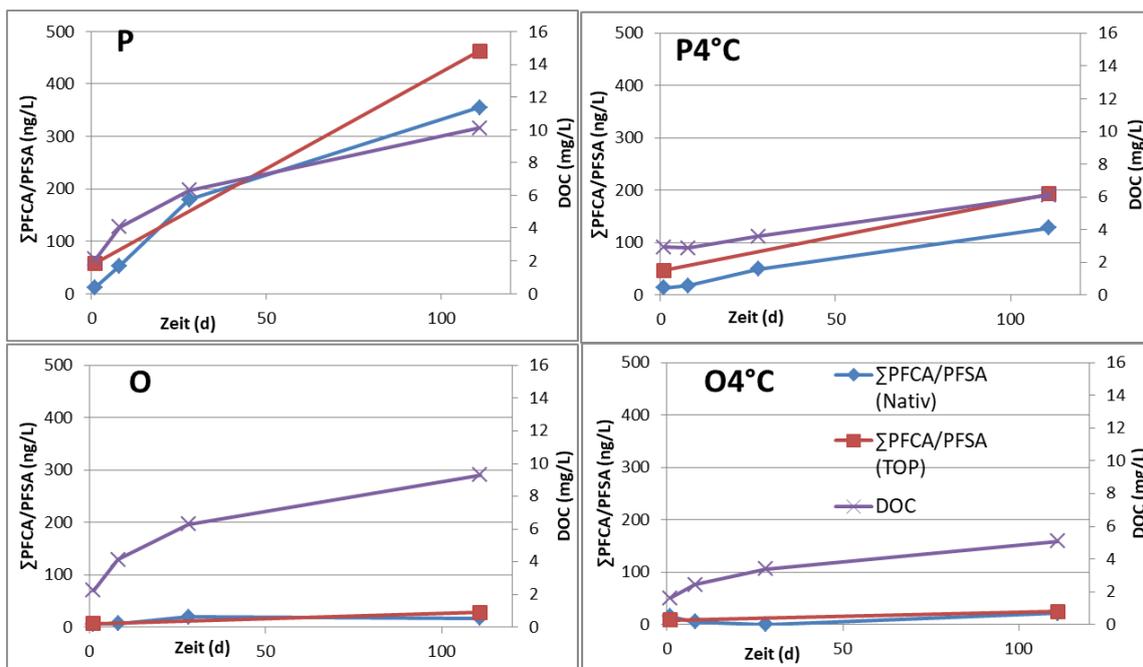


Abbildung 27: Summenkonzentrationen von PFCA und PFSA, nativ und nach TOP-Assay, in der wässrigen Phase der Mikrokosmen mit (P) und ohne (O) einer Mischung fluorhaltiger Papierhilfsmittel.

In den Versuchen mit potentiellen Co-Substraten wurden zum Versuchsende wie im Ansatz ohne Co-Substrate Summenkonzentrationen von 300 bis 500 ng/l PFCA und PFSA bestimmt (Abbildung 28). In einem der beiden Blindwerte war ein erhöhter Befund mit rund 50 ng/l für die Summenkonzentrationen von PFCA und PFSA nach TOP-Assay zu Versuchsbeginn auffällig. Zum Versuchsende lag der Wert wieder im Bereich von wenigen ng/l (Abbildung 29). Aus diesem Grund wurde der auffällige Wert bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

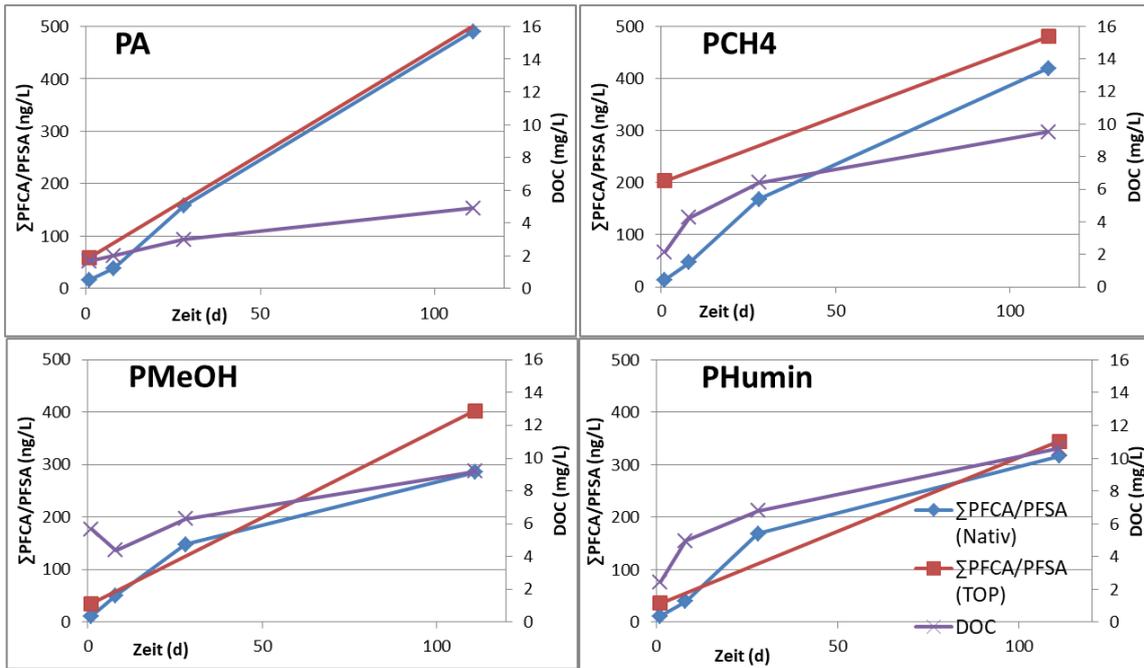


Abbildung 28: Summenkonzentrationen von PFCA und PFSA, nativ und nach TOP-Assay, in der wässrigen Phase der Mikrokosmen mit einer Mischung fluorhaltiger Papierhilfsmittel und Zugabe von potentiellen Co-Substraten (A: Ammonium, CH4: Methan, MeOH: Methanol, Humin: Huminsäure).

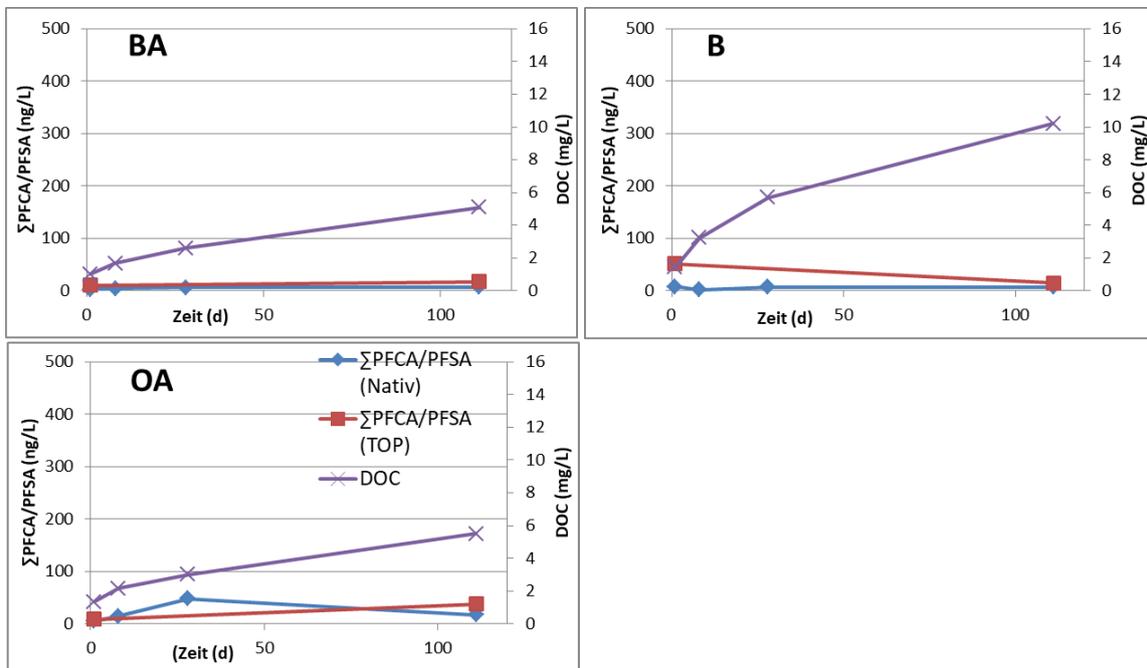


Abbildung 29: Summenkonzentrationen von PFCA und PFSA, nativ und nach TOP-Assay, in der wässrigen Phase der Mikrokosmen. OA ist ein Mikrokosmos mit einem Papierschlamm ohne fluorhaltige Papierhilfsmittel; die beiden Blindwerte B und BA enthalten keinen Papierschlamm.

Der Anstieg der Summenkonzentrationen von PFCA und PFSA, nativ und nach TOP-Assay, in den Ansätzen mit Quecksilber(II)chlorid lag im Bereich der nicht vergifteten Mikrokosmen (Abbildung 30).

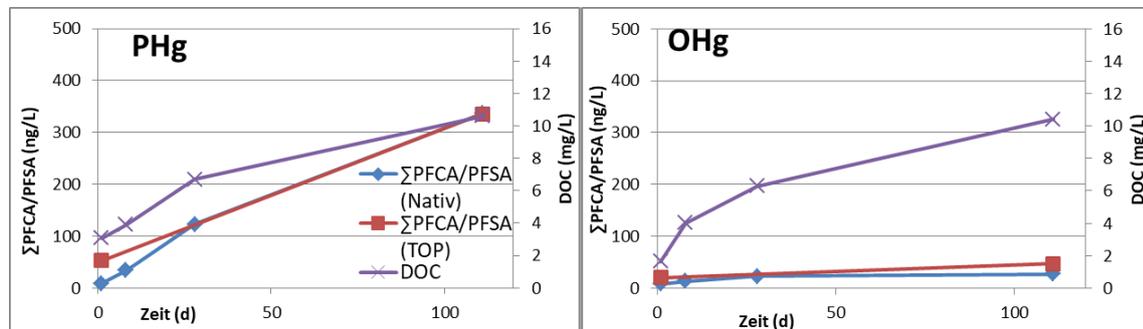


Abbildung 30: Summenkonzentrationen von PFCA und PFSA, nativ und nach TOP-Assay, in der wässrigen Phase der Mikrokosmen mit (P) und ohne (O) einer Mischung fluorhaltiger Papierhilfsmittel vergiftet mit Quecksilber(II)chlorid.

Wenn von den zwei nicht plausiblen Befunden nach TOP-Assay (Ansatz mit Methan und Blindwert) beim Start der Versuche abgesehen wird, ergibt sich folgendes Bild. Die zugesetzten potentiellen Co-Substrate zeigen keinen signifikanten Effekt auf die Summenkonzentrationen von PFCA und PFSA. Vermutlich überlagert die komplexe Matrix des eingesetzten Oberbodens den Einfluss der Zusatzstoffe. Quecksilber(II)chlorid zeigt keine Hemmwirkung auf die Transformation. Höhere Konzentrationen an Quecksilber(II)chlorid wurden nicht eingesetzt, da ein negativer Einfluss auf die Analytik zu erwarten war. Bei einer erniedrigten Temperatur wurden deutlich weniger PFCA und PFSA in der Wasserphase bestimmt. Dies könnte auf eine Hemmung der biologischen Aktivität zurückzuführen sein.

Hervorzuheben sind die Ergebnisse der Versuche mit reinem Papierschlamm ohne Zusatz einer Mischung fluorhaltiger Papierhilfsmittel. Die bestimmten Summenkonzentrationen von PFCA und PFSA zu Versuchsende lagen nur unwesentlich über dem Blindwert. Damit spielt die unspezifische Hintergrundbelastung mit fluorierten Verbindungen im verwendeten Papier keine oder nur eine untergeordnete Rolle.

Die bislang beschriebenen Versuche wurden mit einer Mischung der drei technischen Produkte durchgeführt. Um die Transformation der verschiedenen fluorhaltigen Produkte unterscheiden zu können, erfolgte eine weitere Versuchsreihe, bei der die Papierhilfsmittel separat eingesetzt wurden. Die Vorgehensweise war dabei identisch zu der bei den Versuchen mit den Mischungen der technischen Produkte. Bei jedem Ansatz wurden 100 g Oberboden mit 2,1 g dotiertem Papierschlamm versetzt. Die Versuche erfolgten ohne Zugabe potentieller Co-Substrate und jeweils bei Raumtemperatur und bei 4 °C. Die einzelnen Versuche sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Die Summenkonzentrationen von PFCA und PFSA in der Wasserphase wurden zu Versuchsbeginn nativ und nach TOP-Assay bestimmt. Allerdings lag zu diesem Zeitpunkt ein Blindwertproblem vor, sodass die Werte nicht verwendet werden können. Nach 20 Tagen gingen die Summenkonzentrationen im Blindwert und im Ansatz mit Solvera zurück auf Werte von 12 und

17 ng/l. In den Ansätzen mit Cartafluor und Zonyl RP stiegen die Konzentrationen nach 20 Tagen hingegen auf 106 ng/l bzw. 458 ng/l an. Nach 133 Tagen wurden im Blindwert 31 ng/l, im Ansatz mit Solvera 31 ng/l, im Ansatz mit Cartafluor 173 ng/l und im Ansatz mit Zonyl RP 995 ng/l PFCA und PFSA bestimmt. Zu Versuchsende nach 329 Tagen betrug die Summenkonzentrationen im Blindwert 11 ng/l, im Ansatz mit Solvera 31 ng/l, im Ansatz mit Cartafluor 231 ng/l und im Ansatz mit Zonyl RP 1.406 ng/l (Abbildung 31).

Tabelle 9: Überblick über die Versuchsbedingungen bei den Mikrokosmenversuchen mit separaten Papierhilfsmitteln.

Beschreibung	Kürzel	Dotierung	Oberboden (100 g)	Mineralmedium (1900 mL)
Versuche mit Papierschlamm (2,1 g) bei Raumtemperatur	O	ohne	X	X
	Z	Zonyl	X	X
	S	Solvera	X	X
	C	Cartafluor	X	X
Versuche mit Papierschlamm (2,1 g) bei 4°C	O4°C	ohne	X	X
	Z4°C	Zonyl	X	X
	S4°C	Solvera	X	X
	C4°C	Cartafluor	X	X

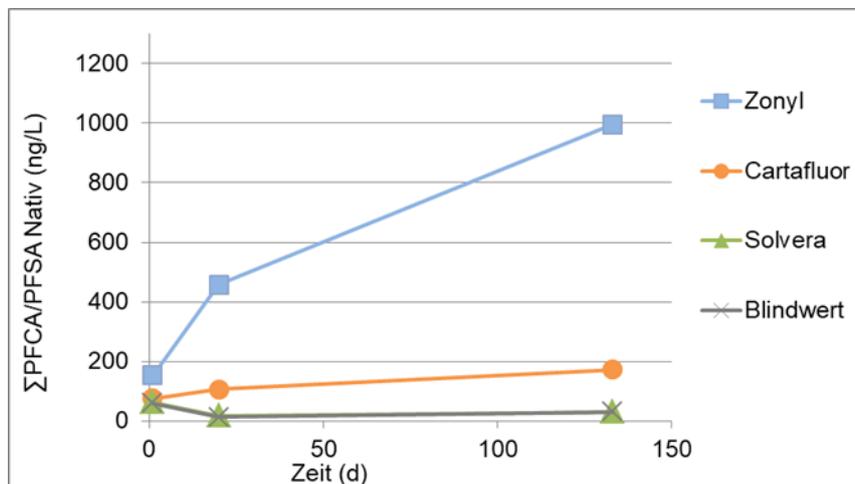


Abbildung 31: Summenkonzentrationen von PFCA und PFSA in der wässrigen Phase der Mikrokosmen bei 20 °C.

Auch in den Ansätzen bei 4 °C wurden zum Start aufgrund der Blindwerte zu hohe Konzentrationen bestimmt. Nach 133 Tagen wurden im Blindwert 17 ng/l, im Ansatz mit Solvera 34 ng/l, im Ansatz mit Cartafluor 103 ng/l und im Ansatz mit Zonyl RP 402 ng/l PFCA und PFSA analysiert. Im Vergleich zu den Mikrokosmen bei 20 °C wurden in den Ansätzen mit Cartafluor und Zonyl RP deutlich geringere Konzentrationen in der wässrigen Phase nachgewiesen. Zum Versuchsende nach 329 Tagen wurden im Blindwert 9 ng/l, im Ansatz mit Solvera 11 ng/l, im Ansatz mit Cartafluor 151 ng/l und im Ansatz mit Zonyl RP 640 ng/l bestimmt (Abbildung 32).

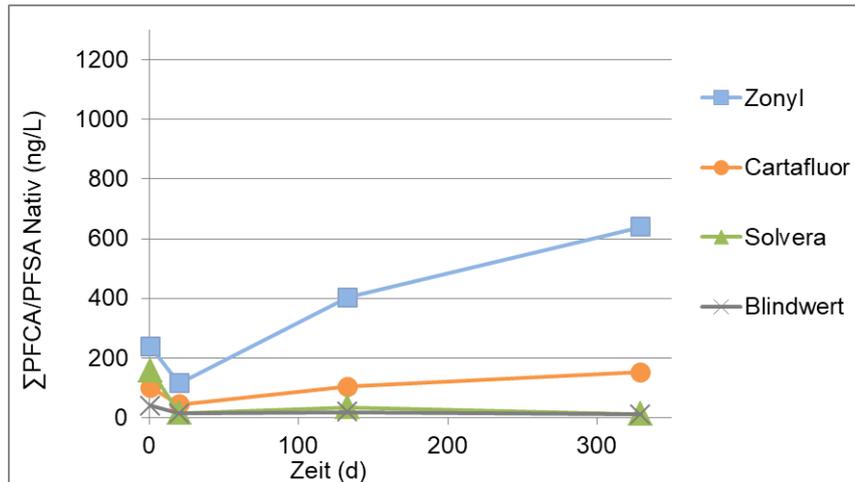


Abbildung 32: Summenkonzentrationen von PFCA und PFSA in der wässrigen Phase der Mikrokosmen bei 4 °C.

Nach Anwendung des TOP-Assays wurden nach 133 Tagen in den Mikrokosmen bei 20 °C für Zonyl RP eine Summenkonzentration von 1.200 ng/l und für Cartafluor von 400 ng/l detektiert. Im Vergleich zu den Analysen der nativen Proben (Abbildung 31) wurden für Zonyl RP somit rund 20 % und für Cartafluor rund 100 % höhere Konzentrationen von PFCA und PFSA bestimmt (Abbildung 33). Nach 329 Tagen stieg die Summenkonzentration für Zonyl RP auf 1.330 ng/l an und lag damit im Bereich des Werts der Messung der nativen Probe. Für Cartafluor ging die Summenkonzentration auf 257 ng/l zurück und lag damit knapp unter dem Wert der nativen Probe. In den Batchversuchen liegt immer ein Gleichgewicht der untersuchten PFAS zwischen Fest- und Wasserphase vor. Dies könnte die Ursache der rückläufigen Konzentrationen nach TOP-Assay sein.

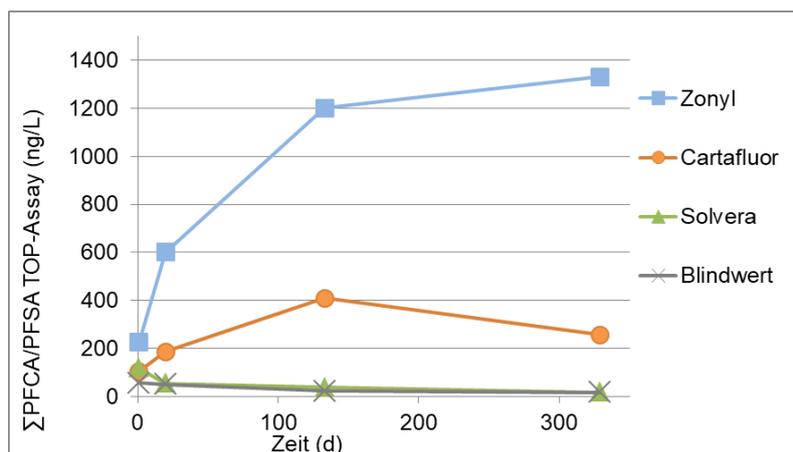


Abbildung 33: Summenkonzentrationen von PFCA und PFSA nach TOP-Assay in der wässrigen Phase der Mikrokosmen bei 20 °C.

In den Batchversuchen bei 4 °C wurden nach 133 Tagen nach TOP-Assay 186 ng/l für Cartafluor und 638 ng/l für Zonyl RP bestimmt. Im Vergleich zu den Analysen der nativen Proben (Abbildung 32) lagen die PFCA- und PFSA-Konzentrationen nach TOP-Assay nicht signifikant höher (Abbildung 34).

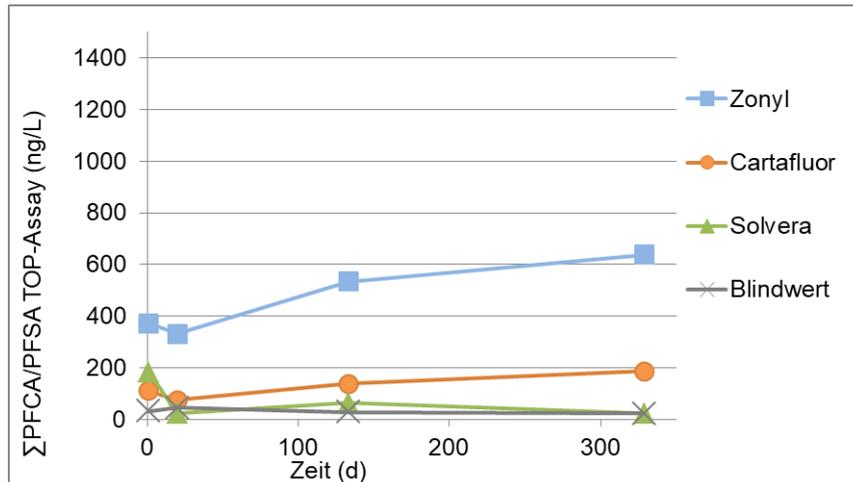


Abbildung 34: Summenkonzentrationen von PFCA und PFSA nach TOP-Assay in der wässrigen Phase der Mikrokosmen bei 4 °C.

Die Ergebnisse der Mikrokosmenversuche zur Bildung von Transformationsprodukten aus den fluorhaltigen Papierhilfsmitteln waren damit vergleichbar mit den Resultaten der Säulenversuche (siehe Kapitel 6). Die Ansätze mit Zonyl RP zeigten den schnellsten und stärksten Anstieg der untersuchten Summenkonzentrationen an PFCA und PFSA. In den Ansätzen mit Cartafluor wurde nach 133 Tagen ein Anstieg verzeichnet. In den Ansätzen mit Solvera konnte nach 329 Tagen noch keine signifikante Zunahme der PFCA/PFSA-Summenkonzentration im Vergleich zum Blindwert beobachtet werden. Im Vergleich zu den Ansätzen bei Raumtemperatur waren bei 4 °C deutlich weniger PFCA und PFSA in der wässrigen Phase nachweisbar. Es deutet sich hier eine Inhibierung der biologischen und/oder physikalisch-chemischen Transformationsprozesse an. Die deutlich höheren Konzentrationen an PFAS nach TOP-Assay und 133 Tagen im Ansatz mit Zonyl RP bei 20 °C sind ein erster Hinweis, dass im Versuchsverlauf Vorläuferverbindungen perfluorierter Alkylsäuren in die wässrige Phase gelangen, die ohne Oxidation durch den TOP-Assay mit dem hier angewendeten Analysespektrum (siehe Tabelle 35 im Anhang) nicht erfassbar waren.

8 Photochemischer Abbau von PFAS mit simuliertem Sonnenlicht

Alle photochemischen Abbauversuche wurden in einer Kammer für simuliertes Sonnenlicht (UVACUBE 400, Hoenle UV Technology, Gräfelfing) durchgeführt, die mit einem SOL 500 RF2 Sonnensimulator und einem H₂-Filterglas ausgestattet ist. Um das photochemische Verhalten von Vorläuferverbindungen zu untersuchen, ist ein herkömmlicher Aufbau, bei dem die untersuchte Verbindung in wässriger Lösung vorliegt, nicht geeignet. Dies liegt daran, dass viele Vorläuferverbindungen stark hydrophob und in Wasser schlecht löslich sind. Daher wurden Mineralphasen in Böden sowie Bodenpartikel mit dem Vorläufer beschichtet. Die Beschichtung erfolgte durch Mischen der mineralischen Phase (Siliziumdioxid, Titandioxid in kristalliner Anatas- und Rutilform, Goethit, Bodenpartikel) mit 20 ml einer methanolischen Lösung, die 50 µg der Vorläuferverbindung enthielt, in einem Glasgefäß. Bei der anschließenden Verdampfung des Lösungsmittels unter ständiger Beschallung verbleibt der Vorläufer als Beschichtung auf den Partikeln. Die getrockneten und beschichteten Partikel wurden mit 100 ml Reinstwasser gemischt und mit 10 mM Terephthalsäure (TPA) als Sonde für photochemisch erzeugte OH-Radikale ($\bullet\text{OH}$) versetzt. Die resultierende Suspension wurde in die Kammer für künstliches Sonnenlicht gestellt und mit einem batteriebetriebenen Magnetrührer ständig gerührt. Das aufgrund der hohen Temperaturen (bis zu 29 °C) in der Kammer verdunstete Wasser wurde gravimetrisch bestimmt und vor jeder Probenahme nachgefüllt. Nach Entnahme der letzten Probe wurden die Glasgefäße mit den Suspensionen über Nacht in einem Ofen bei 70 °C vollständig getrocknet. Die getrockneten Partikel wurden dann mit 100 ml einer Methanol-Wasser-Mischung (90:10, v:v) extrahiert, indem sie für 60 Minuten in ein Ultraschallbad gestellt wurden. Die Gefäße wurden mit Aluminiumfolie verschlossen, um die Verdunstung des Lösungsmittels zu verhindern, ein eventueller Verlust wurde gravimetrisch ermittelt. Danach wurde der Suspension eine weitere Probe entnommen, um die Restkonzentration der Vorläuferverbindung zu bestimmen. Die Proben wurden bei maximaler Drehzahl zentrifugiert (13.000 rpm für PP-Röhrchen, 8.300 rpm für Glasfläschchen, jeweils 15 Minuten).

In Vorversuchen mit einer Aufdotierung der Mineralphase mit 6:2/6:2 diPAP ohne Bestrahlung wurde eine Extraktionsausbeute von 89 % bei TiO₂, 86 % bei Goethit und 77 % bei Bodenpartikeln bestimmt. Die Abnahme der Konzentration der Vorläuferverbindungen konnte über den Versuchsverlauf nicht direkt verfolgt werden, da keine Beprobung der suspendierten Partikel im laufenden Experiment möglich war. Deshalb wurde die Massenbilanz nur durch Extraktion der gesamten Partikelmenge am Ende eines jeden Experiments aufgestellt.

8.1 Titandioxid

Experimente mit Titandioxid wurden mit der Kristallform Anatas durchgeführt. Anatas reagiert mit Wasser unter Bestrahlung zu reaktiven Sauerstoffspezies (ROS), wobei Anatas die deutlich reaktivere Form der beiden möglichen Kristallformen Rutil und Anatas darstellt (Mazellier und Sulzberger, 2001). Dieses Verhalten konnte bestätigt werden. In den Versuchen wurde ein vollständiger Abbau von 6:2 diPAP in Reinstwasser nach einer Stunde Bestrahlung gefunden. Der Abbau verlief hauptsächlich über das Zwischenprodukt 6:2 Fluortelomersäure

(6:2 FTCA), welches nach einer Stunde Bestrahlung quantitativ aus dem diPAP gebildet wurde und nach drei Stunden bereits wieder weiter abgebaut war (Abbildung 35). Als weiteres Zwischenprodukt tritt 6:2 FTUCA mit geringer Intensität (kleiner 5 %) auf, das formal durch HF-Verlust aus 6:2 FTCA gebildet werden kann. Als Endprodukte wurden perfluorierte Säuren mit Kettenlängen zwischen C5 und C7 nachgewiesen. Im Hauptprodukt PFHpA mit einem Anteil von 47 % wurde die Perfluoralkylkette des 6:2 diPAP erhalten. Die ebenfalls auftretenden Produkte PFHxA (15 %) und PFPeA (14 %) wiesen eine Perfluoralkylkette auf, die um eine bzw. zwei Einheiten verkürzt war. Dies kann durch Abbau über die entsprechenden ungesättigten Fluortelomersäuren erklärt werden (z. B. Abbau von 6:2 FTUCA zu PFHxA). Die Bilanz konnte nach einer Bestrahlungszeit von sechs Stunden unter Berücksichtigung der vier Perfluorcarbonsäuren mit 82 % nahezu geschlossen werden. Zwischen einer und vier Stunden Bestrahlungszeit wurde jedoch eine größere Bilanzlücke festgestellt, welche auf das Auftreten weiterer, bisher nicht identifizierter Intermediate hinweist.

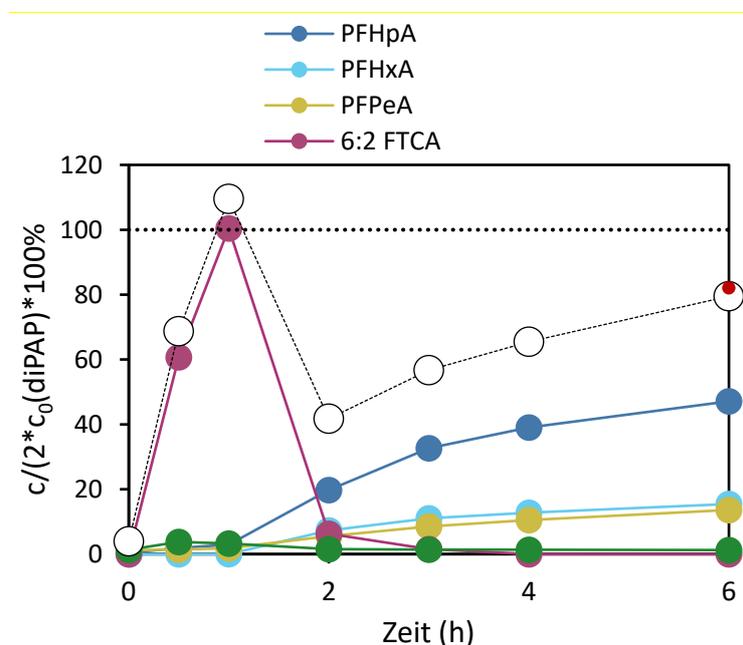


Abbildung 35: Transformationsprodukte bei photochemischer Oxidation mit Titandioxid (20 mg Anatas, pH 6, 61,5 nmol 6:2 diPAP); die gestrichelte Linie stellt die maximale Menge an Transformationsprodukten dar; der rote Punkt ist die Summe aus den detektierten Transformationsprodukten und dem doppelten Anteil von diPAP.

8.2 Goethit

Bei den Experimenten mit Goethit (FeOOH, Bayferrox 920 Z, Lanxess) wurde zunächst nach einer Bestrahlungszeit von 24 Stunden kein Abbau von 6:2/6:2 diPAP nachgewiesen. Allerdings wurde auch kein Umsatz für die TPA-Sonde festgestellt, was auf das Fehlen von reaktiven Sauerstoffspezies (ROS) hindeutet. Zur Bildung von ROS über Photo-Fenton-Prozesse (Mazellier und Sulzberger, 2001) wurde daher in weiteren Experimenten Natriumoxalat zugegeben. Durch diese Maßnahme konnte ein Umsatz sowohl für 6:2 diPAP als auch die TPA-Sonde beobachtet werden. Im Vergleich zu den Ergebnissen des photokatalytischen Abbaus mit TiO₂ verläuft die Reaktion jedoch sehr viel langsamer und der Umsatz ist selbst nach 24

Stunden unvollständig (Abbildung 36). Als Reaktionsprodukte wurden PFCA sowie 6:2 FTCA und 6:2 FTUCA gefunden. Ähnlich zum Abbau mit TiO_2 ist 6:2 FTCA das Haupt-Zwischenprodukt, das sehr langsam zu weiteren Zwischen- und Endprodukten umgesetzt wird.

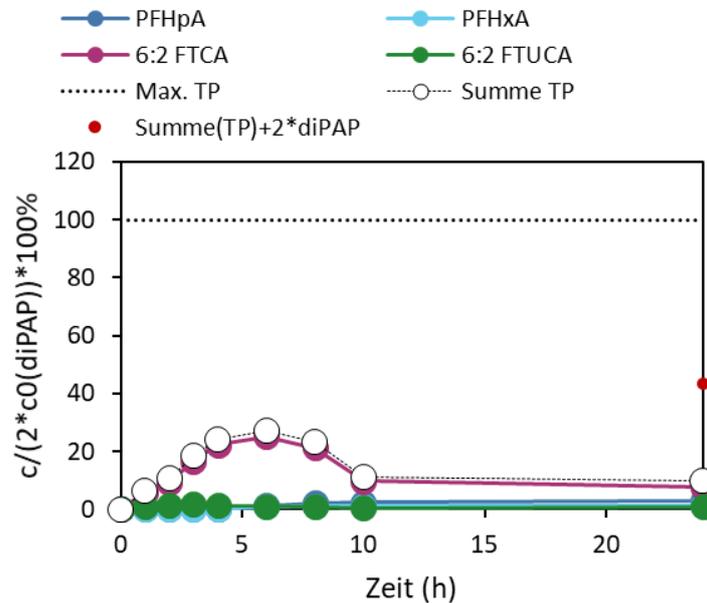


Abbildung 36: Transformationsprodukte bei photochemischer Oxidation mit Goethit (20 mg Goethit, pH 4, 500 μM Natriumoxalat, 57 nmol 6:2 diPAP); die gestrichelte Linie stellt die maximale Menge an Transformationsprodukten dar; der rote Punkt ist die Summe aus den detektierten Transformationsprodukten und dem doppelten Anteil von diPAP.

8.3 Bodenpartikel

Für die Experimente mit Bodenpartikeln wurde Boden von drei unterschiedlichen Standorten eingesetzt, von denen zwei eine PFAS-Kontamination aufweisen. Ein Standort war aus der Region Rastatt/Baden-Baden und ein Standort aus der Region Mannheim. Ein dritter Boden stammte von einer kontrollierten Versuchsfläche des LTZ und ist nachweislich unbelastet.

In Versuchen mit dem unbelasteten Boden wurde dieser jeweils mit den Präkursoren 6:2 diPAP, 6:2 FTMAP, diSAmPAP sowie EtFOSAA dotiert. Dann wurden jeweils 460 mg des Bodens in 23 ml wässriger Suspension über 48 Stunden mit einer 500 W Lampe bestrahlt. Alle Versuche wurden zusätzlich als Dunkelkontrolle ohne Bestrahlung, durchgeführt. Die Konzentration der Vorläuferverbindungen lag bei Versuchsbeginn bei jeweils 100 $\mu\text{g/l}$. Für alle vier Präkursoren konnte ein Abbau beobachtet werden, der sich signifikant von den Dunkelkontrollen unterschied.

In den Versuchen mit 6:2 diPAP wurden rund 1 % der eingesetzten Verbindung in 6:2 FTCA sowie rund 0,1 % in 6:2 FTUCA transformiert (Abbildung 37). In den Dunkelkontrollen konnte kein Konzentrationsanstieg beobachtet werden. Sowohl in der bestrahlten Probe als auch in der Dunkelkontrolle konnte nach dem Versuch die Massenbilanz zu etwa 66 % geschlossen werden, wobei der Großteil auf nicht umgesetztes 6:2 diPAP entfällt. Daraus kann geschlossen werden, dass ein photochemischer Umsatz von 6:2 diPAP auf Bodenpartikeln stattfinden kann, dass dieser allerdings sehr langsam ist.

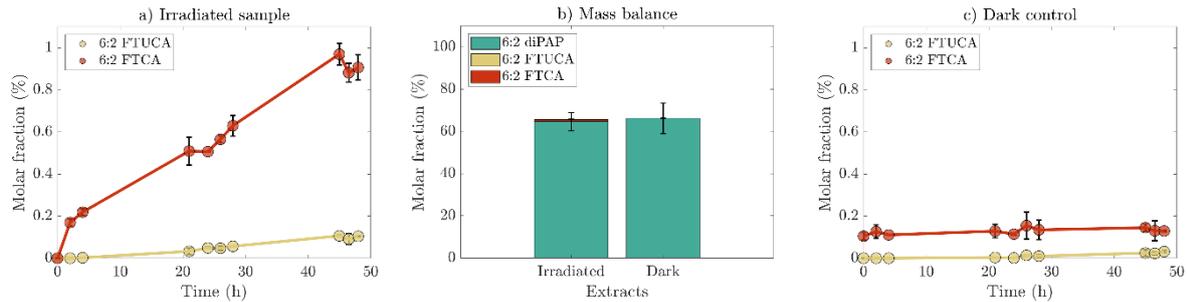


Abbildung 37: Konzentration von Abbauprodukten bei a) der Bestrahlung von 6:2 diPAP auf Bodenpartikeln (Fehlerbalken: 1s, n=3), c) der Dunkelkontrolle (Fehlerbalken: 1s, n=3) und b) Massenbilanz nach 48 Stunden photochemischer Oxidation für Hell- und Dunkelprobe.

Für 6:2 FTMAP konnte ein deutlich höherer Umsatz als für 6:2 diPAP erzielt werden (Abbildung 38). Nach einer Bestrahlungsdauer von 48 Stunden wurden rund 11 % in 6:2 FTSA sowie etwa 1 % in PFHxA umgesetzt. Damit ist der Umsatz in detektierbare Abbauprodukte in etwa 10-fach schneller als bei 6:2 diPAP. In der bestrahlten Probe konnte nach Versuchsende kein 6:2 FTMAP extrahiert werden. Hierbei muss allerdings berücksichtigt werden, dass auch in der Dunkelkontrolle nur etwa 37 % des ursprünglich eingesetzten 6:2 FTMAPs extrahiert werden konnten. Da in der Dunkelkontrolle keinerlei Transformationsprodukte nachgewiesen werden konnten, ist anzumerken, dass die schwere Ionisierbarkeit und die daraus resultierende geringe Nachweisempfindlichkeit für 6:2 FTMAP (10 µg/l) zu größeren Messunsicherheiten führen können.

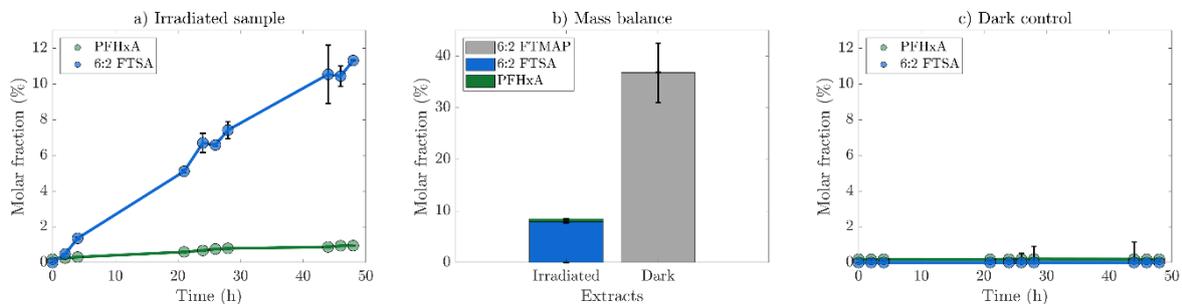


Abbildung 38: Konzentration von Abbauprodukten bei a) der Bestrahlung von 6:2 FTMAP auf Bodenpartikeln (Fehlerbalken: 1s, n=3), c) der Dunkelkontrolle (Fehlerbalken: 1s, n=3) und b) Massenbilanz nach 48 Stunden photochemischer Oxidation für Hell- und Dunkelprobe.

Für EtFOSAA konnte nach einer Bestrahlungsdauer von 48 Stunden eine Transformation in 25 % PFOA und 6 % PFHpA ermittelt werden (Abbildung 39). EtFOSAA wurde damit etwa 30-mal so schnell umgesetzt wie 6:2 diPAP. Ebenso konnte rund 1 % nicht umgesetztes EtFOSAA nach Versuchsende gemessen werden. Eine Bildung von FOSA und PFSA wurde nicht nachgewiesen.

Da in der Dunkelkontrolle EtFOSAA nach Versuchsende nahezu quantitativ wiedergefunden wurde, legen die Ergebnisse für die bestrahlte Probe nahe, dass der verbleibende Anteil der Massenbilanz (68 %) aus weiteren unbekanntem Transformationsprodukten besteht. Während

in biologischen Abbauprodukten der Abbau von EtFOSAA überwiegend PFOS ergibt, scheint dieser Reaktionspfad für den photochemischen Abbau keine Rolle zu spielen (Benskin et al., 2013). Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen des auf Hydroxylradikalen basierenden TOP-Assays, bei dem Sulfonamid-basierte Präkursoren nicht in Sulfonsäuren, sondern in fluorierte Carbonsäuren umgesetzt werden (Janda et al., 2019). Die Ergebnisse legen damit nahe, dass EtFOSAA biologisch zu PFOS abgebaut wird, während radikalbasierte abiotische Reaktionen PFCA als Abbauprodukte ergeben.

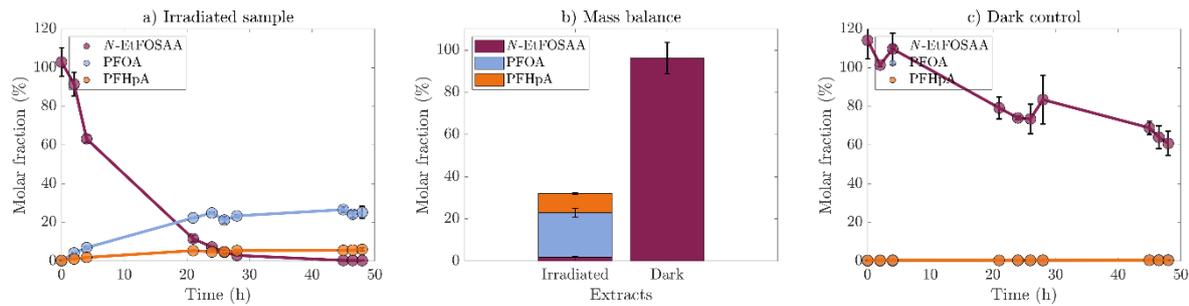


Abbildung 39: Konzentration von Abbauprodukten bei a) der Bestrahlung von EtFOSAA auf Bodenpartikeln (Fehlerbalken: 1s, n=3), c) der Dunkelkontrolle (Fehlerbalken: 1s, n=3) und b) Massenbilanz nach 48 Stunden photochemischer Oxidation für Hell- und Dunkelprobe.

Für diSAmPAP konnte nach 48 Stunden Bestrahlung etwa 6 % Umsatz in PFOA sowie 1 % Umsatz in PFHpA beobachtet werden. Der Umsatz in analysierbare Abbauprodukte ist damit in etwa 7-mal schneller als für 6:2 diPAP. In Kombination mit nicht umgesetztem diSAmPAP konnten sowohl in der bestrahlten Probe als auch in der Dunkelkontrolle die Massenbilanzen geschlossen werden. Dies deutet im Gegensatz zu EtFOSAA darauf hin, dass keine oder nur geringe Anteile an weiteren unbekanntem Zwischenprodukten aufgetreten sind. Eine Bildung des potentiellen Abbauprodukts EtFOSAA konnte nicht beobachtet werden. Da der Vergleich der Abbaugeschwindigkeiten von EtFOSAA und diSAmPAP zeigt, dass EtFOSAA deutlich schneller umgesetzt wird, ist davon auszugehen, dass die Weiterreaktion von EtFOSAA zu PFOA und PFHpA weitaus schneller verläuft als seine Bildung durch den Abbau von diSAmPAP.

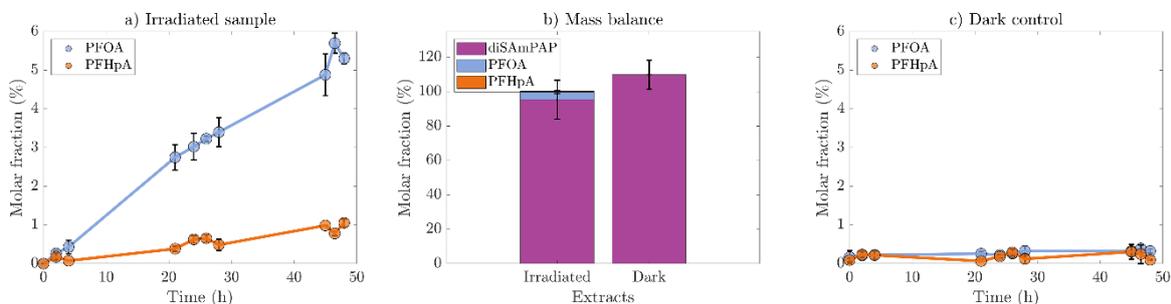


Abbildung 40: Konzentration von Abbauprodukten bei a) der Bestrahlung von diSAmPAP auf Bodenpartikeln (Fehlerbalken: 1s, n=3), c) der Dunkelkontrolle (Fehlerbalken: 1s, n=3) und b) Massenbilanz nach 48 Stunden photochemischer Oxidation für Hell- und Dunkelprobe.

8.4 Untersuchungen mit natürlichen Böden

Da die Ausgangskonzentrationen in den belasteten Böden geringer sind als in den dotierten Versuchen, wurde bei den belasteten Böden eine deutlich längere Bestrahlungsdauer von 144 Stunden gewählt, um Konzentrationsänderungen bei den Transformationsprodukten sicher beurteilen zu können. Abgesehen von der Bestrahlungsdauer war der Versuchsaufbau identisch zu den Dotierungsversuchen.

Boden A aus der Region Rastatt/Baden-Baden weist eine Belastung auf, die unter anderem durch die Vorläufer diPAP, diSAM-PAP und EtFOSAA geprägt ist. So konnten bei der Bestrahlung dieses Bodens eine deutliche Abnahme der Konzentration an EtFOSAA sowie die Bildung von PFHxA, PFHpA sowie PFOA beobachtet werden (Abbildung 41). Die größte Zunahme wurde für PFOA beobachtet. Da aus den Dotierungsversuchen bekannt ist, dass EtFOSAA einen im Verhältnis zu diPAP und diSAM-PAP schnellen Umsatz zeigt, kann davon ausgegangen werden, dass das gebildete PFOA zu einem großen Anteil aus EtFOSAA stammt. Diese Hypothese wird dadurch bestätigt, dass EtFOSAA im Gegensatz zu diPAP sowohl in verzweigter, als auch in linearer Form vorliegt, was anhand chromatographischer Doppelpeaks erkannt werden kann. Während für PFOA zu Beginn des Experiments lediglich ein einzelner Peak auftrat, war nach der Bestrahlung von 144 Stunden auch für PFOA ein Doppelpeak erkennbar, der auf lineare sowie verzweigte Isomere hindeutet.

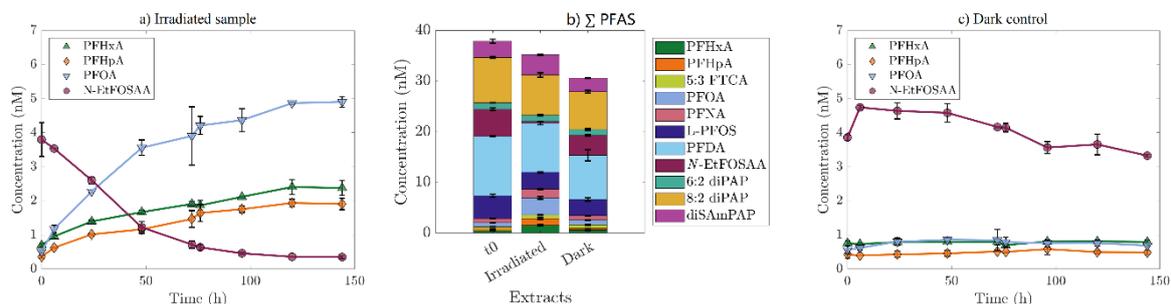


Abbildung 41: Konzentration von Abbauprodukten bei a) der Bestrahlung des Bodens A (Fehlerbalken: 1s, n=2), c) der Dunkelkontrolle (Fehlerbalken: 1s, n=2) und b) Gehalte der methanolischen Extraktion vor der Bestrahlung (t₀), nach der Bestrahlung (Irradiated) sowie der Dunkelprobe (Dark).

Boden B aus der Region Mannheim ist insbesondere mit diPAP und FTMAP belastet, die Belastung mit diSAM-PAP und EtFOSAA fällt deutlich geringer aus als bei Boden A. Bei der Bestrahlung dieses Bodens konnte eine Zunahme der Konzentrationen an PFHpA, PFOA, PFNA, 6:2 FTUCA sowie 6:2 FTS beobachtet werden (Abbildung 42). Als Ursache für die Zunahme der Konzentration an 6:2 FTS und einer möglichen Weiterreaktion zu PFCA liegt hier der photochemische Umsatz von 6:2 FTMAP nahe, die Produktion längererkettiger PFCA kann durch das Auftreten weiterer FTMAP-Homologe erklärt werden. Eine Produktion von PFCA durch die Oxidation von diPAP kann parallel dazu auftreten, wobei der Umsatz hierbei deutlich geringer zu erwarten ist, wie aus den Spikeversuchen erkennbar ist.

Insbesondere für PFOA konnte in Boden B eine niedrigere Bildungsgeschwindigkeit als in Boden A erkannt werden, wobei Boden B bereits eine höhere Ausgangsbelastung mit PFOA

aufwies (vgl. PFOA-Konzentrationen der t_0 -Proben). Die höhere Bildungsgeschwindigkeit in Boden A ist mutmaßlich auf das Vorhandensein von EtFOSAA zurückzuführen, was in den Dotierungsversuchen bei Bestrahlung einen schnellen Umsatz zu PFOA gezeigt hat.

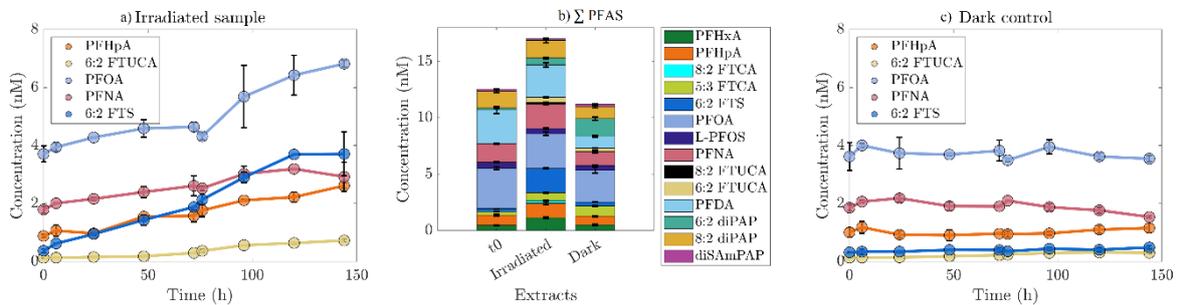


Abbildung 42: Konzentration von Abbauprodukten bei a) der Bestrahlung des Bodens B (Fehlerbalken: 1s, n=2), c) der Dunkelkontrolle (Fehlerbalken: 1s, n=2) und b) Gehalte der methanolischen Extraktion vor der Bestrahlung (t_0), nach der Bestrahlung (Irradiated) sowie der Dunkelprobe (Dark).

8.5 Charakterisierung und Oxidation technischer Produkte

Die technischen Produkte Zonyl RP, Cartafluor und Solvera (siehe Kapitel 2) wurden $1:10^6$ in Methanol verdünnt und mittels hochauflösender Massenspektrometrie auf Vertreter unterschiedlicher Substanzklassen analysiert (siehe Kapitel 10). Während für Solvera und Cartafluor keine Signale erhalten wurden, konnte gezeigt werden, dass Zonyl RP durch eine Verteilung von Homologen aus der Substanzklasse der diPAP charakterisiert ist (Abbildung 43, blaue Balken).

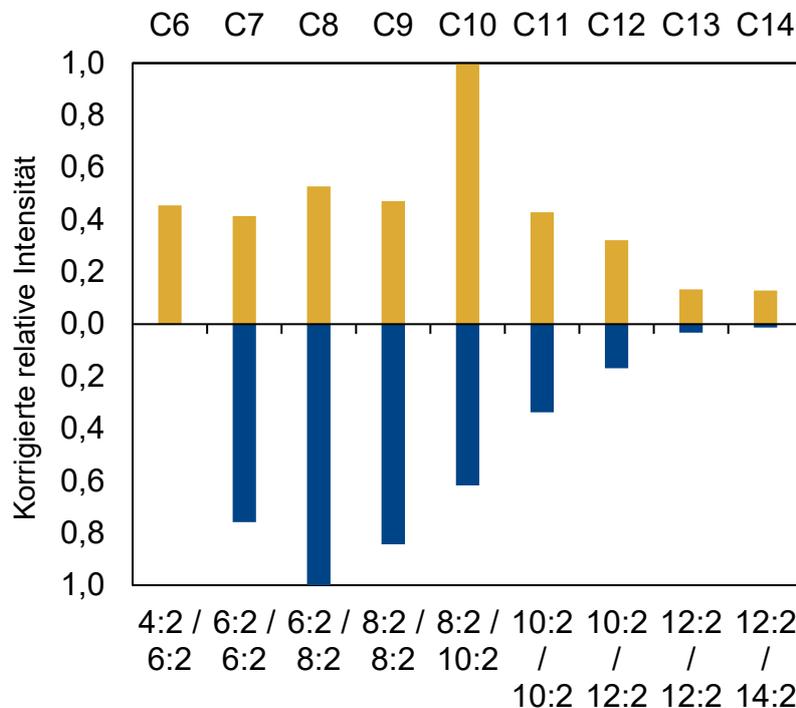


Abbildung 43: Verteilung der diPAP in Zonyl RP (unten) sowie Verteilung von PFCA nach 6-stündiger photochemischer Oxidation auf TiO₂-Partikeln (oben). Die gemessene Intensität wurde auf die entsprechende molare Masse des jeweiligen Analyten korrigiert.

Vertreter weiterer Substanzklassen wurden im Zonyl RP nicht gefunden. Dennoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass neben den diPAP noch andere PFAS vorhanden sind.

Die Methode zur photochemischen Oxidation von Vorläuferverbindungen auf Titanpartikeln wurde auch auf die technischen Produkte Zonyl RP, Cartafluor und Solvera angewandt. Hierzu wurde eine $1:2 \cdot 10^6$ Verdünnung der technischen Produkte in Methanol hergestellt. 20 ml dieser Verdünnung wurden auf 20 mg Titandioxid (Kristallform Anatas) verteilt, im Ultraschallbad abgedampft und mit 100 ml Reinstwasser aufgefüllt. Die daraus resultierende Suspension wurde über 6 Stunden unter stetigem Rühren bestrahlt und stündlich beprobt. Zur Probenahme wurden 100 µl der Suspension entnommen, mit 900 µl Methanol versetzt und geschüttelt. Die Proben wurden mittels HPLC-QTOF-MS nach Zentrifugation des Titandioxids gemessen.

Das PAP-basierte Produkt Zonyl RP zeigte während der Bestrahlungsdauer von 6 Stunden eine kontinuierliche Produktion von PFCA (Abbildung 44). Das Verteilungsmuster an PFCA kann mit den ursprünglich im Produkt nachgewiesenen diPAP in Einklang gebracht werden (Abbildung 43). Geringfügige Abweichungen des Verteilungsmusters können insbesondere durch komplexe Verteilungen der diPAP Homologe erklärt werden, die hier nicht berücksichtigt worden sind. So kann die Masse von beispielsweise 10:2 10:2 diPAP ebenso durch ein 8:2 12:2 Homologes erklärt werden, wodurch nach der Oxidation kürzer- und länger-kettige Transformationsprodukte gebildet werden können. Dieser Effekt könnte auch das Intensitätsmaximum bei C10 in der in Abbildung 43 dargestellten Homologenverteilung der diPAP erklären. Neben den in Abbildung 44 dargestellten PFCA wurden bei dem Screening noch weitere Homologe erfasst, die jedoch eine deutlich geringere Relevanz aufwiesen.

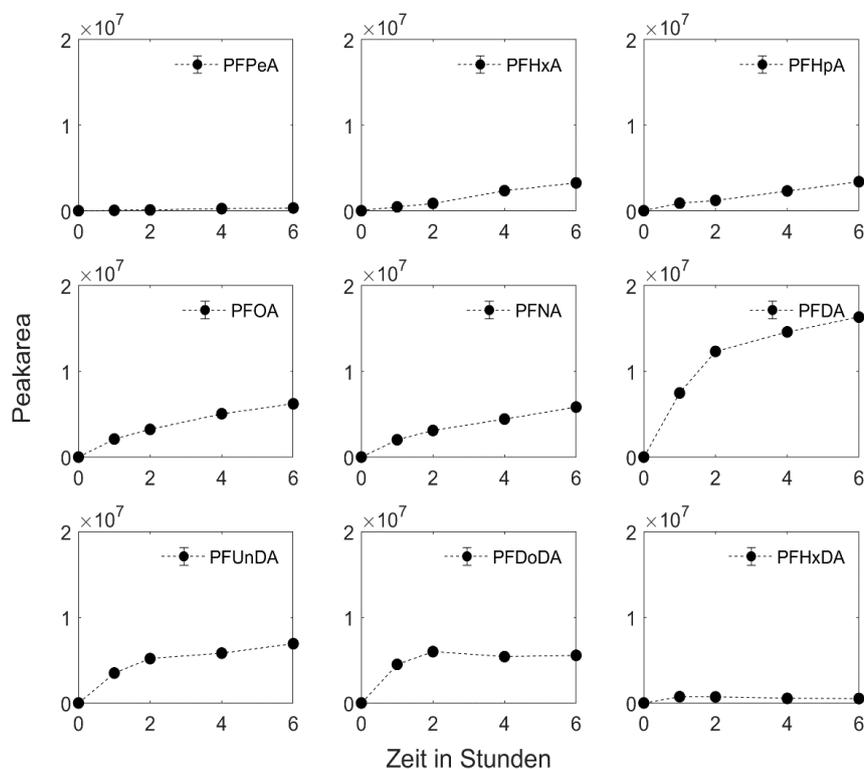


Abbildung 44: Produktion von ausgewählten PFCA (C5-C12 sowie C16) bei der photochemischen Oxidation von Zonyl RP auf TiO₂ (Anatas)

Ebenso zeigte das Acrylat-basierte Cartafluor eine Produktion von PFCA (Abbildung 45). Um die Übersichtlichkeit zu erhöhen, sind in der Abbildung nur ausgewählte PFCA dargestellt, die eine große Bandbreite von C₅ bis C₁₆ abdecken. Die Ergebnisse zeigen, dass Vorläuferverbindungen photokatalytisch unter der Bildung von PFCA umgesetzt werden können.

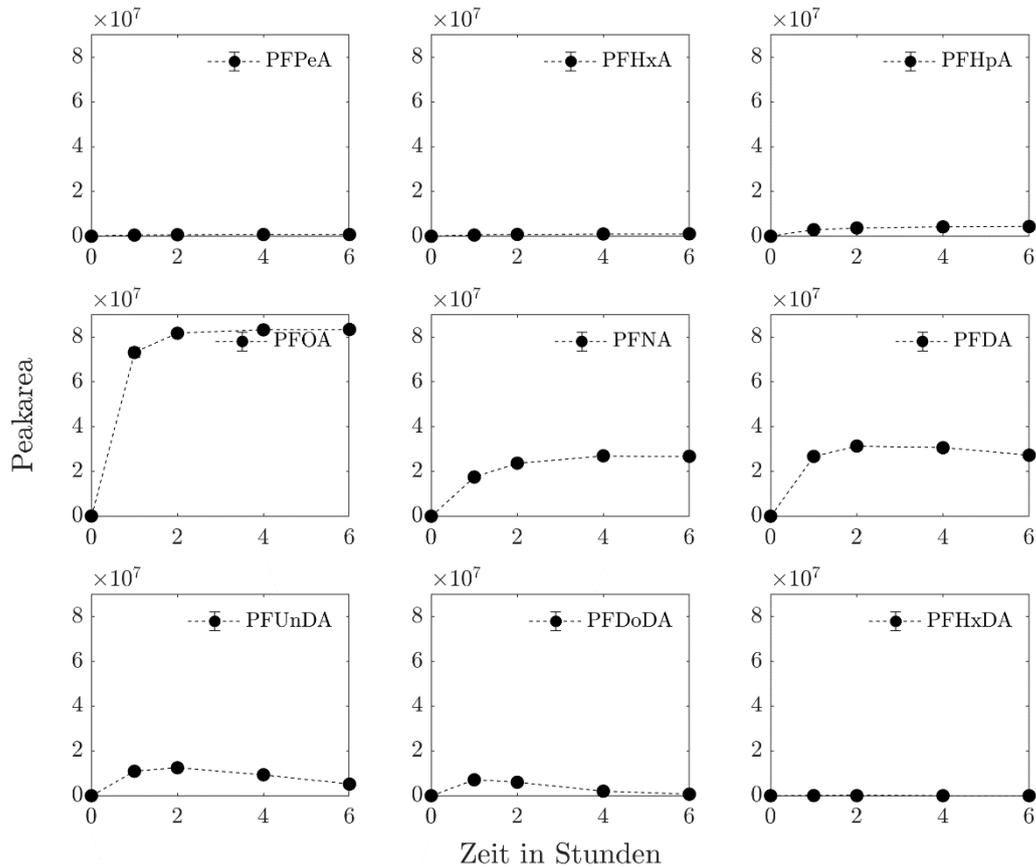


Abbildung 45: Produktion von PFCA (C₅-C₁₂ sowie C₁₆) bei der photochemischen Oxidation von Cartafluor auf TiO₂ (Anatas).

Bei der Oxidation von Solvera konnten weder PFCA noch andere Transformationsprodukte nachgewiesen werden. Dies ist unter anderem auf die mutmaßliche Polyether-Struktur zurückzuführen, für die kein Bildungspotential für PFCA mit Kettenlängen von C₄ und höher besteht.

Ähnlich wie bei den Versuchen zum photochemischen Abbau konnte der zeitliche Verlauf der Konzentration an 6:2 diPAP nicht durch Beprobung der Suspension ermittelt werden. Um Aussagen über den Abbau der Vorläuferverbindungen treffen zu können, wurde daher der Fokus auf die Bildung von Transformationsprodukten gelegt. Die Konzentration an nicht umgesetztem 6:2 diPAP wurde am Ende des Experiments bestimmt, indem das Wasser inklusive des Silikagels in der elektrochemischen Zelle über einen Faltenfilter abgessogen und der Filter anschließend mit Methanol extrahiert wurde. In Versuchen ohne angelegte Spannung konnte hierbei eine Wiederfindung von über 90 % ermittelt werden.

Abbildung 47 zeigt die Bildung von PFCA aus 6:2 diPAP über 18 Stunden bei variierendem Potential (2 V/ 2,5 V/ 3 V, jeweils bei pH 6 in 20 mM Ammoniumformiat).

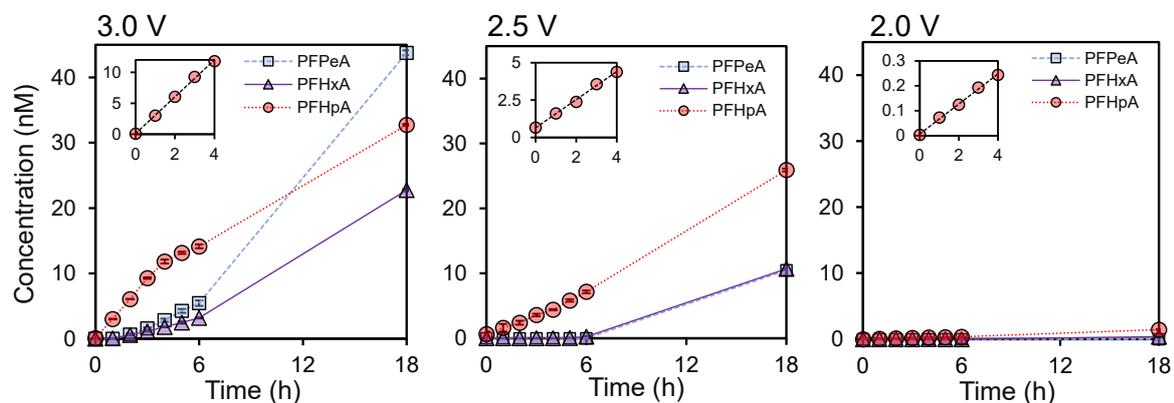


Abbildung 47: Bildung von PFCA (C5-C7) durch elektrochemischen Abbau von 6:2 diPAP.

Es ist klar erkennbar, dass mit zunehmender Spannung mehr PFCA gebildet werden, wobei ein Potential von 2 V nicht ausreichend ist und ein vernachlässigbar geringer Umsatz stattfindet. Auch das Sondenmolekül TPA zeigte bei 2 V innerhalb von 18 Stunden keinerlei Umsatz, was mit einer vernachlässigbaren Bildung von ROS interpretiert werden kann.

Unter Berücksichtigung der Konzentrationen der gebildeten PFCA und des nicht umgesetzten Anteils an 6:2 diPAP nach 18 Stunden konnten die in Abbildung 48 dargestellte Fluormassenbilanzen aufgestellt werden. Es ist erkennbar, dass bei 2,5 V und 3 V bereits ein beachtlicher Anteil an diPAP umgesetzt wurde, jedoch deutliche Bilanzlücken mit 50 % bzw. 60 % auftreten, welche auf das Auftreten bisher nicht berücksichtigter bzw. unbekannter Transformationsprodukte hindeuten. Infrage kommen hier zum einen kaum bzw. nicht mittels HPLC-MS messbare Zwischenprodukte wie beispielsweise Fluortelomeralkohole oder Fluortelomeralehyde und zum anderen nur sehr schwer ionisierbare Zwischenprodukte wie 6:2 monoPAP oder die Bildung von anorganischem Fluorid.

Bei den Experimenten mit 3 V wurde zudem festgestellt, dass PFHpA das dominierende Transformationsprodukt der Reaktion von 6:2 diPAP mit OH-Radikalen ist (auch für 6:2 FTOH und 6:2 monoPAP als Vorläufer) war. Dieses Ergebnis zeigt, dass sich die Länge der perfluorierten Kohlenstoffkette bei dieser ersten Reaktion nicht ändert. Dies hat Vorteile für die Verwendung der Elektrooxidation zur Charakterisierung unbekannter PFAS-Vorläuferstoffe und zur Vorhersage umweltrelevanter Transformationsprodukte aus abiotischen Prozessen.

Kürzerkettige PFCA wurden konstant weniger häufig als PFHpA nachgewiesen, gewannen aber nach langen Oxidationszeiten an Bedeutung. Während PFHxA und PFPeA zusammen mit den Zwischenprodukten 6:2 FTUCA und 6:2 FTCA auch bei der Biotransformation von telomerbasierten Substanzen wie diPAP oder FTOH (6:2 und 8:2) in Tieren und Mikroorganismen nachgewiesen wurden, werden einige wesentliche Unterschiede deutlich. Während des biologischen Abbaus sind die wichtigsten Transformationsprodukte oft geradzahlige PFCA, die typischerweise eine CF₂-Einheit kürzer sind als der Vorläufer (PFHxA im Falle eines 6:2-, PFOA im Falle eines 8:2-Vorläufers). Weitere Metaboliten aus dem biologischen Abbau wie n:3 FTCAs wurden während der elektrochemischen Oxidation nicht nachgewiesen. Bei Reaktionen mit OH-Radikalen bleibt die perfluorierte Kohlenstoffkette jedoch unverändert. PFCA mit ungerader Kettenlänge wurden z. B. im Grundwasser an einem kontaminierten Standort gefunden. Daher könnte die Bildung großer Mengen an PFCA mit ungerader Kettenlänge im Verhältnis zu PFCA mit gerader Kettenlänge aus Fluorotelomer-Vorläufern in der Umwelt ein potenzieller Hinweis auf abiotische Umwandlungsprozesse sein. Diese Hypothese sollte aber weiter untersucht werden.

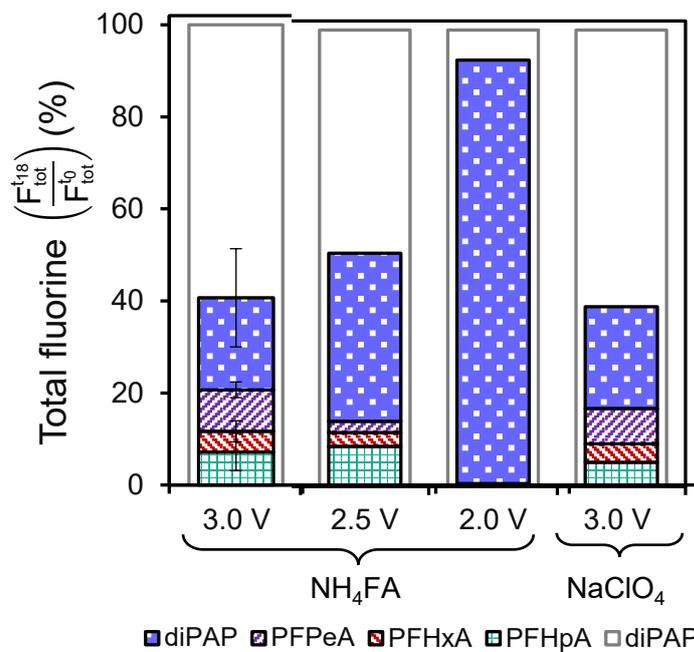


Abbildung 48: Fluormassenbilanzen nach 18 Stunden elektrochemischer Oxidation.

Weiterhin wurden elektrochemische Experimente bei 3 V und unterschiedlichen Startkonzentrationen von 6:2 diPAP durchgeführt (10 µg/l; 30 µg/l; 60 µg/l; 100 µg/l). Hierbei konnten variable initiale Bildungsraten für PFHpA ermittelt werden, wobei Bildungsraten und Startkonzentrationen einen linearen Zusammenhang zeigen (Abbildung 49).

Mithilfe des Sondenmoleküls TPA konnten darüber hinaus die steady-state-Konzentrationen für Hydroxylradikale ($\bullet\text{OH}$) über den Zusammenhang

$$[\bullet\text{OH}]_{\text{ss}} = \frac{m_{\text{bs, TPA}}}{m_{\text{QJ, TPA}}}$$

ermittelt werden, wobei $k_{OH,TPA}$ die aus der Literatur bekannte bimolekulare Geschwindigkeitskonstante für TPA ($4,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, Page et al. 2010) und $k_{obs,TPA}$ die beobachtete Geschwindigkeitskonstante für eine Reaktion von TPA nach pseudo-erster Ordnung in s^{-1} darstellt. Dabei ist eine klare Abhängigkeit der initialen Bildungsrate von PFHpA mit $[\bullet\text{OH}]_{ss}$ erkennbar, wie Versuche bei unterschiedlichen pH-Werten gezeigt haben (Abbildung 50).

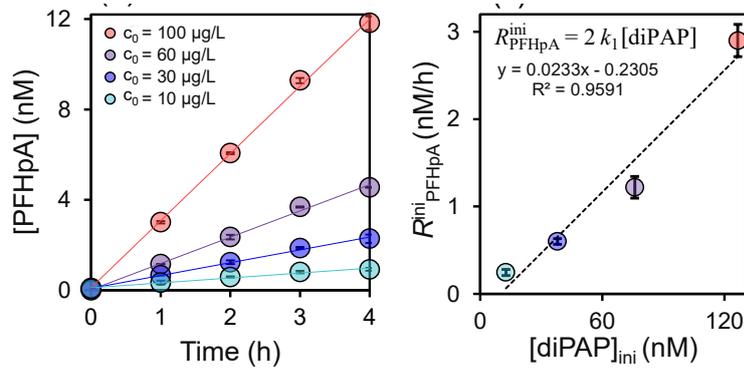


Abbildung 49: Bildung von PFHpA bei unterschiedlichen Startkonzentrationen von 6:2 diPAP (links) und abgeleitete initiale Bildungsraten von PFHpA (rechts).

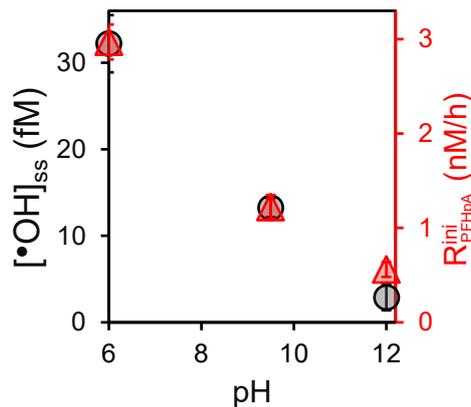


Abbildung 50: Steady-state $\bullet\text{OH}$ -Konzentrationen (schwarze Punkte), berechnet aus dem TPA-Abbau erster Ordnung bei dem jeweiligen pH-Wert (linke y-Achse) im Vergleich zur initialen Bildungsrate von PFHpA (rote Dreiecke, rechte y-Achse).

Über die Bildungsrate der Perfluorheptansäure bei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen von 6:2 kann damit über den Zusammenhang

$$R_{PFHpA}^{ini} = 2 * k_1 [diPAP]$$

die Geschwindigkeitskonstante k_1 für die Bildung von PFHpA und damit den Abbau von 6:2 diPAP von $0,012 \text{ h}^{-1}$ ermittelt werden. Damit kann für die bimolekulare Reaktionskonstante von OH-Radikalen mit 6:2 diPAP ein Wert von $1 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ermittelt werden:

$$m_{OH, diPAP} = \frac{\eta}{[\bullet\text{OH}]_{ss}} = 1 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Für die Bildung von PFHpA aus 6:2 diPAP wurde auch ein kinetisches Modell aufgestellt. Auf Grundlage der zeitlichen Abfolge der quantifizierten Transformationsprodukte wird folgender Reaktionsweg vorgeschlagen (Abbildung 51). 6:2 diPAP wird zu PFHpA oxidiert, die zu weiteren Produkten (Products 2) umgewandelt wird, wie ein separates Experiment mit PFHpA als Ausgangsmaterial gezeigt hat (Abbildung S6 in Zweigle et al., 2021). Da die Produkte 2 nur weniger als 8 % der unbekanntes Fraktion erklären würden (SI-Abschnitt S3 in Zweigle et al., 2021), wurde ein paralleler Transformationsweg postuliert, der weitere unbekannte Produkte liefert (Products 3).

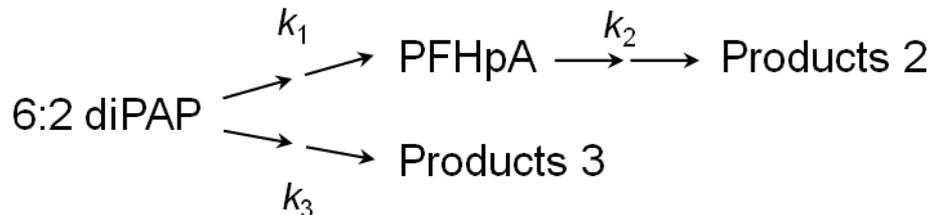


Abbildung 51: Vorgeschlagenes Reaktionsschema für die anodische Oxidation von 6:2 diPAP mit zwei parallelen und aufeinanderfolgenden Reaktionen.

Dieser Ansatz ermöglicht die modellhafte Beschreibung des Abbaus von 6:2 diPAP für alle radikalbasierten Reaktionen bei bekannter steady-state-Konzentration der OH-Radikale. Weitere Forschung ist erforderlich, um die Bedeutung von OH-Radikalen für die Umwandlung anderer PFAS-Vorläuferstoffe in der Umwelt zu bewerten. Im Allgemeinen kann die elektrochemische Oxidation als schnelle Methode verwendet werden, um erste Informationen über das Umwandlungsverhalten von PFAS-Vorläufern im Hinblick auf potenzielle Produkte und deren Kinetik mit OH-Radikalen zu erhalten.

10 Non-Target-Screening zum Nachweis unbekannter PFAS

10.1 Vorgehensweise

Um mittels Non-Target-Screening eine Vielzahl unterschiedlicher Verbindungen nachweisen zu können, muss eine generische Extraktionsmethode angewendet werden. Da sich Methanol in vielen Versuchen als geeignetes Extraktionsmittel für PFAS erwiesen hat, wurde dieses Lösungsmittel für die Extraktion verwendet. Für ein Screening der extrahierten Proben wurden diese mit einem Flüssigchromatographen (1260 und 1290, Agilent Technologies, Waldbronn) gemessen, der mit einem Q-TOF-Gerät (6550, Agilent Technologies, Santa Clara, USA) gekoppelt war.

Alle Proben wurden im Scan-Modus mit einem breiten Fenster des Masse-Ladungs-Verhältnisses (m/z) zwischen 100 und 1700 gemessen. Damit sollte sichergestellt werden, dass auch langkettige PFAS von der Screening-Methode erfasst werden. Die Screening-Methode wurde außerdem sowohl im positiven als auch im negativen Ionisierungsmodus (ESI) durchgeführt. Als mobile Phase wurde eine Mischung aus Wasser und MeOH als Lösungsmittel verwendet (Flasche A: 95/5 H₂O/MeOH (v/v), Flasche B: 95/5 MeOH/H₂O (v/v)). Ammoniumacetat wurde als Pufferzusatz sowohl in der wässrigen als auch in der organischen mobilen Phase verwendet. Nach der Messung der Proben mittels LC-HRMS wurde eine molekulare Feature-Extraktion (MFE) durchgeführt. Dieser Algorithmus dekonvolviert die Daten automatisch und schlägt Verbindungen (sogenannte Features) vor, die in den gemessenen Proben vorhanden sind. Zu den vom MFE-Algorithmus gelieferten Informationen über die Verbindungen gehören deren m/z -Verhältnis, die Peakfläche und die Retentionszeit. Die Identität inklusive der Strukturen der Features bleibt jedoch unbestimmt. Es wurden daher verschiedene Techniken angewandt, um die Identität der von der MFE vorgeschlagenen Verbindungen zu ermitteln.

Um PFAS in den Proben nachzuweisen, wurden zwei Merkmale von PFAS verwendet. Das erste Merkmal ist ihr Vorkommen in sogenannten homologen Reihen. PFAS sind Stoffe mit funktionellen Gruppen und unterschiedlicher Länge der Alkylkette. Beispielsweise besteht die Verbindungsklasse PFCA aus einer funktionellen Carbonsäuregruppe und einer F₃C-(CF₂)_n-Alkylkette. Typischerweise kommen PFAS nicht als Einzelsubstanz vor, sondern mit unterschiedlicher Anzahl der sich wiederholenden Einheit n . Da sich die Massen der einzelnen Verbindungen der Stoffklasse PFCA also alle um 49,9968 Da (die exakte Masse einer CF₂-Einheit) unterscheiden, kann der aus dem MFE-Algorithmus gewonnene Datensatz auf Verbindungen mit Massendifferenzen von 49,9968 Da untersucht werden.

Dieses Verfahren wurde bereits vor Jahrzehnten von Edward Kendrick auf Kohlenwasserstoffe angewandt (Kendrick 1963). Um den Nachweis der homologen Reihen zu erleichtern, schlug Kendrick die Verwendung von "Kendrick-Massen" für Moleküle vor, die von den im Periodensystem verwendeten exakten Massen abgeleitet werden. Diese Kendrick-Massen werden wie folgt berechnet:

$$\text{Kendrick Masse} = \text{gemessene Masse} \cdot \frac{\text{nominale Masse (Wiederholeinheit)}}{\text{exakte Masse (Wiederholeinheit)}}$$

wobei die gemessene Masse die mit HRMS bestimmt akkurate Masse darstellt, normiert mit dem Verhältnis aus der nominalen Masse der Wiederholeinheit (im Fall von CF_2 die gerundete Masse von 50 Da) und der exakten Masse der Wiederholeinheit (im Fall von CF_2 $12,0000 \text{ Da} + 2 \cdot 18,9984 \text{ Da} = 49,9968 \text{ Da}$). In einem zweiten Schritt kann der Kendrick-Massendefekt (KMD) aus den Kendrick-Massen nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$\text{Kendrick Massendefekt} = \text{Kendrick Masse} - \text{nominale Kendrick Masse}$$

wobei die nominale Kendrick Masse die auf die nächste ganze Zahl gerundete berechnete Kendrick Masse ist. Wendet man diese Berechnungen auf alle aus der MFE erhaltenen Features an, werden Verbindungen sichtbar, deren Massen sich nur durch die Masse der sich wiederholenden Einheit unterscheiden: Zum Beispiel haben die vier Homologe Perfluorhexansäure, -heptansäure, -octansäure und -nonansäure alle einen KMD von $-1,96 \cdot 10^{-4}$. Wenn diese Features nun in einem m/z vs. KMD-Diagramm aufgetragen werden, sind alle Verbindungen, die denselben KMD-Wert haben – d. h. Verbindungen, die sich nur durch die Anzahl der Wiederholeinheiten unterscheiden – horizontal ausgerichtet. Dies ist in Abbildung 52 für verschiedene Homologe von PFCA, diPAP, PFSA und FTOH dargestellt.

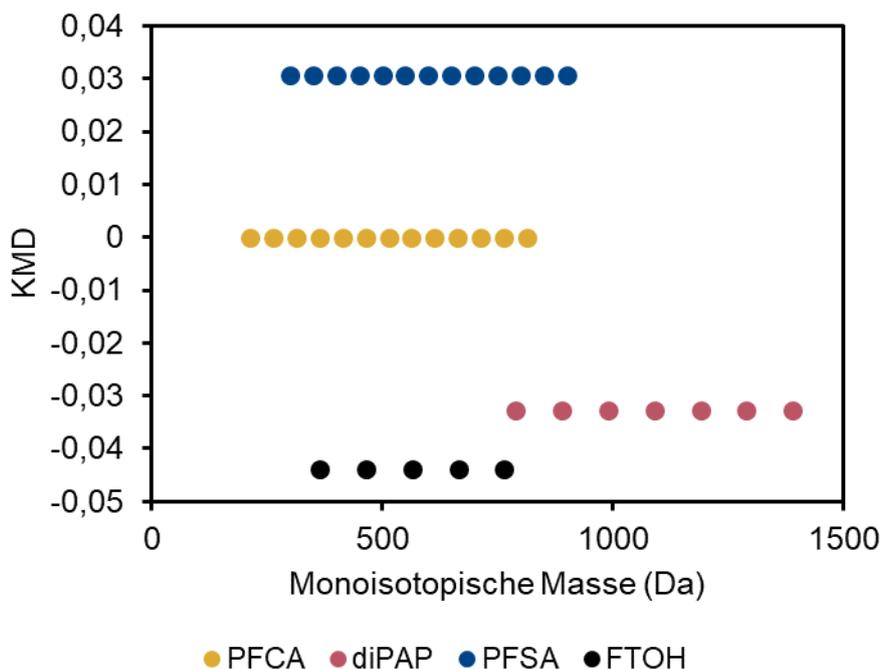


Abbildung 52: Kendrick Massendefekt der vier verschiedenen Verbindungsklassen PFCA (C4 - C16), diPAP (6:2 / 6:2 - 12:2 / 12:2), PFSA (C4 - C16) und FTOH (6:2 - 14:2).

Außerdem erhöht sich mit jeder CF_2 -Einheit, die dem Molekül hinzugefügt wird, die Hydrophobizität. Dies führt dazu, dass die chromatografische Retentionszeit (RT) mit steigendem m/z -Verhältnis zunimmt.

Das zweite charakteristische Merkmal von PFAS ist ihr negativer Massendefekt. Der Massendefekt von Verbindungen ist die Differenz zwischen ihrer exakten Masse und der nominalen Masse. Bei PFAS ergibt sich dieser negative Massendefekt typischerweise aus der hohen Anzahl von Fluoratomen ($18,9984 \text{ Da}$) im Molekül. Ein positiver Massendefekt ist in der Regel

auf Wasserstoffatome zurückzuführen (1,0078 Da). In PFAS sind die Wasserstoffatome weitgehend oder vollständig durch Fluoratome ersetzt. Da Kohlenstoff (12,0000 Da) nicht zum Massendefekt beiträgt, wird der Gesamtmassendefekt weitgehend von den Fluoratomen beeinflusst und ist daher oft negativ (Trier et al., 2011a). Um unerwünschte Features (falsch-positive oder andere Verbindungen als PFAS) auszuschließen, können die Features aus der MFE durch Anwendung eines Massendefektfilters zwischen - 0,25 Da und + 0,1 Da reduziert werden. Dieser Bereich lässt sich durch die überarbeitete OECD-Datenbank für PFAS rechtfertigen, in der 92,8 % aller Einträge in diesem Bereich liegen (Alygizakis, 2019). Überarbeitet bedeutet hier, dass diese Datenbank nur Einträge enthält, die für die Massenspektrometrie relevant sind, d. h. Mischungen von Verbindungen und verschiedene Salze wie Ammonium-, Natrium- oder Kaliumsalze derselben Verbindung wurden aus dieser Datenbank entfernt.

Während die Feature-Liste mit der von Agilent Technologies angebotenen Software (Qualitative Analysis B.07.00, B.08.00 und 10.0) relativ einfach nach negativen Massendefektmerkmalen gefiltert werden kann, ist das Screening auf homologe Reihen einschließlich einer Identifizierung der Verbindungen anspruchsvoller. Um diese Aufgabe zu bewältigen, wurde ein Code "FindSeries" mit Matlab (MathWorks, Natick, USA) programmiert. Dieser Code berechnet automatisch 1) den KMD für alle Features, 2) sortiert alle Features in Clustern nach identischem KMD (einschließlich einer Toleranz, die vom Benutzer definiert werden kann; für diese Arbeit wurden 3 mDa verwendet), und 3) schlägt die Identität der Features vor, indem er ihre gemessene genaue Masse mit exakten Massen aus der überarbeiteten OECD-Datenbank vergleicht.

10.2 Identifizierung unbekannter PFAS

Im Folgenden wird der Ablauf der Datenauswertung für eine kontaminierte Bodenprobe aus dem Raum Mittelbaden (Probe 1) im Detail dargestellt. Die Ergebnisse für weitere Proben werden anschließend mit dem gleichen Arbeitsablauf dargestellt. Zur besseren Lesbarkeit sind in den Ergebnistabellen nur ganzzahlige Massen angegeben. Die entsprechenden genauen Massen sind in den Tabellen S1-S6 in Bugsel und Zwiener (2020) aufgeführt. Die genauen Massenscans ergaben insgesamt 4837 Features in Bodenprobe 1, von denen 1940 negative Massendefekte im Bereich zwischen - 0,25 und + 0,1 Da aufwiesen. Diese Werte charakterisieren typischerweise Verbindungen mit einer hohen Anzahl von Elementen mit negativen Massendefekten, wie Fluor, Chlor, Brom, Sauerstoff, Phosphor oder Schwefel, und mit einer geringen Anzahl von Wasserstoffatomen mit einem positiven Massendefekt. Der Massendefektfilter reduzierte den Datensatz erheblich, auch wenn nicht alle Features mit negativen Massendefekten auf hochfluorierte Verbindungen zurückzuführen sind. Genaue Massendaten wurden mittels Kendrick-Massenanalyse für Verbindungen ausgewertet, die durch homologe Reihen (HS) mit CF_2 -, CF_2O - und $\text{C}_2\text{F}_4\text{O}$ -Wiederholungseinheiten gekennzeichnet sind.

FindSeries ergab das Vorkommen von 329 HS auf der Grundlage von CF_2 -Wiederholeinheiten. Darunter befinden sich allerdings immer noch HS mit nur zwei Verbindungen. Die Reduzierung dieser Liste auf HS mit mindestens drei Einzelverbindungen verdichtete diesen Datensatz auf 133 HS. Die Visualisierung in einem CF_2 -basierten Kendrick-Massendefektdiagramm

ermöglicht einen ersten Überblick über die Daten (Abbildung 53). Verbindungen, die zur gleichen Klasse gehören, sind horizontal ausgerichtet. Als zweites Kriterium wird die mit zunehmender Masse ansteigende Retentionszeit verwendet, um Mitglieder einer echten HS zu identifizieren. Dies wird durch die Farbcodierung der Datenpunkte von dunkel nach weiß für zunehmende Retentionszeiten veranschaulicht.

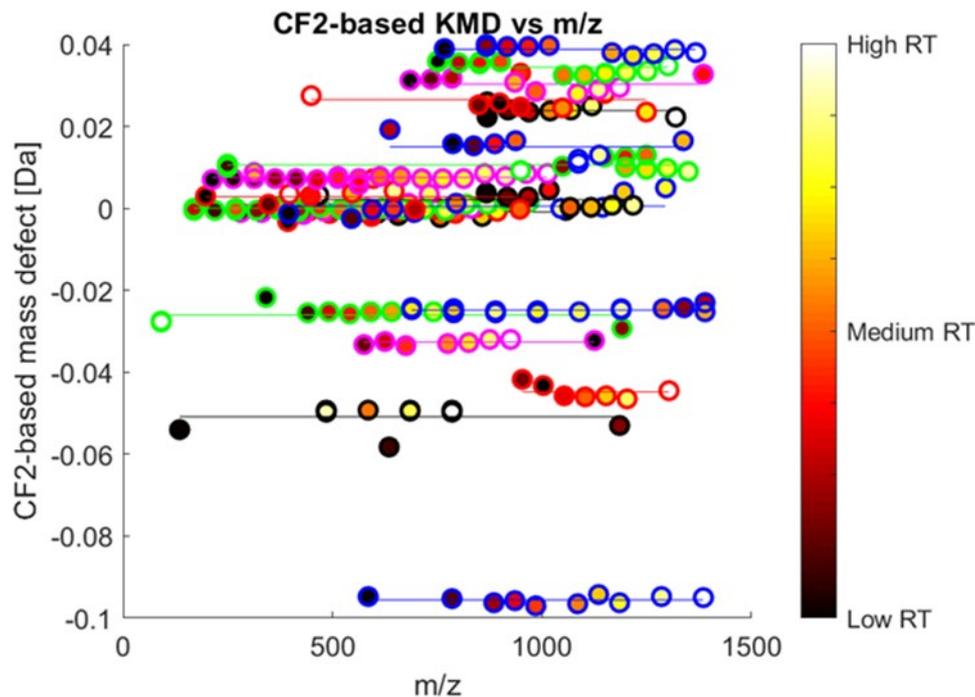


Abbildung 53: Kendrick-Massendefekt für CF₂-Wiederholeinheiten gegen das Masse-Ladungs-Verhältnis.

Schließlich erfüllten 70 HS die Kriterien mit mindestens drei Homologen und systematischen Verschiebungen der Retentionszeit. Diese reduzierte Liste der genauen Massen wurde mit der OECD-Datenbank abgeglichen, um eine erste vorläufige Identifizierung vorzunehmen. Eine der ermittelten HS bestand beispielsweise aus 20 einzelnen Features die meist eine deutliche Retentionszeitverschiebung zeigen (Abbildung 54). Vier Features weichen offensichtlich vom klaren Trend ab (markiert mit eingekreisten Multiplikationszeichen), und ein weiteres Feature mit m/z 413 bei der korrekten RT fehlt (markiert mit leerem Kreis). Das Fehlen eines Signals kann auf das tatsächliche Fehlen der Verbindung, eine niedrige Signalintensität oder einen Fehler im Algorithmus zur Feature-Extraktion (MFE) zurückzuführen sein. Alle Features dieser HS konnten mit mindestens einer Verbindung der OECD PFAS-Datenbank abgeglichen werden. Das niedrigste m/z in der HS, m/z 212.9793, wurde den beiden isomeren PFCA Heptafluorbuttersäure (CAS-Nummer 375-22-4) und Heptafluorisobuttersäure (CAS-Nummer 335-10-4) zugeordnet. Auch alle anderen Homologe dieser HS konnten den PFCA zugeordnet werden. Anschließend wurden die extrahierten Ionenchromatogramme (EIC) der Features manuell mit einer Massengenauigkeit von 10 ppm überprüft. Da der MFE-Algorithmus immer einzelne Features übersehen kann, wurden auch fehlende Mitglieder der HS einbezogen und bestätigt, z. B. das Vorhandensein des fehlenden Features bei m/z 413. Da einige Peaks Schultern oder nicht gut getrennte Peaks aufweisen (m/z 412.9664), hat der MFE-Algorithmus

zwei Peaks registriert, die in Abbildung 54 mit eingekreisten Multiplikationszeichen markiert sind. m/z 412.9664 wurde einmal mit einer recht kurzen Retentionszeit integriert und erklärt daher das fehlende Feature in Abbildung 54. Die Identifizierung von m/z 412.9664 als PFOA konnte durch einen authentischen Standard bestätigt werden. Die anderen PFCA-Homologen der diskutierten HS konnten dementsprechend ebenfalls mit hoher Sicherheit identifiziert werden. Dieses Verfahren wurde für jede der 70 HS wiederholt. Dies führte zur Identifizierung der folgenden Stoffklassen: PFSA, diSAmPAP, FTUCA, diPAP und n:3 PFCA. Die Identifizierung auf der Grundlage von Standards für diese Substanzklassen ist in Bugsel und Zwiener (2020) dargestellt. Weitere identifizierte Verbindungen auf der Grundlage von Übereinstimmungen mit der OECD PFAS-Datenbank mit nur einem Homologen sind ebenfalls in Bugsel und Zwiener (2020) aufgeführt. Außerdem wurden die folgenden Substanzklassen identifiziert: FASA, N-Methylperfluoralkansulfonamid (MeFASA), N-Ethylperfluoralkansulfonamid (EtFASA) und N-Ethylperfluor-1-alkansulfonamidoessigsäure (EtFASAA) (jeweils eine Verbindung). Eine vollständige Zusammenstellung aller Befunde, einschließlich der Identifizierungsebene nach Schymanski et al. (2014), zeigen Tabelle 10 sowie Tabelle 36 bis Tabelle 38 im Anhang.

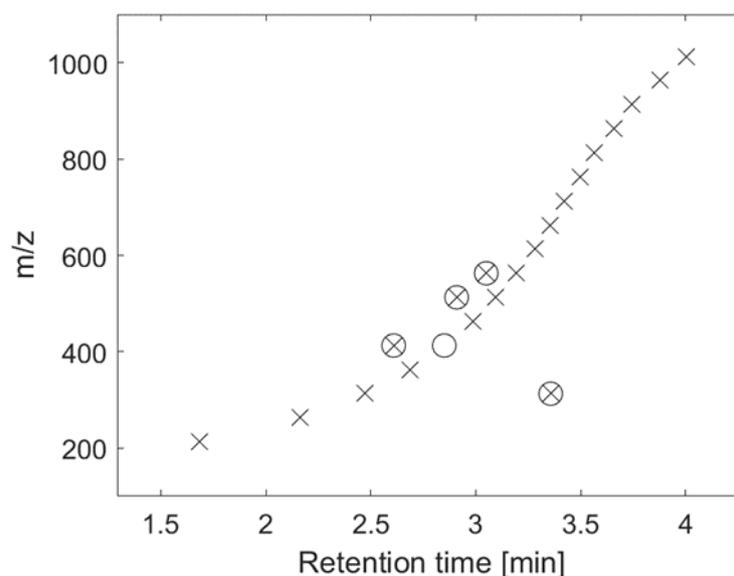


Abbildung 54: Systematische Retentionszeitverschiebung für HS 82 (PFCA). Legende: Multiplikationszeichen, Feature aus FindSeries, das dem RT-Verschiebungstrend folgt; eingekreistes Multiplikationszeichen, Feature aus FindSeries, das dem RT-Verschiebungstrend nicht folgt; leerer Kreis, fehlendes Feature aus FindSeries.

Die Responsefaktoren von 6:2 diPAP und 8:2 diPAP wurden verwendet, um die Konzentrationen der neu identifizierten Homologen abzuschätzen. Für Probe 1 wurden die Konzentrationen dieser beiden Homologe mittels Einzelstoffanalytik quantifiziert (41 $\mu\text{g}/\text{kg}$ und 160 $\mu\text{g}/\text{kg}$ für 6:2 diPAP bzw. 8:2 diPAP). Ausgehend von der Annahme, dass alle Homologe den gleichen Response-Faktor haben, wurde in Bodenprobe 1 eine Gesamtmenge von mehr als 600 $\mu\text{g}/\text{kg}$ diPAP geschätzt (Abbildung 55). Mit diesem halbquantitativen Ansatz konnte der unbekannte Anteil des EOF auf weniger als 20 % reduziert werden. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Substanzklasse der diPAP mit Homologen im Bereich von 4:2 / 6:2 bis 12:2 / 14:2 einer der Hauptkontaminanten in den untersuchten Proben ist.

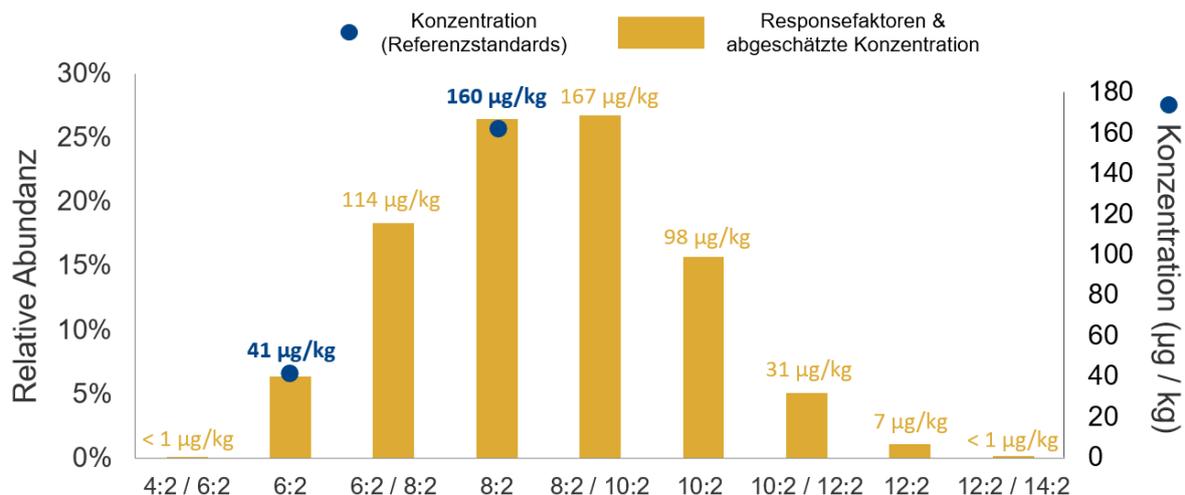


Abbildung 55: Relative Häufigkeiten für verschiedene diPAP-Homologe in einer Bodenprobe. Blaue Punkte zeigen gemessene, gelbe Balken berechnete Konzentrationen für weitere Homologe unter der Annahme, dass für alle Homologe der gleiche Responsefaktor gilt.

Ein direkter Vergleich der in Abbildung 55 dargestellten Homologenverteilung für die Bodenproben mit dem Muster aus PAP-haltigen Produkten (Abbildung 43) ist mit großen Unsicherheiten verbunden und nur sehr eingeschränkt zulässig. Zum einen finden in der Umwelt Transformationsprozesse ab, die zu einer Veränderung des Verteilungsmusters führen. Daneben können unterschiedliche Chargen des untersuchten PAP-haltigen Produkts oder sogar unterschiedlichen PAP-haltige Produkte zum Einsatz gekommen sein, was ebenfalls zu einer Veränderung des Homologenmusters führt.

In Tabelle 10 (Probe 1) sowie in Tabelle 36 bis Tabelle 38 (Probe 2 bis Probe 4) im Anhang sind die Ergebnisse für die vier untersuchten Bodenproben zusammengestellt. Manuell ermittelte Verbindungsklassen sind in den Tabellen jeweils mit einem M gekennzeichnet. Die genauen Massen aller Homologen sind in Bugsel und Zwiener (2020) zu finden.

Tabelle 10: Identifizierte PFAS-Klassen und ihre Anzahl von Homologen in Probe 1.

HS Nr.	Identifiziert als	Anzahl an Homologen	Massenbereich	Identifizierungslevel
252	diPAP	8	689 - 1389	Level 2a (1x Level 1*)
M1	triPAP	>4	N/A	Level 3 (1x Level 1*)
40	FTUCA	5	557 - 957	Level 2b
265	n:3 PFCA	5	441 - 841	Level 2a (1x Level 1*)
82	PFCA	16	263 - 1013	Level 2a (1x Level 1*)
17	diSAmPAP	3	1103 - 1263	Level 2a (1x Level 1*)
M2	EtFASAA	1	584	Level 1
M3	MeFASA	1	512	Level 3
M4	EtFASA	1	526	Level 3
M5	FASA	1	498	Level 1
321	PFSA	5	399 - 599	Level 2a (1x Level 1*)

Zusätzlich zu den identifizierten PFAS enthalten die Daten noch Informationen zu vielen nicht identifizierten PFAS, die in HS mit CF_2 -, CF_2O - und $\text{C}_2\text{F}_4\text{O}$ -Wiederholeinheiten vorkommen. FindSeries hat 50 HS auf der Basis von CF_2 -Wiederholeinheiten, 23 HS auf der Basis von CF_2O -Einheiten und 13 HS auf der Basis von $\text{C}_2\text{F}_4\text{O}$ -Einheiten vorgeschlagen, jeweils mit einer Mindestanzahl von fünf Einzelverbindungen (Daten verfügbar in Bugsel und Zwiener, 2020). Während es sich bei einigen von ihnen um falsch positive Ergebnisse handeln könnte, z. B. aufgrund von Fragmentierungen in der Quelle oder einer Adduktbildung, ist auch das Vorhandensein korrekt positiver Ergebnisse wahrscheinlich, die in der PFAS-Datenbank der OECD nicht vorhanden sind und Abbauprodukte der ursprünglichen PFAS-Produkte sein können.

10.3 Identifizierung von FTMAP-Homologen

Durch die Messung homologer Reihen mit hochauflösender Massenspektrometrie und systematischer Retentionszeitverschiebung nach chromatographischer Trennung konnten in einer Bodenprobe, die nicht aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden stammt, Fluortelomer-Mercapto-Alkylphosphate (FTMAP) identifiziert werden (Abbildung 56). FTMAP – gelegentlich als S-diPAP bezeichnet – wurden bzw. werden zur Imprägnierung von Papier- und Kartonagen verwendet (Trier et al., 2011b).

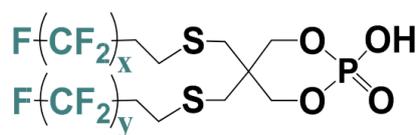


Abbildung 56: Strukturformel von x:2/y:2 FTMAP, wobei x und y gerade Werte annehmen.

Da für die Substanzklasse keine Referenzstandards verfügbar waren, wurde ein Standard von 6:2/6:2 FTMAP in Kooperation mit der Organischen Chemie der Universität Tübingen nach der Methode von Lee und Mabury (2011) synthetisiert und mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert. Durch die Synthese der Referenzsubstanz konnte das Auftreten von 6:2/6:2 FTMAP in den Bodenproben eindeutig bestätigt werden (Abbildung 57). In Kooperation mit Emma Schymanski (Universität Luxembourg) wurden die Ergebnisse auch auf der Plattform PubChem zur Verfügung gestellt (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/156620404>).

Weitere FTMAP-Homologe wurden analog über akkurate Massen und Retentionszeiten nachgewiesen (Abbildung 58). Mit den FTMAP sowie deren Abbauprodukten könnte in den belasteten Proben ein signifikanter Teil der bislang unbekanntem fluorhaltigen Substanzen erklärt werden.

Die Substanzklasse der FTMAP rückte in den Fokus, da sie a) homologe Reihen mit systematischer Retentionszeitverschiebung aufweist, b) übereinstimmende Isotopenmuster des $M+2$ Isotops zeigt, das durch den Schwefel erklärbar ist, sowie c) das Auftreten der FTSA erklären kann, die möglicherweise als Abbauprodukt von FTMAP auftreten.

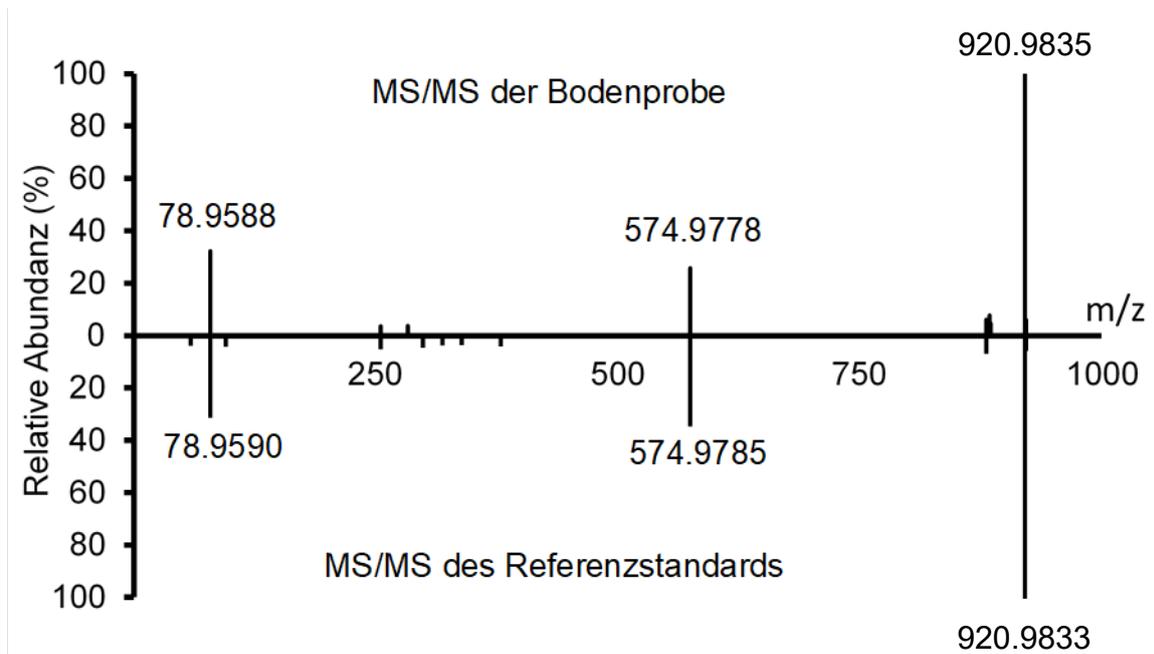


Abbildung 57: MS/MS-Spektrum einer Substanz mit m/z 920.9793 (m/z von 6:2 / 6:2 FTMAP) mit einer Kollisionsenergie von 40 eV im methanolischen Extrakt der Bodenprobe (oben) und einem synthetisierten Standard (unten).

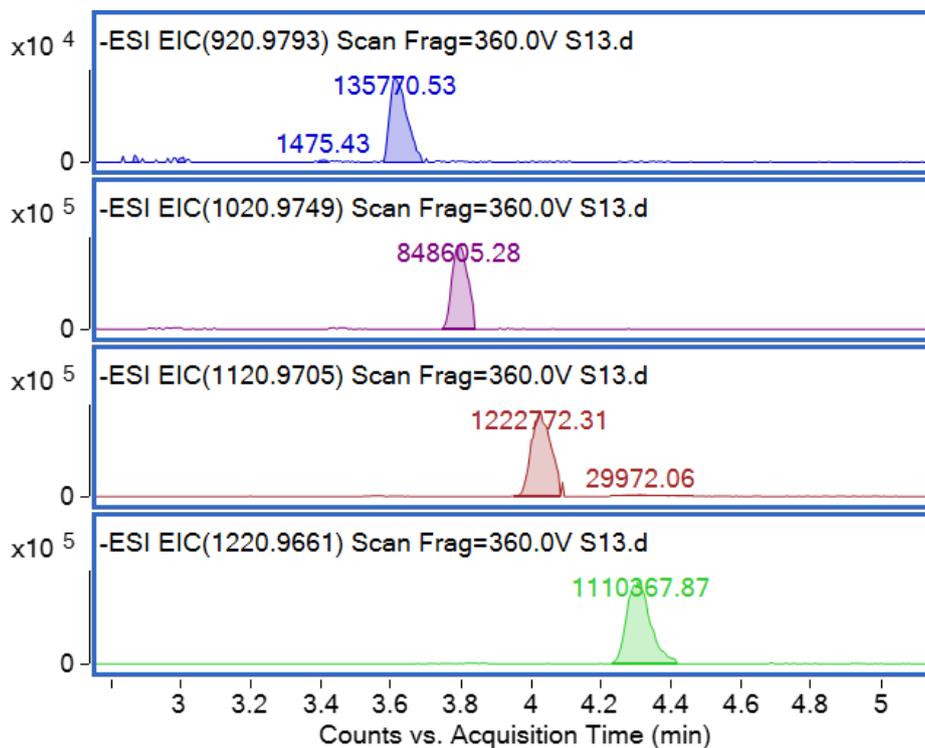


Abbildung 58: Systematische Retentionszeitverschiebung der FTMAP-Homologen (von oben nach unten: 6:2 / 6:2, 6:2 / 8:2, 8:2 / 8:2 und 8:2 / 10:2).

10.4 Papier als mögliche Kontaminationsquelle

Die etablierte Methode zur Non-Target Analytik wurde auf Bodenproben aus den Regionen Rastatt/Baden-Baden und Mannheim sowie imprägnierte Papierproben aus dem Zeitraum der

Entstehung der Kontamination angewendet. Untersucht wurden Bodenproben von verschiedenen Standorten aus drei Probenahmetiefen (0-30 cm/30-60 cm/60-90 cm). Alle Proben wurden mit reinem Methanol extrahiert und mittels LC-HRMS gemessen.

Die Untersuchung der Bodenproben aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden zeigt, dass die Kontamination durch diPAP vornehmlich im Pflughorizont vorhanden ist. Mit Ausnahme einer der untersuchten Proben konnten diPAP ausschließlich in der oberen Bodenschicht nachgewiesen werden (Abbildung 59). Dies spricht für eine hohe Immobilität der Vorläuferverbindungen, die in den oberen Bodenschichten verbleiben und nicht mit dem Sickerwasser in tiefere Bodenschichten oder das Grundwasser gelangen. Als weitere Vorläuferverbindungen konnten in Bodenproben aus verschiedenen Gebieten diSAM-PAP sowie FTMAP-Homologe ermittelt werden.

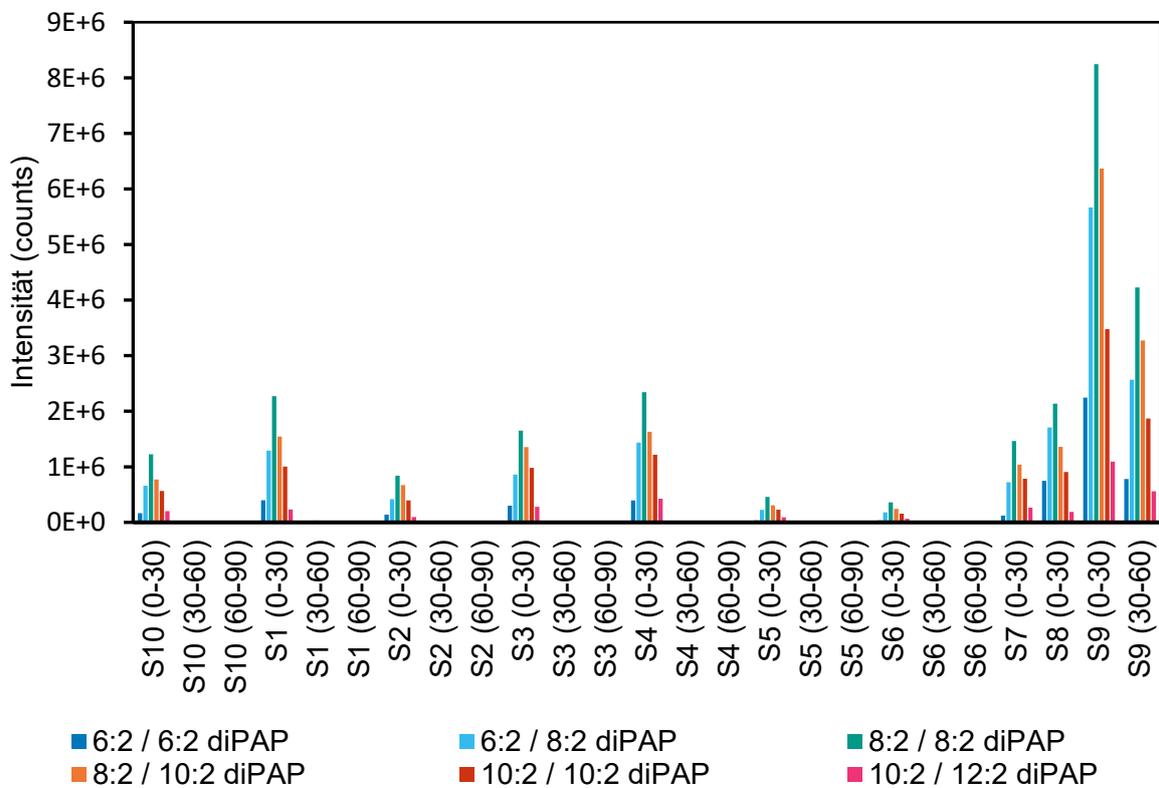


Abbildung 59: Intensitäten verschiedener diPAP-Homologe in Böden aus dem Raum Rastatt/ Baden-Baden.

Durch die Anwesenheit der Vorläuferverbindungen in den obersten Bodenschichten konnten Substanzmuster, also Verteilungen von Homologen innerhalb einer Substanzklasse, für einen Vergleich der Bodenkontamination mit den imprägnierten Papieren herangezogen werden. Das Verteilungsmuster kann damit als eine Art Fingerabdruck angesehen werden. Das Muster ist unabhängig von der Konzentration und kann über viele Proben hinweg verglichen werden.

Das Verteilungsmuster der Homologen wurde in allen gemessenen Boden- und Papierproben ermittelt und auf das Homolog mit der höchsten Abundanz normiert. Aus den ermittelten Verteilungsmustern wurde weitergehend für verschiedene Substanzklassen für jede Probe eine

gemittelte Kettenlänge C_{avg} über die Peakfläche A_i sowie die Anzahl der fluorierten Kohlenstoffatome n_i berechnet.

$$C_{avg} = \sum_{i=1}^k \left(\frac{A_i}{\sum A_i} * n_i \right)$$

Da sowohl die beiden Substanzklassen von Vorläuferverbindungen diPAP und FTMAP als auch deren mutmaßliche Zwischen- bzw. Endabbauprodukte FTSA (nur bei FTMAP) sowie PFCA (FTMAP und diPAP) in den Boden- und Papierproben als homologe Reihe gefunden wurden, kann für diese vier Substanzklassen anhand der Gleichung eine mittlere Kettenlänge berechnet werden. Abbildung 60 zeigt das Ergebnis als Boxplot-Darstellung. diSAmPAP und seine Abbauprodukte wurden ebenfalls nachgewiesen, allerdings wurde hier ausschließlich das C₈/C₈ Homolog gefunden, so dass eine entsprechende Auswertung hier nicht möglich ist.

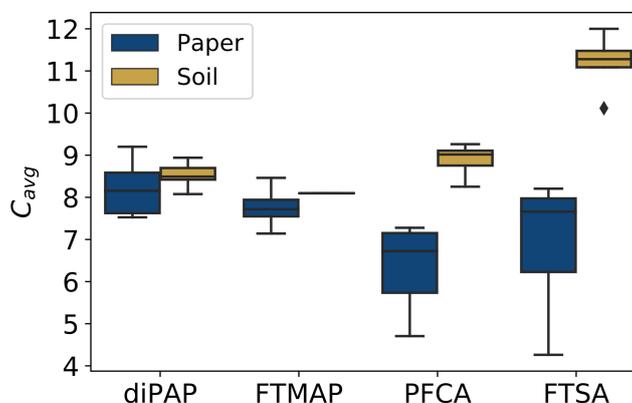


Abbildung 60: Gemittelten Anzahl fluorierter Kohlenstoffatome in allen untersuchten Boden- und Papierproben (Bugsel et al., 2020).

Die Auftrennung in Papier- und Bodenproben zeigt, dass die mittlere Kettenlänge der fluorierten Kohlenstoffatome C_{avg} bei den beiden Präkursorenklassen diPAP sowie FTMAP in einem vergleichbaren Bereich (etwa 7-9 fluorierte Kohlenstoffatome) liegt. Im Gegensatz dazu ist bei den Transformationsprodukten PFCA sowie FTSA ein deutlicher Unterschied erkennbar: In beiden Fällen ist die mittlere Kettenlänge in den Bodenproben deutlich höher als in den Papierproben. Erklären lässt sich dieser Befund durch ein unterschiedliches Sorptionsverhalten. Während Vorläuferverbindungen durch ihre Struktur mit zwei polyfluorierten Kohlenstoffketten als immobil betrachtet werden können (dies wird auch durch ihre Abwesenheit in tieferen Bodenschichten bestätigt), ist das Sorptionsverhalten bei einkettigen Abbauprodukten stark von der Kettenlänge abhängig. In der Literatur wird für PFCA und PFSA eine stärkere Sorption mit zunehmender Kettenlänge angegeben (Vierke et al., 2014). Dies führt zu einer Anreicherung der langkettigen Transformationsprodukte in den oberen Bodenschichten und zu einer Auswaschung kurzketziger Transformationsprodukte in Richtung Grundwasser.

Die gute Übereinstimmung der mittleren Kettenlänge zwischen Boden- und Papierproben bei den Vorläuferverbindungen kann so gedeutet werden, dass das Verteilungsmuster in den Bodenproben ähnlich zum Muster in den beschichteten Papierproben ist. Beschichtete Papiere können dementsprechend das Verteilungsmuster der Vorläufer erklären und kommen als

FluorTECH

Quelle der Kontamination in Frage. Die Unterschiede bei den Transformationsprodukten PFCA und PFSA können durch Auswaschung der kurzkettigen und Anreicherung der langkettigen Substanzen in den oberen Bodenschichten erklärt werden.

11 Identifizierung unbekannter PFAS und PFAS-Substanzmuster – Non-target-Analytik in Umweltproben mittels FT-ICR-MS

Für die Identifizierung von bisher unbekanntem PFAS in Umweltproben wurde eine Methode mittels ultrahochauflösendem Fouriertransformation-Ionencyklotronresonanz-Massenspektrometer (FT-ICR-MS) optimiert. Es wurde ein sogenanntes Suspect-Screening durchgeführt, bei dem aus der Messung ermittelte exakte Molekülmassen mit denen von Kandidaten aus einer umfassenden PFAS-Datenbank verglichen wurden. Die Datenbank wurde aus Listen der amerikanischen Umweltbehörde (US EPA) und aus dem NORMAN-Netzwerk zusammengestellt. Die ermittelten PFAS-Kandidaten wurden anschließend mit Hilfe einer semi-automatisierten Auswertung anhand eines Validierungsschemas mit abstufter Sicherheit identifiziert. Sofern Referenzstandards für PFAS-Kandidaten kommerziell erhältlich waren, wurden diese für die Absicherung von Befunden eingesetzt. Für alle anderen Kandidaten fand eine Kreuzvalidierung mit Molekülmassen von natürlichem organischem Material (NOM), wie es in Umweltproben vorkommt, statt. Im Falle einer Überschneidung der Massen von PFAS-Kandidaten und NOM, konnte ein natürliches organisches Molekül beispielsweise anhand der Überprüfung des Isotopenmusters ausgeschlossen werden.

Im Folgenden soll eine Übersicht über die Methodenoptimierung am FT-ICR-MS und in der Datenauswertung zur Identifizierung von bisher unbekanntem PFAS in Umweltproben gegeben werden. Für die Optimierung der Methode wurden Bodenproben aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden verwendet.

11.1 Probenaufbereitung

Für eine optimale chemisch-analytische Probenaufbereitung zur qualitativen Bestimmung von PFAS wurden Versuche unternommen, um die Signalintensität einzelner Substanzen zu erhöhen. Dazu wurden in einer Versuchsreihe zwei Ansätze zur Reduzierung von Matrixeffekten verglichen: a) die Aufreinigung des Bodenextrakts mit deaktivierter Kohle (EC) in verschiedenen Einwaagen (5, 20 und 100 mg) und b) die Verdünnung des Extrakts mit verschiedenen Verdünnungsfaktoren (DF: 20, 50 und 100). Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Bei der höchsten Einwaage an deaktivierter Kohle von 100 mg und dem größten Verdünnungsschritt des Extrakts von 1:100 führten zu starken Signaleinbußen, sodass die Messungen nicht auswertbar waren.

Für die in Tabelle 11 aufgeführten Substanzen wurden im Mittel bei Verdünnung des Bodenextrakts mit Verdünnungsfaktor 20 die höchsten Signalintensitäten erhalten, auch wenn für einzelne Analyte andere Bedingungen höhere Signalintensitäten lieferten. Für die FT-ICR-MS Analysen wurden die Bodenextrakte daher 1:20 verdünnt. Vor der Messung wurde der bereits verdünnte Bodenextrakt nochmals 1:1 mit Wasser verdünnt und Polyethylenglycol (PEG) als Kalibrierstandard mit einer mittleren Masse von ca. 400 m/z mit einer Konzentration von 1 ppm hinzugefügt.

Tabelle 11: Heatmap der relativen Signalstärke in %, als Referenz dient die Verdünnungsstufe DF 20; grün kennzeichnet die Methode mit der höchsten Intensität, rot die geringste.

Substanz	diSAmPAP	EtFOSAA	PFOS	10:2 diPAP	8:2/10:2 diPAP	8:2 diPAP	PFDoA
Summenformel	C24H19F34N2O8PS2	C12H8F17NO4S	C8HF17O3S	C24H9F42O4P	C22H9F38O4P	C20H9F34O4P	C12HF23O2
[M-H]⁻	1202.96982	583.98293	498.93016	1188.94895	1088.95534	988.96173	612.95130
DF 20	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
DF 50	43.52%	30.27%	26.99%	70.88%	46.40%	37.74%	69.29%
DF 20 5 mg EC	70.70%	77.25%	78.63%	148.42%	69.53%	51.59%	216.16%
DF 20 20 mg EC	80.04%	45.07%	58.18%	122.94%	87.36%	68.28%	138.36%

11.2 Messung und Kalibrierung

Zur Aufnahme der ultrahoch aufgelösten Massenspektren wurde ein 12 T FT-ICR-MS ausgestattet mit einer Elektrospray-Ionisierungsquelle (ESI-Quelle), beides von der Firma Bruker Daltonics, verwendet. Die aufbereiteten Extrakte der Bodenproben wurden direkt in die Quelle mit einer Flussrate von 240 µl/h injiziert. Zur Erhöhung der Auflösung wurde der Massenbereich in mehrere Spektren aufgeteilt. Durch den kleineren Massenbereich in einem Spektrum werden ionisierte Moleküle selektiver akkumuliert; in der Folge ist eine Erhöhung der Massenaufklärung möglich. So konnte sowohl die Anzahl detektierter Peaks als auch deren Intensität deutlich erhöht werden (Tabelle 12).

Tabelle 12: Einstellungen für die Aufzeichnung von Massenspektren, Anzahl detektierter Peaks und Größe des Aufnahmebereich.

	Anzahl aufgezeichneter Spektren	Massenbereich in Da	Anzahl detektierter Peaks	Aufnahmebereich ausgedrückt durch das S/N-Verhältnis des gemessenen Signals für PFOS [M-H] ⁻ : 498.93027 m/z im Vergleich zum unteren S/N-Limit
Vollaufnahme	1	150-1000	9023	3206:4
Multi-spektren-ansatz	10	150-1000	21917	42650:4 (im Massenbereich 450-500 m/z)

Für die Analyse der wässrigen Eluate aus den Bodensäulenversuchen (Kapitel 6) wurde zu Beginn der gleiche Messansatz am FT-ICR-MS mit direkter Injektion gewählt. Hier zeigten sich allerdings zu starke Störungen durch das in den Bodeneluat enthaltenen gelösten natürlichen Material, dessen Konzentration als DOC gegenüber den Konzentrationen der PFAS um ca. eine Größenordnung höher lag. Eine Verdünnung der Extrakte zeigte im Unterschied zu den Bodenextrakten nicht den erwünschten Erfolg. Daher wurde ein Flüssigchromatograph mit dem FT-ICR-MS gekoppelt. Durch die chromatographische Trennung konnte die Störung verringert werden. Zusätzlich wurde ein Aufreinigungsschritt mit deaktivierter Kohle zur Reduktion der organischen Hintergrundmatrix in den Extrakten durchgeführt.

Zur internen Kalibrierung wurden in den Bereichen 250 bis 500 und 700 bis 900 Da Signale des NOM herangezogen. Für die Bereiche 150 bis 250 Da und 500 bis 700 Da wurden weiterhin Molekülmassen des zugefügten PEG-Standards sowie mittels zusätzlicher Targetanalytik quantitativ bestimmte PFAS- in den untersuchten Proben verwendet.

11.3 Datenprozessierung und Validierungsschema

Zur Identifizierung von PFAS in den untersuchten Proben wurde eine eigene Suspekt-Liste um weitere Listen erweitert, darunter die des Norman Netzwerks (Norman 2015), der Schwedischen Umweltbehörde (Swedish Chemical Agency (KEMI) 2015), der OECD (OECD 2017), der Liste PFASNTREV19 aus der Publikation von Liu et al. 2018 und Liu et al. 2019 und der amerikanischen Umweltbehörde (United States Environmental Protection Agency (US EPA) 2021). Beim Abgleich von gemessenen Molekülmassen bis zu einem relativen S/N-Verhältnis von 4 in den untersuchten Proben wurden die errechneten deprotonierten monoisotopischen Massen aus den Datenbankeinträgen mit einer maximalen Abweichung von 1 ppm herangezogen. Zusätzlich wurden den gemessenen Molekülmassen bis 1000 m/z Summenformeln aus dem Spektrum natürlicher organischer Moleküle (NOM) zugewiesen, um mitextrahierte Bestandteile der Bodenmatrix den PFAS-Kandidaten gegenüberzustellen (Kreuzvalidierung). Die Konfiguration der NOM-Summenformelzuordnung ist in Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Summenformelkonfiguration der NOM-Zuordnung (Massenbereich 0-1000 Da).

Summenformel- konfiguration	ppm error	Elektronen- konfigu- ration	Elementverhältnisse und Doppelbindungs- äquivalente (DBE/DBE-O)				
			H/C	N/C	O/C	DBE	DBE-O
S: 0-3; ³⁴ S: 0-1 C: 1-80; ¹³ C: 0-1 N: 0-5 H: 0-198 O: 0-40	-0.5 - 0.5	gerade	0,3 – 3,0	0 – 1,5	0 – 1,2	0 – 25	-10 – 10

Weiterhin wurden Isotopensignale mit den Massenabständen von $\Delta^{13}\text{C}-^{12}\text{C}$, $\Delta^{37}\text{Cl}-^{35}\text{Cl}$, $\Delta^{34}\text{S}-^{32}\text{S}$ und $\Delta^{15}\text{N}-^{14}\text{N}$ in den gemessenen Molekülmassen mit max. 1 ppm Abweichung oberhalb des S/N-Verhältnisses von 4 zugeordnet. Mithilfe kommerziell verfügbarer Referenzstandards wurden schließlich PFAS-Kandidaten auf ihre Struktur untersucht. Zur Gültigkeit wurden die analysierten Multi-Reaction-Monitoring-Übergänge (MRM-Übergänge) aus einer zusätzlichen Messung der Proben an einem ultrahochauflösenden HPLC-MS/MS-System herangezogen. Eine Übersicht der genutzten Standards und Übergänge sind im Anhang in Tabelle 39, Tabelle 40 und Tabelle 42 zusammengestellt. Auf den mit den Datenbanken abgeglichenen PFAS-Kandidaten wurden zusammenfassend die in Tabelle 14 dargestellten Validierungsstufen angewendet.

Tabelle 14: Beschreibung der Validierungsstufen bzw. Konfidenzlevel zur (eindeutigen) Identifizierung von PFAS auf Basis der zusätzlichen analytischen Informationen aus einer Messung.

Konfidenzlevel/ Validierungs- stufe	Konfidenz- bezeichnung	minimale Informationsnotwendigkeit	zugehörige Analytik
Level 1	bestätigte Struktur	genaue Molekülmasse, Fragment(e), RT, passender Referenzstandard	UHPLC-MS/MS
Level 2	wahrscheinliche Struktur	genaue Molekülmasse, Fragment(e), ähnlicher Referenzstandard (abgeleitete Struktur von ähnlicher PFAS Klasse bzw. aus homologer Reihe)	UHPLC-MS/MS
Level 3	eindeutige Summenformel	genaue Molekülmasse, passendes Isotop und erfülltes Isotopenkriterium*	FT-ICR-MS
Level 4	mehrdeutige Summenformel	genaue Molekülmasse, min. 1 zur Summenformel passendes Isotop	FT-ICR-MS
Level 5	exakte Masse	Molekülmasse gemessen mit max. 1 ppm Abweichung (genaue Molekülmasse)	FT-ICR-MS

* $75\% < \text{Isotopenkriterium} = \frac{\text{natürl. Isotopenhäufigkeit} \cdot \text{Anzahl Isotop in Summenformel}}{\text{Signalintensität des Isotopologs} / \text{Signalintensität der Molekülmasse}} < 130\%$;
 der Bereich wurde anhand der Signalverhältnisse der PFAS-Kandidaten, welche Level 1 und 2 zugeordnet wurden, festgelegt.

Auf der Basis der Validierungsstufen ließ sich aus den untersuchten nativen Bodenproben eine Kandidatenliste für PFAS zusammenstellen (siehe Tabelle 40 und Tabelle 42 im Anhang). Eine Zusammenfassung der Ergebnisse zeigt Tabelle 15.

Tabelle 15: Zusammenfassung der Ergebnisse der untersuchten Bodenproben mittels optimierter FT-ICR-MS-Methode.

Validierungsstufen	Vim3-30	Oos GD	Hü GD2	E-FO-U-GG
Anzahl identifizierter PFAS-Klassen	37	35	34	13
Level 1	36	27	31	2
Level 2	14	5	5	0
Level 3	63	36	33	21
Level 4	44	33	45	48
Level 5	213	254	247	154
PFAS(-Klassen) identifiziert durch Referenzstandards	Me-/EtFASAAs, Me-/EtFASAs, n:3 FT(U)CAs, n:2 FT(U)CAs, n:2 m:2 diPAPs, PFCAs, PFSAs, n:2 FTSAs, (di)SAmPAP, MeFOSE, 6:6 PFPIA, PFECHS	Me-/EtFASAAs, Me-/EtFASAs, n:3 FTUCAs, n:2 FT(U)CAs, n:2 m:2 diPAPs, PFCAs, PFSAs, n:2 FTSAs, (di)SAmPAP, MeFOSE, PFECHS	Me-/EtFASAAs, Me-/EtFASAs, n:3 FTCAs, n:2 FT(U)CAs, n:2 m:2 diPAPs, PFCAs, PFSAs, n:2 FTSAs, diSAmPAP	PFCAs

Auffallend war die Identifizierung von PFAS in der höchsten Validierungsstufe Level 1, welche bislang nicht in Zusammenhang mit den identifizierten fluorierten Papierchemikalien stehen. Dazu gehören das perfluorierte Ethyl-Cyclohexan (PFECHS) und die Gruppen der Fluortelomer-Sulfonsäuren (n:2 FTSA) und perfluorierten Phosphinate (PFPIA). Die Identität dieser Verbindungen wurde auch mithilfe von verfügbaren Referenzstandards abgesichert.

12 Entwicklung quantitativer Multimethoden für PFAS

Die zu entwickelnde quantitative Multimethode in Umweltmatrizes sollte möglichst viele unterschiedliche Klassen von PFAS abdecken. Für die drei Umweltmatrizes Boden, Pflanze und Wasser wurden verschiedene extrahierende und anreichernde Aufbereitungsmethoden getestet und hinsichtlich Wiederfindung, Präzision und Matrixeffekten bewertet. Dabei wurden PFAS aus der Reihe der Fluortelomer-Phosphatmono- und -diester (n:2 PAPs und n:2 m:2 diPAPs) und die Perfluorooctansulfonamido-basierten Phosphatmono- und diester (SAmPAP und diSAmPAP) sowie Zwischenabbauprodukte beider Substanzklassen (Fluortelomer-basierte (un)gesättigte Carbonsäuren (n:2 FT(U)CA, n:3 Acids) und Methyl-/Ethyl-Perfluorooctansulfonamido-basierte Essigsäure und zugehörige Alkohole (Me/EtFOSA, Me/EtFOSAA, Me/EtFOSE) betrachtet. Eine Liste der untersuchten Referenzsubstanzen und der isopenmarkierten Analyten ist in Tabelle 16 im Anhang hinterlegt.

Im Folgenden soll eine Übersicht über die Methodenoptimierung am FT-ICR-MS und in der Datenauswertung zur Identifizierung von bisher unbekanntem PFAS in Umweltproben gegeben werden.

12.1 Probenvorbereitung

Boden

Für Boden wurden zwei unterschiedliche Extraktionsmethoden miteinander verglichen, a) die ultraschallgestützte methanolische Extraktion in drei Zyklen mit einem zusätzlichen Aufreinigungsschritt mittels deaktivierter Kohle (Methode: MeOH+EC), und b) eine Ionenpaarextraktion nach Hansen et al. 2001 mit Tetrabutylammoniumbromid (TBA-Bromid) in einer basischen Umgebung für anionische PFAS mit Methyl-tert.-butylether (MTBE). In einer Variante c) wurde nach der Ionenpaarextraktion eine Aufreinigung mit deaktivierter Kohle (Methode: IPE+EC) vorgenommen. Eine Übersicht über die drei angewandten Methoden ist in Abbildung 80 im Anhang gegeben.

Die Methoden wurden für drei Proben aus dem Untersuchungsgebiet (Hü 3C, St 5A, S 2.1) verglichen. Zur Bestimmung der Verfahrensparameter wurde die quantitative Wiederfindung zu Beginn zugegebener isopenmarkierter Referenzanalyten bestimmt. Als Beispiel sind in Abbildung 61 die ermittelte Wiederfindung und in Abbildung 62 die Matrixeffekte für einzelne Standards bei Anwendung der drei Extraktionsmethoden in der Probe Hü 3C dargestellt.

Abbildung 61 macht deutlich, dass sich die Methoden nicht wesentlich in ihrer Wiederfindung unterscheiden. Auffällig sind starke Überbefunde der beiden Vertreter aus der Gruppe der n:2 Fluortelomer-Phosphatmonoester (6:2 PAP und 8:2 PAP). Die methanolische Extraktion zeigt überwiegend signalverstärkende Effekte (Abbildung 62). Für beide Methoden mit Ionenpaarextraktion wird häufig eine Signalunterdrückung gefunden. Auffällig sind auch hier wieder die beiden n:2 PAPs mit deutlichen Signal-unterdrückenden Matrixeffekten. Im Gegensatz dazu beschreiben Lee et al. (2010) den Verlust der analytischen Nachweisbarkeit von 6:2 PAP in einer sterilen Klärschlammkontrollprobe. Aufgrund dieser methodischen Unsicherheit wurden die n:2 PAPs nicht weiter analysiert.

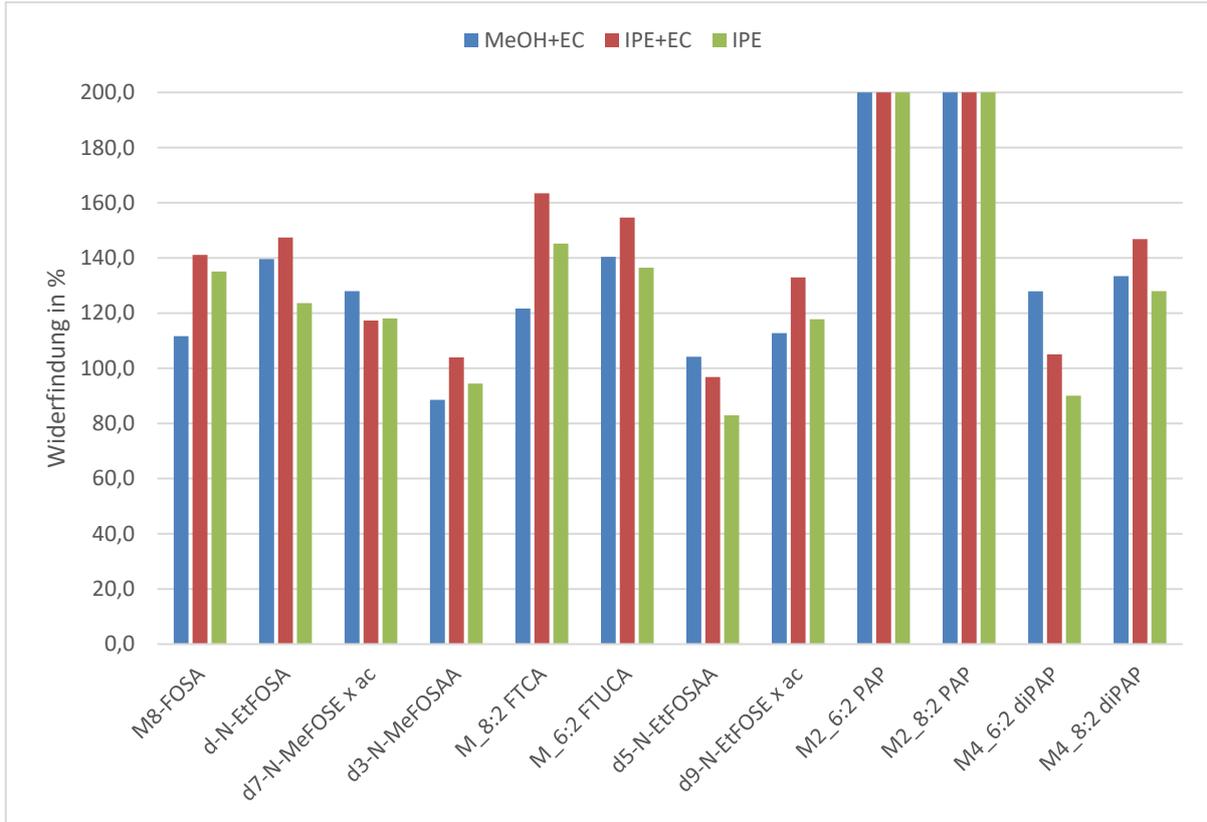


Abbildung 61: Wiederfindung für alle isotonenmarkierten Standards in der Bodenprobe Hü 3C. Fehlerbalken kennzeichnen die Standardabweichung bei Replikaten.

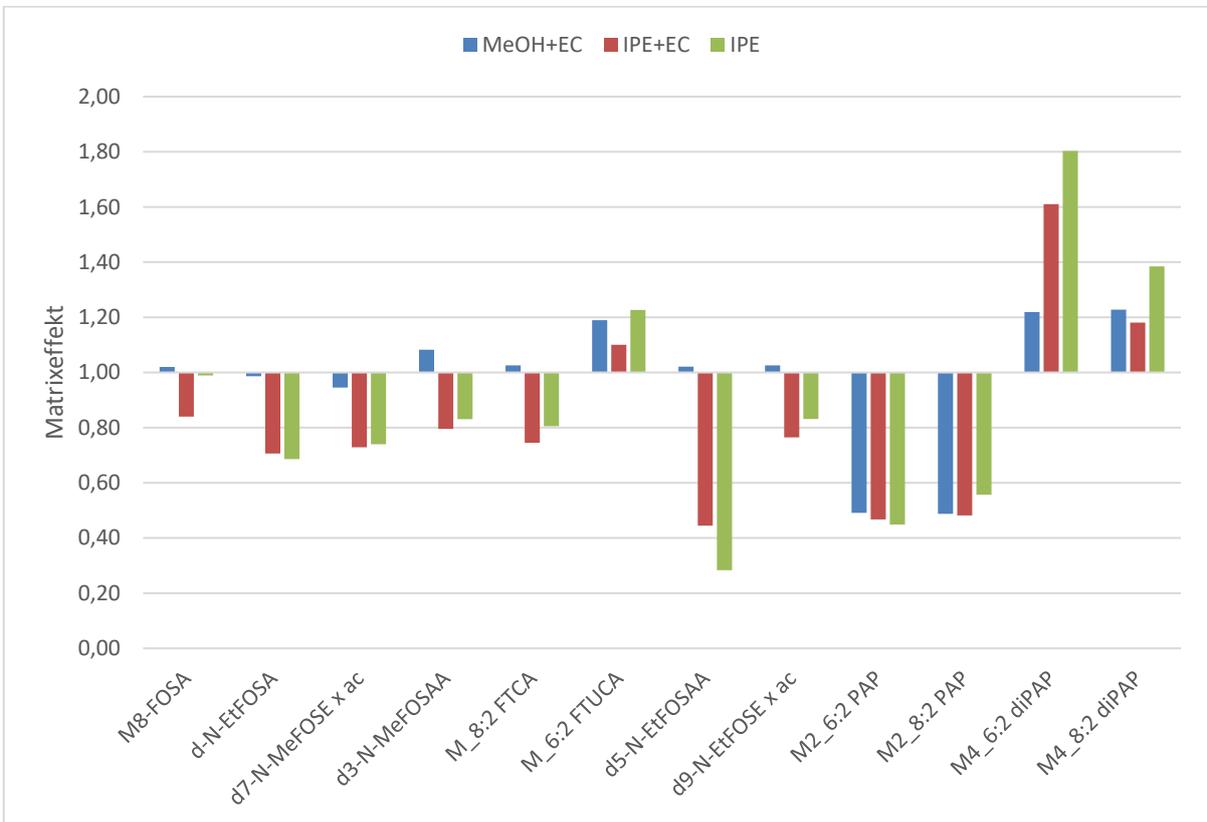


Abbildung 62: Matrixeffekte durch den Vergleich von Signalintensitäten isotonenmarkierter Standards in reinem Lösemittel und im Extrakt der Bodenprobe Hü 3C nach Extraktion.

Betrachtet man auch die in Tabelle 16 zusammengefassten Ergebnisse für die weiteren Bodenproben St 5A und S2.1, so lässt sich für die Summe der untersuchten Analyten festhalten, dass die Ionenpaarextraktionsmethode (IPE) die beste Wiederfindung von 93 % aufweist, die Ionenpaarextraktion mit zusätzlicher Aufreinigung (IPE+EC) die beste relative Standardabweichung (RSD) von durchschnittlich 3% und die methanolische Extraktion (MeOH+EC) die geringsten Matrixeffekte von 1,015. Da die Durchführung der Ionenpaarextraktion komplizierter ist und das Ionenpaarreagenz auch das HPLC-MS-MS-System belastet, wurde schließlich die methanolische Extraktion nach dem Protokoll in Abbildung 80 im Anhang angewendet.

Tabelle 16: Mittelwerte und Standardabweichungen der Wiederfindung und Matrixeffekte für die Summe aller Analyten bei verschiedenen Arten der Probenvorbereitung.

Extraktionsmethoden	Wiederfindung in %	RSD %	Matrixeffekte
MeOH+EC	136 ± 24	23 ± 10	1.015 ± 0.1
IPE	93 ± 31	36 ± 20	0.730 ± 0.4
IPE+EC	160 ± 60	3 ± 4	0.852 ± 0.3

Pflanzen

Für die Bestimmung der PFAS in Pflanzenmatrizes (Weizen, Topinambur, Weidelgras und Maiskörner sowie -blätter) wurde ebenfalls eine Extraktions- und Analysenmethode optimiert (Muschket et al., 2020). Die ultraschallgestützte Acetonitril-Extraktion wurde für die Anwendung auf Salat in einem Wiederfindungsversuch getestet (Tabelle 17).

Tabelle 17: Mittelwerte und Standardabweichungen der Wiederfindung und Matrixeffekte für Übersicht über die Summe aller analysierter Analyten in Weizen im Vergleich zu Versuchsansätzen mit Romanasalat.

Untersuchte Pflanzenmatrix	angewandte EC-Konzentration	Wiederfindung in %	RSD in %	Matrixeffekte
Weizen	10 mg EC	70.2 ± 17	3.74 ± 2	0.903 ± 0.5
Romanasalat	5 mg EC	40.5 ± 9	7.86 ± 3	0.441 ± 0.1
Romanasalat	10 mg EC	31.1 ± 13	6.89 ± 3	0.299 ± 0.1
Salatproben (IS)	5 mg EC	-	17.5 ± 8	0.995 ± 0.3

Die Resultate für den Salat sind durchweg schlechter als für Weizen. Maximale Wiederfindungen erzielten die Sulfonamid-basierten Zwischenabbauprodukte von diSAmPAP, welche für beide Ansätze im Salat mit Ausnahme von Ethyl- und Methylperfluorooctansulfonamid (EtFOSA und MeFOSA) um ca. 50 % liegen. Die geringste Wiederfindung erzielte 10:2 diPAP mit ca. 26% (bei 10 mg EC), gegenüber 5 mg EC mit ca. 11%. Allerdings ist die Aufnahme dieser Stoffe in Pflanzen fraglich (Bizkarguenaga et al., 2016), sodass die geringe Wiederfindung mutmaßlich nicht ins Gewicht fällt. Insgesamt schnitt die Methode zur Probenvorbereitung mit 5 mg EC zur Aufreinigung für Salat besser ab hinsichtlich Wiederfindung und Matrixeffekte und wurde darum eingesetzt. Zur Analyse der Salatproben wurden zusätzlich die

Endglieder in der Abbaureihe der Sulfonamid-basierten PFAS, die Perfluorosulfonsäuren (PFSA), und die Endglieder in der Abbaureihe der n:2 m:2 diPAP basierten PFAS, Perfluor-carbonsäuren (PFCA), mit betrachtet, da sich diese Analyten maßgeblich in den Pflanzenteilen nachweisen lassen.

Wasser

Für die Anreicherung von PFAS in Wasserproben wurde eine Anionenaustausch-SPE nach Ullah et al. (2011) leicht modifiziert (siehe Tabelle 18).

Tabelle 18: Protokoll zur Anreicherung von PFAS aus Wasserproben (nach Ullah et al., 2011).

Schritte zur Anreicherung	Anwendung
Konditionierung der Kartusche (CUQAX, 500 mg Sorbents in 6 ml Kartusche)	<ul style="list-style-type: none"> • 3 ml MeOH + 0,1 vol% MP • 3 ml MeOH • 3 ml H₂O
Laden der Probe	<ul style="list-style-type: none"> • Volumen von 500 ml bei 5 ml/min
Spülen	<ul style="list-style-type: none"> • 1 ml MeOH
Elution des Extrakts	<ul style="list-style-type: none"> • 8 ml 80% MeOH:20% ACN + 2 vol% MP
Extraktbehandlung	<ul style="list-style-type: none"> • Einengen des Extrakts mit N₂ auf ca. 500 µl • Aufnahme des Extrakts in 1:1 MeOH:H₂O in 1 ml • Filtern des Extrakts durch 0,5 RC Filter

MeOH: Methanol; ACN: Acetonitril, MP: Methylpiperidin, RC: regenerierte Cellulose

Mit dem angewandten Protokoll zur Anreicherung von PFAS in Wasserproben wurde für die isotopengekennzeichneten Analyten eine mittlere Wiederfindung von ca. 55 % ermittelt, mit großer Standardabweichung und eher schlechter RSD > 20%. Diese hohen Abweichungen sind durch die geringe Wiederfindung von (Methyl- und Ethyl-) Perfluoroalkylsulfonamiden und -Alkoholen (Me- und EtFOSA und Me/EtFOSE), sowie von 8:2 diPAP gegenüber den durchschnittlich hohen Wiederfindungen (ca. 93 %) der übrigen Analyten zu erklären.

12.2 Kalibrierung und Messung

Die Bedingungen für die Bestimmung der PFAS in Umweltproben mittels Targetanalytik sind in Tabelle 19 zusammengestellt. Die chromatographische Methode mit zwei mobilen Phasen nach Gebbink et al. (2013) und einem geeignetem chromatographischen Gradienten erfolgte mit 2,5 µl des Probenextrakts. Die Elektrospray-Ionisationsquelle wurde im Negativmodus betrieben. Durch die Messung erhaltene Übergänge für die einzelnen Targetanalyten wurden als MRM aufgezeichnet (siehe Tabelle 39 im Anhang) und mittels dem Geräte-spezifischen Programm Targetlynx quantitativ ausgewertet.

Zur Auswertung der Umweltproben wurden je Matrix (Boden, Pflanze, Wasser) methodische Kalibrierungen nach Extraktionsprotokoll i. d. R. mit 10-12 Konzentrationsstufen zwischen 0,0064 und 0,0084 µg/kg bzw. µg/l und 160 und 400 µg/kg bzw. µg/l extrahiert und für die

Ermittlung der Bestimmungsgrenzen herangezogen. Zusätzlich wurden mit jeder Serie extrahierter Proben auch Blindproben analysiert, um Kontaminationen durch die verwendeten Materialien, Lösemittel und Geräte einschätzen zu können.

Tabelle 19: Messparameter, Gradientenprogramm und Zusammensetzung mobiler Phasen für die Elution.

Messparameter	Konst. Elutionsfluss	0,28 ml/min	
	Chromatographische Säule	BEH Shield C18 (50×2,1 mm, 1,7 µm Partikelgröße)	
	Temperatur der Säule	40 °C	
	Temperatur der Quelle	150 °C	
	Desolvatisierungstemperatur und -fluss	350 °C und 600 l/h	
	Kapillarspannung	1 kV	
	Kegelgasfluss	200 l/h	
Gradientenprogramm		Mobile Phase A:	Mobile Phase B:
		95 % Wasser	75 % MeOH
		5 % MeOH	20 % ACN
			5 % H ₂ O
		2mM	2mM
		Ammoniumacetat	Ammoniumacetat
		5 mM	5 mM
	Zeit	Methylpiperidin	Methylpiperidin
	0 – 2,5 min	90 %	10 %
	ab 7,6 min	25 %	75 %
	ab 17,6 min	15 %	85 %
	ab 22 bis 23 min	0,01 %	99,9 %
	bis 28 min	90 %	10 %

Wurden in den Proben Konzentrationen über dem höchsten Kalibrierpunkt ermittelt, so wurden die Extrakte verdünnt gemessen. Die Bestimmungsgrenzen für die untersuchten PFAS sind für jede Matrix in Tabelle 43 im Anhang zusammengestellt. Die Gruppe der PAP (umfasst die Targetanalyten 6:2 PAP, 8:2 PAP und SAmPAP) wurde auf Grund ihrer schlechten Wiederfindungen in allen untersuchten Matrizen in der Quantifizierung nicht weiter betrachtet.

13 Monitoringdaten für PFAS in Umweltproben und in Proben aus Laborversuchen

Die in Kapitel 12 entwickelten Methoden wurden für die Quantifizierung von PFAS in Proben von belasteten Ackerflächen, Salatproben aus den Aufwuchsversuchen (Kapitel 3) und Sickerwasserproben aus dem Bodensäulenversuch (Kapitel 6) angewendet.

13.1 Bodenprofile

Es wurden insgesamt 23 Bodenproben aus sieben Bodenprofilen in drei Tiefen von 0-30 cm, 30-60 cm, 60-90 cm unterhalb Geländeoberkante (u. GOK) und zwei weitere Bodenproben aus dem obersten Horizont 0-30 cm untersucht. Insgesamt wurden vier Standorte beprobt, Hügelsheim, Steinbach, Oos und eine Ackerfläche mit der Bezeichnung S2.1. Aufgrund der relativen Inhomogenität der Proben fand die Analyse in Triplikaten statt. Die zur Quantifizierung genutzte Kalibrierreihe umfasste i. d. R. 9 Kalibrierpunkte zwischen 0,0064 µg/kg und 400 µg/kg.

Auf Basis der ermittelten Konzentrationen in den nativen Bodenproben, lässt sich die Belastung auf den Ackerflächen unabhängig von der gewählten analytischen Methode für die analysierten PFAS mithilfe des z-scores beschreiben:

$$z - score = \frac{\text{Analytkonzentration am Standort} - \text{Mittelwert Analytkonzentrationen aller Standorte}}{\text{Standardabweichung Analytkonzentration aller Standorte}}$$

Der z-score gibt die mittlere Belastungssituation im Vergleich zu den übrigen untersuchten Flächen an. Zur Übersicht wurden die untersuchten Sulfonamid-basierten PFAS (diSAmPAP, Me/EtFOSA, Me/EtFOSAA, Me/EtFOSE) und n:2 m:2 diPAP-basierten PFAS (n:2 m:2 diPAPs, n:2 FT(U)CA, n:3 Acids) für die Darstellung der z-scores in Tabelle 20 zusammengefasst.

Es wird deutlich, dass Oos GD2 und Hü GD die am höchsten belasteten Flächen sind. Oos GD2 weist Summenkonzentrationen für alle diSAmPAP-basierten PFAS von ca. 1.130 µg/kg und für alle n:2 m:2 diPAP basierten PFAS von ca. 2.043 µg/kg auf. Hoch belastet mit n:2 diPAP-basierten PFAS sind die Flächen St 1D (aufsummierte Konzentration von 1513 µg/kg) und Hü 1B (ca. 1.300 µg/kg). Am geringsten belastet (z-score < -1) sind die Hügelsheimer Flächen Hü3C (ca. 233 µg/kg) und Hü 6D (ca. 376 µg/kg). Die Belastung durch diSAmPAP-basierte und n:2 m:2 diPAP-basierte PFAS trat in unterschiedlichen Verhältnissen innerhalb der Proben auf. So zeigte bspw. die Probe Oos GD2 in beiden betrachteten Gruppen hohe Summenkonzentrationen > 1.000/kg. Den stärksten Kontrast zeigt die Probe St 1D mit sehr hohen Konzentrationen von ca. 1.512 µg/kg für alle analysierten n:2 m:2 diPAPs, aber geringen Konzentrationen von unter 4 µg/kg für die Gruppe der diSAmPAP-basierten PFAS. Hohe Konzentrationen von diSAmPAP waren von vergleichbar hohen Konzentrationen der n:2 m:2 diPAPs begleitet.

In der Regel waren nur die obersten Horizonte von 0-30 cm u. GOK stark mit PFAS belastet. Beispielhaft ist der Trend für die Sulfonamid-basierten PFAS in dem Tiefenprofil der Probe S2.1 in Abbildung 63 dargestellt. Die höchste Konzentration von diSAmPAP wird im obersten

Horizont (0-30 cm) mit ca. 130 µg/kg gemessen. Danach folgen die in der Literatur (Rhoads et al., 2008 und Benskin et al., 2013) angenommenen Hauptzwischenabbauprodukt des aeroben Bioabbaus (N-)EtFOSAA mit ca. 120 µg/kg und FOSA sowie (N-)EtFOSE. Die Konzentrationen aller Analyten nehmen auf eine Konzentration unter 10 µg/kg in der Schicht 30-60 cm ab, wobei EtFOSE in tieferen Horizonten bereits nicht mehr messbar war. Im untersten Horizont 60-90 cm konnten für diSAmPAP, EtFOSAA und FOSA nur noch Konzentrationen unter 1 µg/kg nachgewiesen werden.

Tabelle 20: z-scores über die Summe der Gruppe der Sulfonamid-basierten PFAS und der n:2 m:2 diPAP-basierten PFAS in den obersten Horizonten (0-30 cm u. GOK) der untersuchten Ackerflächen.

Z-scores von allen untersuchten Flächen (0-30 cm Horizont)

untersuchte Fläche	Summe der sulfonamid-basierten PFAS	Summe der n:2 m:2 diPAP-basierten PFAS	Legende Kontaminationsstatus über z-score
Hü GD	0,203	1,285	<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div style="display: flex; align-items: center; margin-bottom: 5px;"> <div style="width: 20px; height: 20px; background-color: red; margin-right: 5px;"></div> <div style="text-align: left; padding-left: 5px;">positiver z-score</div> <div style="margin-left: 20px;">relativ hohe Belastung</div> </div> <div style="display: flex; align-items: center; margin-bottom: 5px;"> <div style="width: 20px; height: 20px; background-color: yellow; margin-right: 5px;"></div> <div style="text-align: left; padding-left: 5px;">mittlere Belastung</div> </div> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="width: 20px; height: 20px; background-color: green; margin-right: 5px;"></div> <div style="text-align: left; padding-left: 5px;">negativer z-score</div> <div style="margin-left: 20px;">relativ geringe Belastung</div> </div> </div>
Hü 1B	-0,040	0,407	
Hü 3C	-0,430	-1,122	
Hü 6D	-0,642	-1,353	
St 1D	-0,719	0,715	
St 5A	-0,621	-0,927	
St 6B	-0,597	-0,076	
Oos GD2	2,659	1,571	
S2.1	0,186	-0,500	

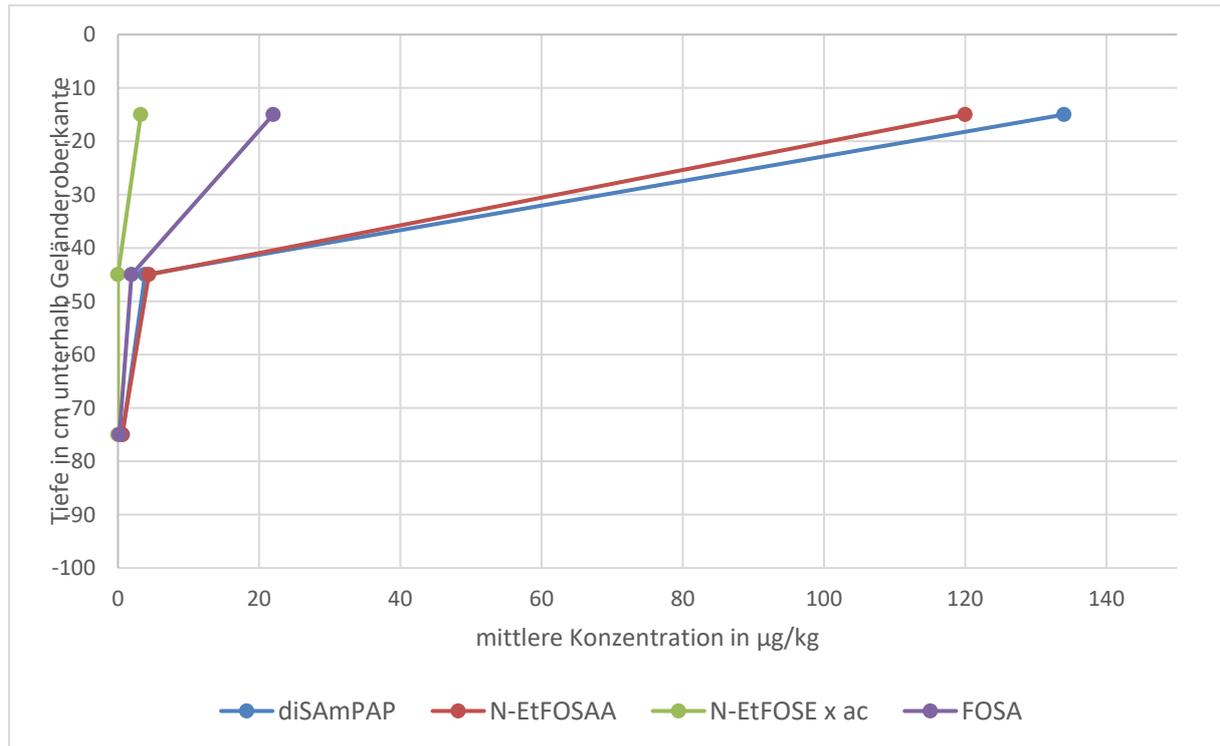


Abbildung 63: Tiefenprofil der Proben vom Standort S2.1 für die Sulfonamid-basierten PFAS diSAmPAP, N-EtFOSAA, N-EtFOSE und FOSA.

13.2 Salatproben aus dem Pflanzenaufwuchsversuch

Die Ergebnisse der Salatproben aus den Aufwuchsversuchen (Kapitel 3) zeigen Abbildung 64 und Abbildung 65. Eine unkontaminierte Salatprobe wurde als Kontrolle (KO) mitgeführt.

Erhöhte Konzentrationen an Perfluorcarbonsäuren (PFCA) treten vor allem in dem Salat auf, der auf dem Boden, der mit dem technischen Produkt ZonylRP (PZI und PZII) vermischt worden war, kultiviert wurde. Insbesondere die Gehalte an PFBA, PFPeA und PFODA sind erhöht, ebenso die Konzentrationen der 6:2 Fluortelomer ungesättigten Carbonsäure (6:2 FTUCA). Die PFCA sind Endabbauprodukte und die Gruppe der n:2 Fluortelomer (un)gesättigten Carbonsäuren (n:2 FT(U)CA) Zwischenabbauprodukte der in ZonylRP enthaltenen Vorläufer. Besonders auffällig ist die Anreicherung der Vorläuferverbindung 8:2 diPAP in der Salatwurzel. Hierbei handelt es sich mutmaßlich um eine äußere Anhaftung an der Salatwurzel. Eine Aufnahme in die Wurzel wird nicht angenommen.

Die Perfluorsulfonsäuren (PFSA) und ihre Vorläuferverbindung Ethyl-Perfluorooctansulfonamid Essigsäure (N-EtFOSAA) wiesen Konzentrationen unterhalb von 0,2 µg/kg auf. Die Gehalte liegen damit durchschnittlich zwei Größenordnungen unter denen der detektierten PFCA-assoziierten Verbindungen. Es ist auszuschließen, dass sie Teil der n:2 m:2 diPAP basierten Abbaureihe sind (Lee et al., 2010). Aus keinem der angewandten technischen Produkte sind derzeit Befunde von PFSA als Endprodukte bekannt. Zudem liegt es nahe, dass in den Pflanzenaufwuchsversuchen über ihre vergleichsweise kurze Laufzeit von wenigen Monaten (entsprechend der Wachstumsperiode von Salat) keine messbare Transformation der aufgenommenen Stoffe erfolgte.

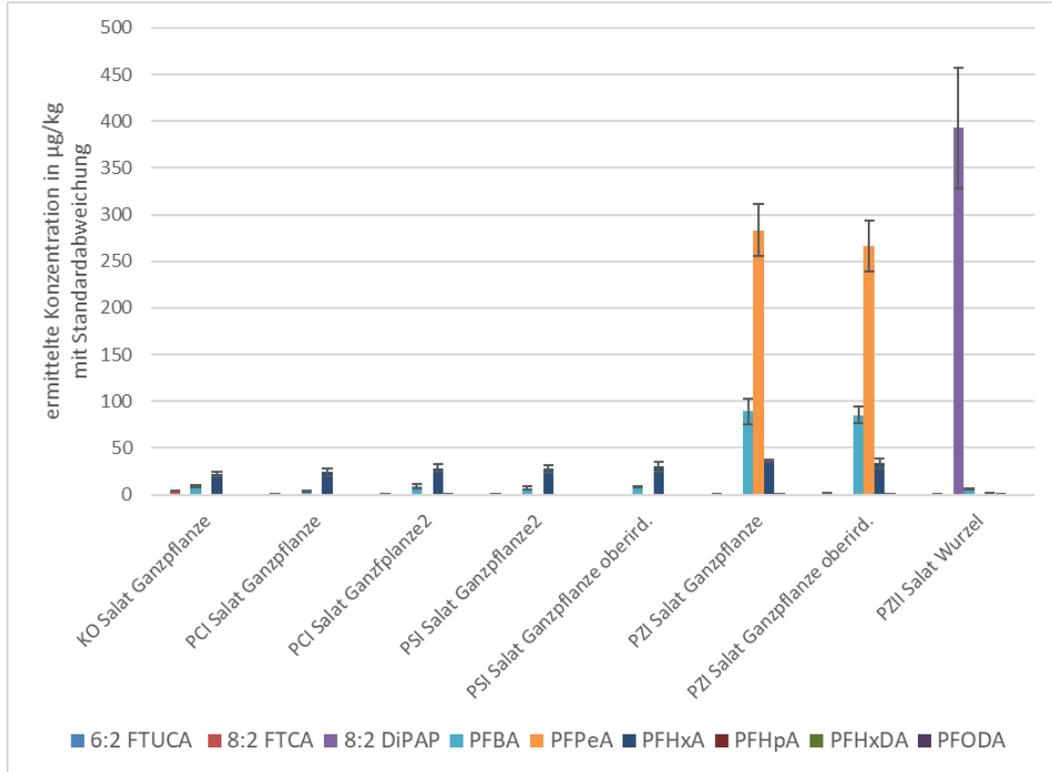


Abbildung 64: Konzentrationen von PFAS im Salat. KO: Kontrolle, PC: Cartafluor CFC, PS: Solvera PT 5140, PZ: Zonyl RP, I: Versuchsansatz mit geringer Belastung; II: Versuchsansatz mit hoher Belastung.

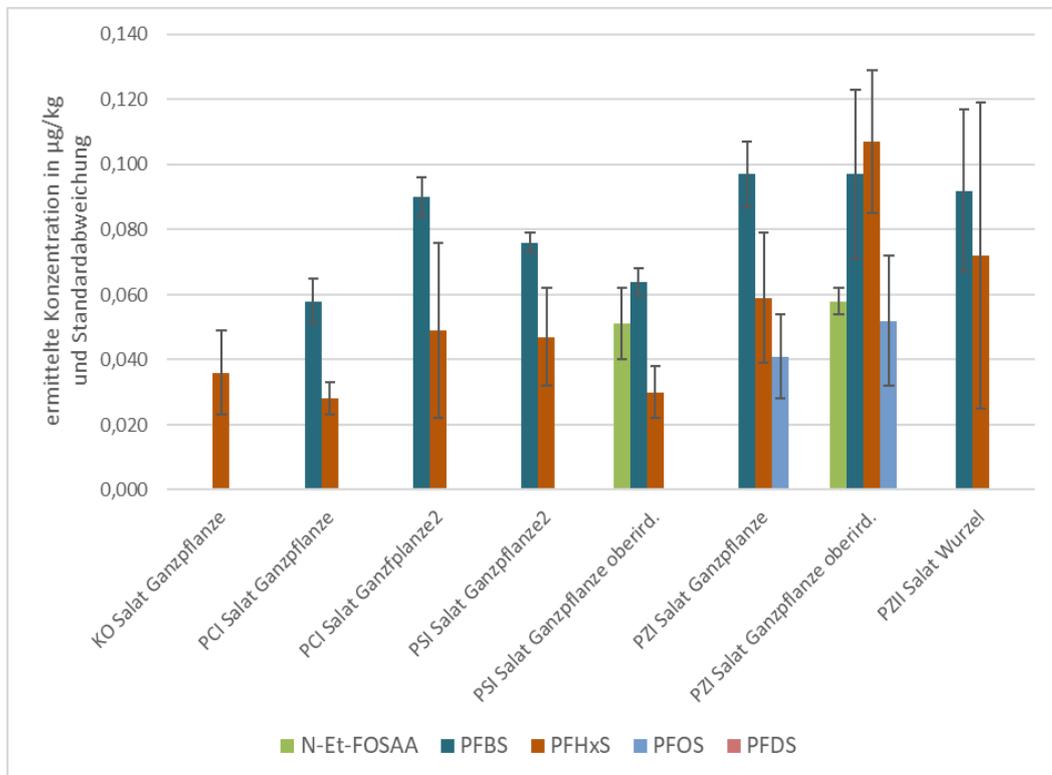


Abbildung 65: Konzentrationen von PFAS im Salat. KO: Kontrolle, PC: Cartafluor CFC, PS: Solvera PT 5140, PZ: Zonyl RP, I: Versuchsansatz mit geringer Belastung; II: Versuchsansatz mit hoher Belastung.

13.3 Sickerwasserproben aus dem Bodensäulenversuch

Sickerwasserproben von allen 4 Säulen vom 06.11.2019 und 09.03.2020 wurden ebenfalls mit der entwickelten Multimethode auf PFAS untersucht. Die Bodensäulen wurden im oberen Bodenhorizont mit den drei technischen Produkten Cartafluor (Säule 1), Solvera (Säule 2), Zonyl RP (Säule 3) einzeln und im Mix (Säule 4) beaufschlagt und regelmäßig mit einem Mix aus autoklaviertem Regenwasser und VE-Wasser beregnet, um so die vadose Bodenzone zu simulieren (genauer Details zum Versuchsaufbau siehe Kapitel 6). In Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenzen waren lediglich sechs von insgesamt 24 untersuchten Analyten nachweisbar. Die höchste Konzentration wurden für 5:3 Fluortelomercarbonsäure (5:3 Acid, ca. 10 ng/l) gefunden, gefolgt von 7:3 Acid und Perfluorooctansulfonamid (FOSA). Konzentrationen unterhalb 1 ng/l wurden für die gesättigte 8:2 Fluortelomercarbonsäure (8:2 FTCA) und die Methyl- und Ethyl-Perfluorooctansulfonamidessigsäuren (Me-/EtFOSAA) ermittelt.

Die höchsten Konzentrationen dieser Analyten fanden sich in den Sickerwasserproben der Säulen 3 und 4, die mit Zonyl RP (Säule 3) und einem Mix aus allen technischen Produkten (Säule 4) beaufschlagt worden waren. Zonyl RP stellt damit die maßgebende Quelle der messbaren Vorläufer- und Abbauprodukte in dem Versuch da. Für Säule 1 (Cartafluor) ließ sich lediglich FOSA als Positivbefund in der Sickerwasserprobe vom 06.11.2019 feststellen bzw. 8:2 FTCA als einziger Positivbefund in der Probe vom 09.03.2020. In den in Kapitel 6 beschriebenen Untersuchungen wurden nach einer Laufzeit von über einem Jahr zusätzlich PFCA gefunden. Die 8:2 Fluortelomercarbonsäure könnte daher eine mögliche Vorläuferverbindung für diese PFCA darstellen.

Tabelle 21: PFAS in den wässrigen Eluaten der Bodensäulenversuche vom 06.11.2019 und 09.03.2020 (Angaben in ng/l).

		FOSA	N- MeFOSAA	N- EtFOSAA	8:2 FTCA	5:3 Acid	7:3 Acid
	Bodensäule	0,021	0,021	0,021	0,021	0,021	0,052
06.11.2019	1	1,7	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
06.11.2019	2	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
06.11.2019	3	7,1	< BG	< BG	< BG	2,7	< BG
06.11.2019	4	1,5	< BG	< BG	< BG	16	4,8
09.03.2020	1	< BG	< BG	< BG	0,86	< BG	< BG
09.03.2020	2	1,3	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
09.03.2020	3	2,4	0,76	< BG	0,82	< BG	17
09.03.2020	4	< BG	< BG	0,92	< BG	5,1	< BG

14 ¹⁹F-NMR-Analysen zur Ermittlung des nicht extrahierbaren organisch gebundenen Fluors

Zu Beginn des FluorTECH-Projekts war ungeklärt, ob neben dem als extrahierbares organisch gebundenes Fluor (EOF) erfassbaren Organofluoranteil ein weiterer unbekannter nicht extrahierbarer Organofluoranteil in PFAS-belasteten Bodenproben aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden vorliegt. Ziel der Anwendung der ¹⁹F-Festkörper-NMR-Spektroskopie war die direkte, also extraktionsfreie, Quantifizierung des gesamten Organofluors, exemplarisch an Bodenproben aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden und der Vergleich der gefundenen Werte mit dem mit Methanol extrahierbaren organisch gebundenen Fluor. Aus der Differenz des mittels NMR gemessenen gesamten Organofluors und des nach methanolischer Extraktion ermittelten Organofluors (als Summe des Organofluors aus PFAS-Einzelsubstanzbestimmungen oder als EOF) ergibt sich der Anteil des nicht-extrahierbaren Organofluors.

Der Vorteil der NMR-Methode liegt darin, dass die Bodenprobe zerstörungsfrei und ohne vorherige Extraktion analysiert werden kann, sodass keine PFAS diskriminiert werden. Ein bedeutender Nachteil der Methode ist die geringe Empfindlichkeit der NMR-Technik verglichen z. B. mit der HPLC-MS-MS. Gegenüber der NMR-Spektroskopie von Lösungen ist die Festkörper-NMR-Spektroskopie auch unter dem sog. magischen Winkel (magic angle spinning, MAS) wegen der dabei auftretenden Peakverbreiterung nochmals unempfindlicher. Wegen der hohen PFAS- und EOF-Gehalte, die in Proben aus dem Untersuchungsgebiet in der Vergangenheit gemessen wurden und die im mg/kg-Maßstab lagen, wurde dennoch eine Möglichkeit gesehen, messbare Fluor-Signale in diesen Proben zu erhalten. Hierzu war allerdings die Aufnahme der NMR-Spektren durch Akkumulation der Messsignale über Messzeiten von mehreren Stunden bis zu etwa einem Tag notwendig.

Zum Zwecke dieser Messungen wurden zunächst zwei Paare von Bodenproben ausgewählt: jeweils eine Probe von einer bekanntermaßen hoch belasteten Fläche und zum Vergleich eine Probe von einer benachbarten und nach derzeitigem Kenntnisstand unbelasteten Fläche mit möglichst ähnlicher Bodenart. Da es aus anderen Projekten zur diffusen Hintergrundbelastung von Böden Hinweise gab, dass sich in wässrigen 2:1-Eluat von vor der Elution getrockneten Bodenproben höhere PFAS-Konzentrationen im Eluat ergeben, wurden die Proben sowohl getrocknet (Gefriertrocknung und Lufttrocknung bei 40 °C) als auch feldfrisch untersucht.

Mit Hilfe der unbelasteten Proben wurde ermittelt, welche Signale im ¹⁹F-NMR-Spektrum anorganischen Fluor-Spezies, z. B. in Mineralien wie CaF₂ oder Fluorapatit gebundenem Fluorid zuzuordnen sind. Zusätzliche Signale, die in den belasteten Proben auftreten, sollten dann organisch gebundenem Fluor zugeordnet werden. Dies geschah durch Vergleich der NMR-Spektren mit den Signalen der zwei in diesen Proben in hohen Gehalten vorkommenden käuflich erhältlichen Referenzverbindungen 6:2 diPAP und 8:2 diPAP sowie durch Vergleich mit ¹⁹F-NMR-Spektren von fluorierten Papierchemikalien, die in Lösung aufgenommen worden waren (Trier, 2011).

In Abbildung 66 und Abbildung 67 sind beispielhaft einige Ergebnisse der Messungen dargestellt.

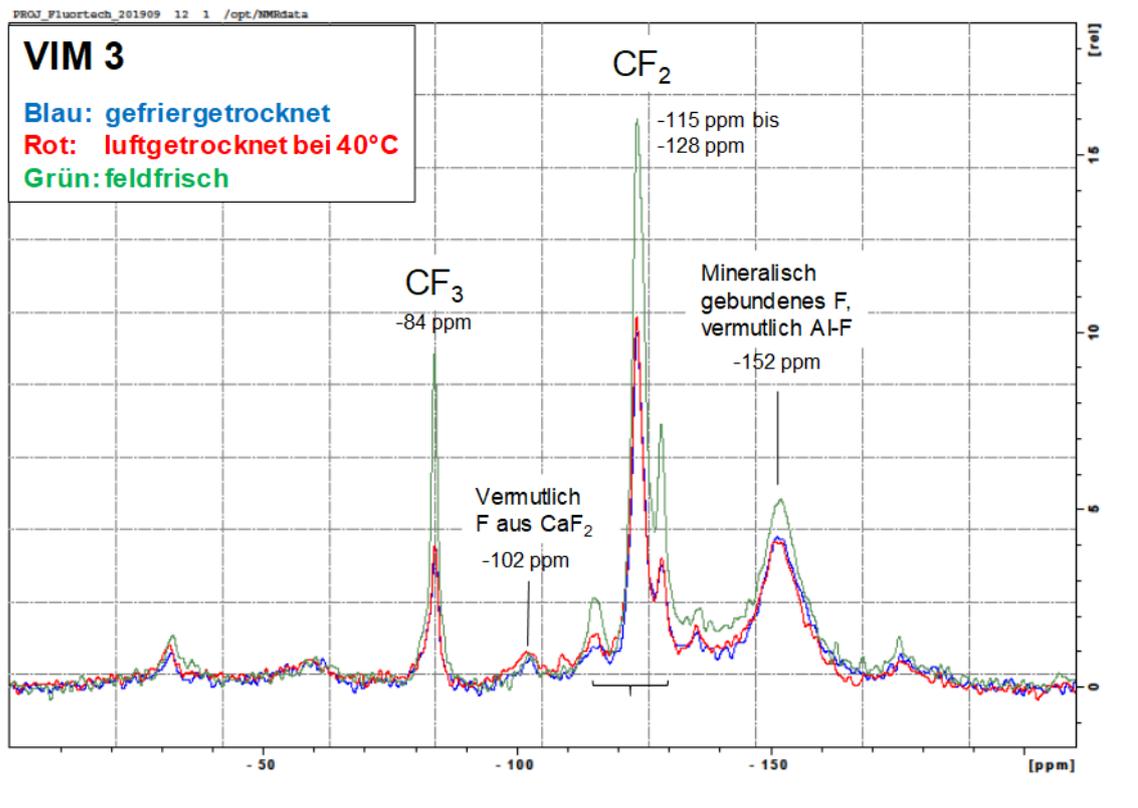


Abbildung 66: ¹⁹F-Festkörper-NMR-Spektrum der PFAS-belasteten Bodenprobe VIM3.

Wie aus Abbildung 66 hervorgeht, sind in der belasteten Probe VIM 3 deutlich die Signale der Fluoratome in den CF₂- und CF₃-Gruppen von Perfluoralkylketten zu erkennen. Dies steht in Einklang mit den in dieser Probe nachgewiesenen PFAS (PAP, diSamPAP, PFCA, PFSA). Daneben sind weitere, breite Signale zu erkennen, die auch in den nicht PFAS-belasteten Proben auftraten. Bei diesen handelt es sich um Fluorsignale aus der Bodenmatrix, die wahrscheinlich fluorhaltigen Mineralien zuzuordnen sind. Während sich die Spektren der unterschiedlich getrockneten Proben nicht unterscheiden, zeigt das Spektrum der feldfrischen Probe höhere Signale sowohl der CF₂- und CF₃-Gruppen als auch des mineralisch gebundenen Fluors. Dies ist sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass ¹⁹F in der feldfrischen Probe schneller relaxiert und damit in derselben Messzeit mehr Signal akkumuliert wird. Es handelt sich damit nicht zwangsweise um einen Effekt, der auf höhere Konzentrationen an fluorhaltigen Verbindungen zurückzuführen ist.

Nachdem qualitativ gezeigt werden konnte, dass in zwei hochbelasteten Böden aus dem Raum Rastatt-Baden/Baden Perfluoralkylgruppen enthaltende PFAS in ausreichend hoher Konzentration vorhanden sind, um sie mit der vergleichsweise unempfindlichen NMR-Methode nachweisen zu können, wurden weitere Experimente zur Quantifizierung der Gehalte mittels ¹⁹F-NMR-Spektroskopie durchgeführt. Hierzu wurde die Probe Vim 3 (Trocknung bei 40 °C) mittels bekannten Gehalts an Referenzsubstanzen aufgestockt. Als Referenzverbindungen wurden zunächst Natriumfluorid (NaF) und Ammoniumtrifluoracetat (Ammonium-TFA) verwendet.

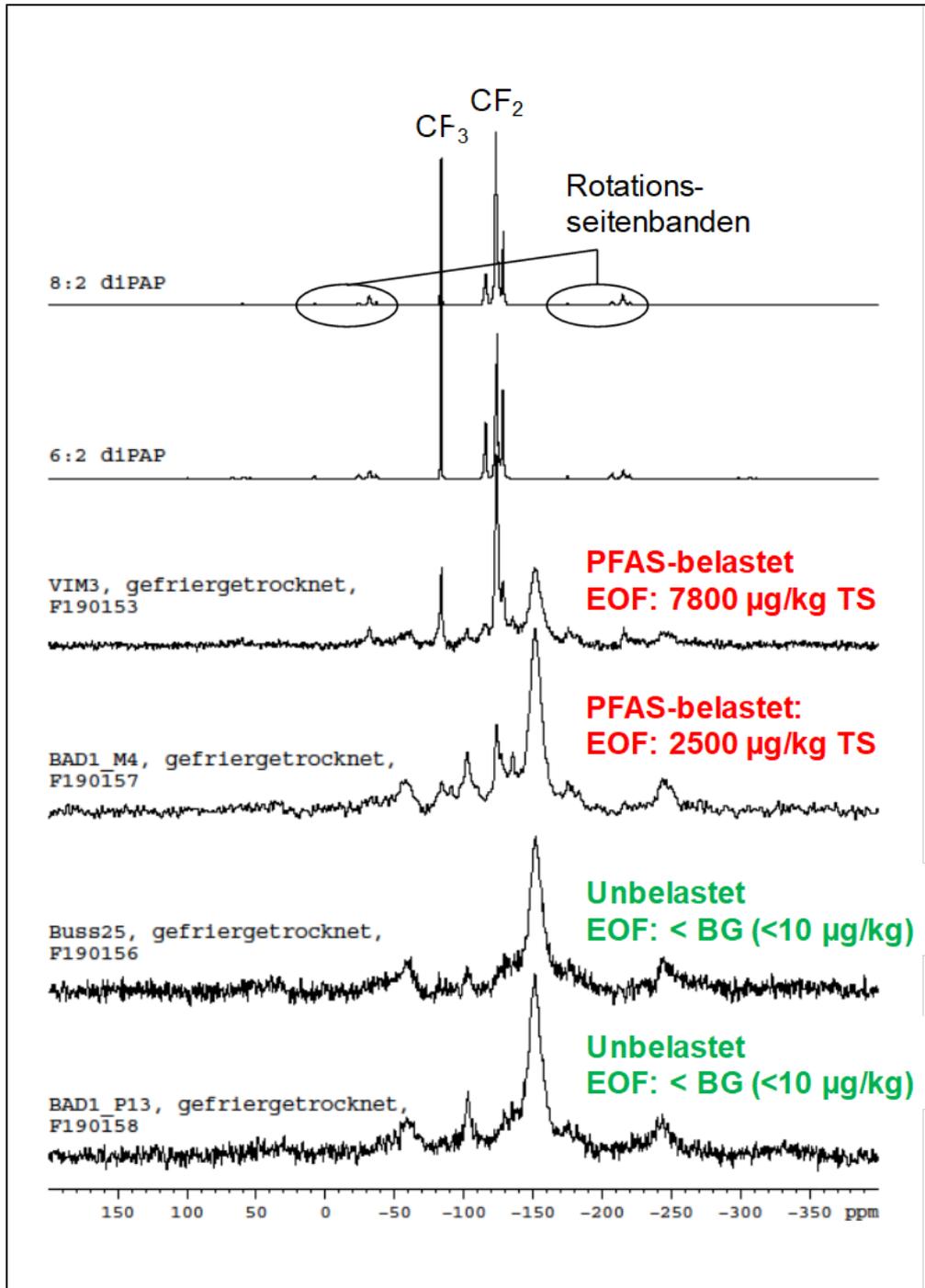


Abbildung 67: ^{19}F -Festkörper-NMR-Spektrum der gefriergetrockneten Bodenproben und der beiden Referenzstandards 6:2 diPAP und 8:2 diPAP; uneinheitliche Ordinatenkalierung für die einzelnen Spektren.

Zum Aufstocken wurde 1 g Boden in einem kleinen Becherglas aus Borosilikatglas vorgelegt und 1 ml einer wässrigen Lösung mit dem gewünschten Fluorgehalt zugegeben. Bei dem zugegebenen Volumen von 1 ml ließ sich die Bodenprobe gleichmäßig durchfeuchten und es war davon auszugehen, dass der Fluorgehalt einigermaßen homogen in der Probe verteilt war. Nach der Zugabe der fluorhaltigen wässrigen Lösung wurde die Probe bei 40 °C im Trockenschrank getrocknet.

Zunächst wurde mit NaF auf 10 mg/kg F Boden aufgestockt. Im Spektrum der aufgestockten Probe war jedoch kein Signal des NaF zu sehen, sondern das Spektrum unterschied sich nicht von dem der nicht aufgestockten Probe. Dies kann mehrere Ursachen haben: Zum einen war der aufgestockte Fluorgehalt vergleichsweise gering, da deutlich mehr als 10 mg/kg Organofluor im nativen Boden enthalten sind (das zeigte sich bei der späteren Standardaddition mit weiteren Modellsubstanzen, s. u.) Des Weiteren ist es möglich, dass das Fluorid sehr langsam relaxiert und darum unter den Messbedingungen (2 s Abstand zwischen zwei Einzelmessungen) kein Signal ergab. Und schließlich können nach Aufstockung der Probe mit der wässrigen NaF-Lösung und anschließender Trocknung aufgrund der in der Bodenlösung enthaltenen Kationen, wie z. B. Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , verschiedene anorganische Fluoride auskristallisiert sein. Diese weiteren Fluoride geben Signale bei deutlich unterschiedlichen chemischen Verschiebungen (z. B. NaF: -220 ppm, KF: -135 ppm, MgF_2 : -200 ppm, CaF_2 : -105 ppm), sodass das Fluoridsignal auf eine Reihe von Signalen verteilt und jedes Signal damit nur von geringer Intensität ist.

Bei der Verwendung von Ammonium-TFA für die Standardaddition kann prinzipiell ein vergleichbarer Effekt auftreten, d. h. nach Zugabe der Standard-Lösung und dem Trocknen liegen auch die Na^+ -, K^+ -, Mg^{2+} - oder Ca^{2+} -Salze vor; die chemische Verschiebung der Fluoratome in der CF_3 -Gruppe wird davon aber nur wenig beeinflusst, und man sieht das Signal im Spektrum an ähnlicher Stelle.

Es wurde daher eine weitere Teilprobe mittels Ammonium-TFA ($\text{NH}_4\text{CF}_3\text{COO}$) auf 1000 mg/kg F aufgestockt. Danach war die Linie des Fluors in der CF_3 -Gruppe deutlich im Spektrum zu erkennen. Die im Spektrum des nativen Bodens vorhandene CF_3 -Linie aus den im Boden enthaltenen Organofluorverbindungen war bei -83 ppm zwar ebenfalls noch sichtbar, aber von der viel stärkeren Linie des Ammonium-TFA überlagert. Um alles Organofluor im Boden zu erfassen, wurde daher wie folgt vorgegangen: Im Spektrum des nativen (nicht aufgestockten) Bodens kann man die relativen Anteile der CF_3 - und CF_2 -Signale durch Integration bestimmen. Das Integral des CF_3 -Signals betrug ca. 18 % des Integrals des CF_2 -Signals. Bei der aufgestockten Probe wurde einmal über den gesamten CF_3 -Bereich integriert und einmal über den CF_2 -Bereich. Das Integral des CF_3 -Signals entspricht daher der Summe der Signale aus TFA und den Signalen der im nativen Boden bereits enthaltenen CF_3 -Gruppen. Die Integrale wurden so skaliert, dass das CF_3 -Integral abzüglich 18 % des CF_2 -Integrals einen Wert von 1000 annimmt. Das entspricht dann gerade dem Gehalt in mg/kg F im Boden. Es wurden auf diese Weise für das im nativen Boden enthaltene Organofluor 14 mg/kg (als CF_3 -Gruppen) und 77 mg/kg F (als CF_2 -Gruppen) bestimmt, insgesamt also 91 mg/kg F. Dieser Wert ist aus verschiedenen Gründen nur als Abschätzung der Größenordnung zu verstehen. Insbesondere war der aufgestockte Organofluorgehalt etwa eine Zehnerpotenz höher als der damit ermittelte Gehalt im Boden. Außerdem können die unterschiedlichen Fluorspezies verschieden schnell relaxieren. Die gewählte Wiederholzeit bei der Messung kann daher für einige Linien zu klein gewesen sein und das Integral relativ zu gering.

Daher wurde eine weitere Quantifizierung unter optimierten Bedingungen durchgeführt. Dabei wurden durch Standardaddition mit Ammonium-TFA in einer geeigneten Größenordnung (100 mg/kg F) und unter Verlängerung der Messzeit zwei als wichtig erachtete Fehlerquellen ausgeschlossen. Das Spektrum dieser Messung ist zusammen mit der Integration in Abbildung 68 gezeigt.

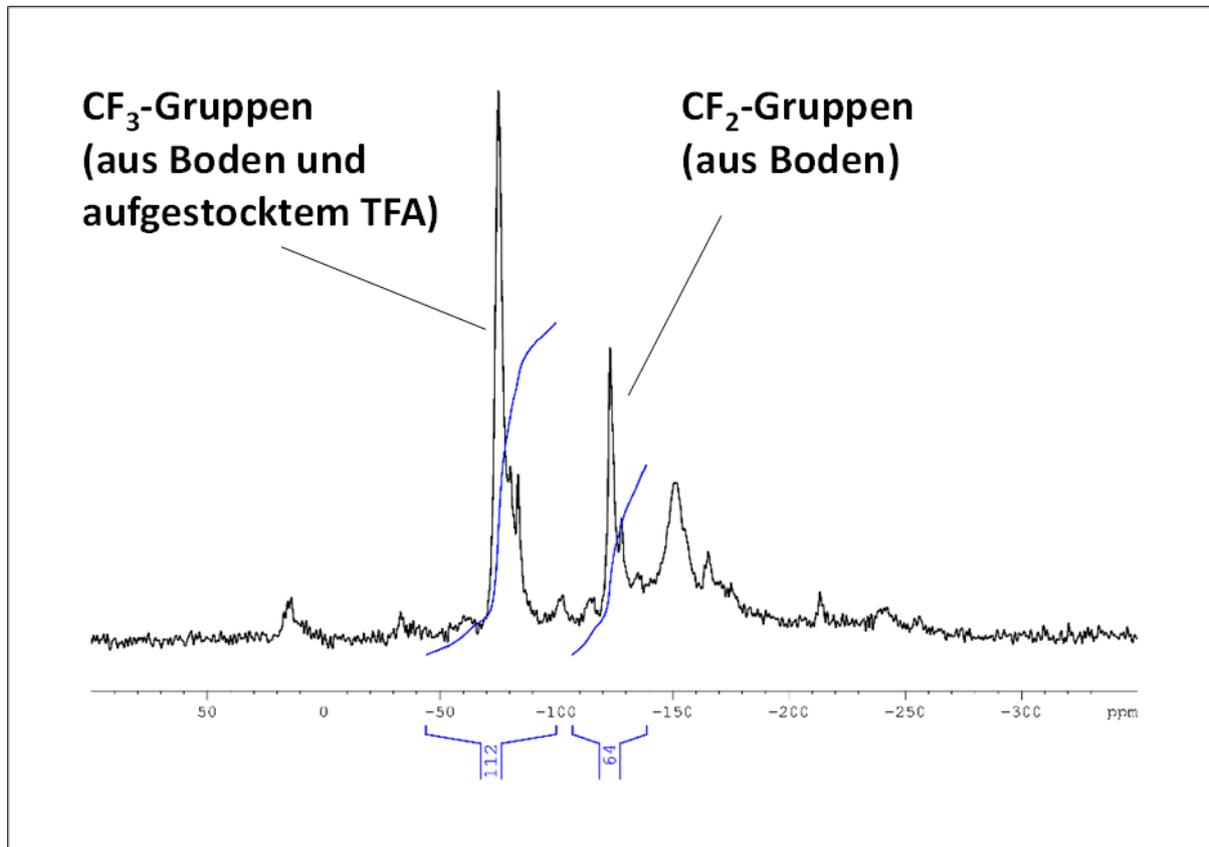


Abbildung 68: ^{19}F -Festkörper-NMR-Spektrum (mit Integrationsgrenzen) der mit 100 mg/kg aufgestockten Probe Vim 3.

Es wurde bei dieser Messung die zehnfache Anzahl an Akkumulationen aufgenommen und so ein etwa um den Faktor drei besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis erhalten. Die Quantifizierung analog der oben beschriebenen Vorgehensweise lieferte für den Organofluor-Gehalt des Bodens 64 mg/kg F in Form von CF₂-Gruppen und 12 mg/kg F in Form von CF₃-Gruppen, insgesamt also 76 mg/kg F Organofluor. Dieser Wert lag in der ähnlichen Größenordnung wie bei der Standardaddition mit 1000 mg/kg F und ist aufgrund der Messung unter optimierten Bedingungen als der genauere einzuschätzen.

Die Quantifizierungsexperimente wurden auf die beiden weiteren Modellsubstanzen PFBS und PFOA sowie auf Standardadditionen mit vier Aufstockungen (0 mg/kg, 50 mg/kg, 100 mg/kg und 200 mg/kg) erweitert, um zu sehen, ob das Ergebnis unabhängig von der eingesetzten Modellsubstanz ist. Dabei wurden auch Wiederholmessungen bei verschiedenen NMR-Bedingungen (Relaxationszeit, Anzahl an Akkumulationen) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 45 im Anhang wiedergegeben.

Die Aufstockungen mit TFA und PFBS wurden mit einer wässrigen Standardlösung und die Aufstockungen von PFOA mit einer methanolischen Standardlösung durchgeführt, indem unterschiedliche, kleine Volumina der Lösungen auf 1 g der getrockneten, gemahlene (pulverisierten) Bodenprobe gegeben und bei 40 °C in einem kleinen Becherglas (TFA und PFBS) bzw. in einem Zentrifugenröhrchen aus Polypropylen (PP) zur Trockene eingeeengt wurde. Bei der Aufstockung mit PFBS wurden u. a. verschiedene Rotoren für die NMR-Messung befüllt, um einen ersten Hinweis auf die Homogenität der aufgestockten Proben zu erhalten.

Der mittels ¹⁹F-NMR-Spektroskopie ermittelte Organofluorgesamtgehalt aus CF₂- und CF₃-Gruppen aus allen in Tabelle 44 im Anhang enthaltenen Werten betrug 87 mg/kg ±11 mg/kg. Begleitend zur Organofluorbestimmung mittels ¹⁹F-NMR-Standardaddition wurde an der Probe Vim 3 auch der Organofluorgehalt aus bekannten PFAS mittels Einzelsubstanzanalytik (nativ und nach TOP-Assay) sowie über den EOF bestimmt. Die Ergebnisse fasst Tabelle 22 zusammen. Die Ergebnisse der Einzelstoffanalytik finden sich in Tabelle 45 im Anhang. Der mittels ¹⁹F-NMR-Spektroskopie ermittelte Wert lag damit etwa um eine Zehnerpotenz höher als ΣF aus PFAS (8,4 mg/kg TS) bzw. dem EOF (6,3 mg/kg TS) in dieser Probe. Trotz der geringen Nachweisempfindlichkeit der ¹⁹F-NMR-Spektroskopie in Feststoffproben und der damit verbundenen Unsicherheit kann die Größenordnung von 85 bis 90 % für den Anteil an nicht extrahierbarem Organofluor in der untersuchten Bodenprobe als belastbar angesehen werden.

Tabelle 22: Organofluorgehalte im Boden Vim 3 in mg/kg F, bestimmt mittels Einzelsubstanzanalytik (nativ und nach TOP-Assay), als EOF und mittels ¹⁹F-NMR.

	F190151		F190155		F190159	
Trocknungsart	Feldfrisch		gefriergetrocknet		luftgetrocknet (40°C)	
	Nativ	TOP	Nativ	TOP	Nativ	TOP
F aus PFAS	9,3	6,9	8,1	7,4	8,4	6,3
EOF	8,4		7,8		6,3	
¹⁹F-NMR					87±11	

Sowohl die PFAS-Bestimmung als auch die EOF-Bestimmung erfolgen mittels Ultraschall-Extraktion mit Methanol. Im Gegensatz zum EOF werden die Wiederfindungen der PFAS bei der HPLC-MS-MS-Analytik mittels isotonenmarkierter internen Standards berücksichtigt, was erklärt, warum der nicht wiederfindungskorrigierte EOF-Wert geringer als ΣF aus der PFAS-Einzelstoffbestimmung ausfällt. Beim TOP-Assay kommt es zur Oxidation von Präkursoren, wie z. B. diPAP, die in den oxidierten Proben nicht mehr gemessen werden können. Eventuell entstandene, unbekannte bzw. nicht analysierte fluorierte Oxidationsprodukte fehlen daher ggf. in der Fluorbilanz nach Oxidation. Des Weiteren erleiden sog. Fluortelomerverbindungen beim TOP-Assay zu einem gewissen Grad Perfluoralkylketten-Verkürzungen, bei denen Fluoridionen abgespalten werden. Dies sind zwei Gründe, warum die mittels TOP-Assay bestimmten Organofluor-Gehalte etwas geringer ausfallen als die Organofluorgehalte ohne Oxidation, bei der eine Reihe wichtiger Präkursoren (PAP, SamPAP) ebenfalls gemessen wurden. Der beste Vergleichswert für das Ergebnis der ¹⁹F-NMR-Messung ist daher ΣF aus der PFAS-

Einzelstoffbestimmung, bestimmt an der bei 40 °C getrockneten Probe, die auch bei der NMR-Messung verwendet wurde.

Unter Berücksichtigung von ΣF aus PFAS von 8,4 mg/kg TS beträgt der nicht extrahierbare Organofluor-Anteil in dieser Probe etwa 90 %. Dies stützt die Arbeitshypothese, dass ein Großteil des Organofluors in den mit PFAS-kontaminiertem Papierschlamm/Kompost-Gemisch beaufschlagten Oberböden im Raum Rastatt/Baden-Baden in Form von fest an die Bodenmatrix gebundenen Rückständen vorliegt, die nicht mittels der Ultraschall-gestützten Extraktion bei der Einzelstoffanalytik und bei der EOF-Bestimmung erfasst werden können.

Aus den Gehalten an CF_2 - und CF_3 -Gruppen in Tabelle 44 im Anhang ergibt sich über alle sechs Bestimmungen ein mittleres CF_2/CF_3 -Verhältnis von 9,7/1. Läge nur PFAS mit unverzweigten Perfluoralkylketten in der Probe vor, läge die mittlere Kettenlänge also zwischen C_{10} und C_{11} . Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der PFAS-Analytik mittels HPLC-MS/MS, die durch hohe Gehalte an C_8 -, C_{10} - und C_{12} -PFCA sowie C_8 -PFSA (PFOS) sowie deren Vorläuferverbindungen (z. B. PAP, SAMPAP) charakterisiert ist. Auch längerkettige PFCA bis C_{14} wurden im methanolischen Bodenextrakt dieser Probe gefunden. Aufgrund des Vorliegens von verzweigten Isomeren ist die mittlere Perfluoralkylkettenlänge der in der Probe enthaltenen PFAS etwas größer als oben beschrieben.

15 Untersuchungen zum TOP-Direkt-Assay

Zur analytischen Erfassung von Vorläufersubstanzen, die sich einer Einzelstoffanalytik entziehen, wird häufig auf den sog. TOP-Assay zurückgegriffen (TOP: total oxidizable precursor). Bei diesem Analyseverfahren werden die Vorläuferverbindungen durch Oxidationsreaktionen in perfluorierte Alkylverbindungen, in der Regel PFCA, umgewandelt. Zur Analyse von Feststoffen wird standardmäßig zunächst ein methanolischer Extrakt hergestellt, der dann mit dem Oxidationsmittel in Kontakt gebracht wird (Houtz und Sedlak, 2012). Diese Vorgehensweise hat den Nachteil, dass nur die mit Methanol extrahierbaren organischen Fluorverbindungen erfasst werden. Aus diesem Grund wurde die Möglichkeit einer direkten Oxidation von Feststoffproben (TOP-Direkt-Assay) untersucht.

Bei der direkten Oxidation einer Feststoffprobe ist davon auszugehen, dass aufgrund von konkurrierenden Reaktionen der Matrixbestandteile eine erhöhte Zehrung des Oxidationsmittels im Vergleich zur Oxidation des methanolischen Bodenextraktes erfolgt. Aus diesem Grund wurden in einem ersten Schritt Versuche zur Optimierung der Oxidationskraft durchgeführt. Bei einem solchen Up- bzw. Downscaling des TOP-Assays ist es erforderlich, sowohl die Konzentration des Oxidationsmittels Kaliumperoxidisulfat als auch die der Natronlauge anzupassen. Eine alleinige Erhöhung der Konzentration an Peroxodisulfat führt unter der thermischen Aktivierung zur Bildung von hochreaktiven Sulfatradikalen, welche in Folgereaktionen die perfluorierten Carbonsäuren zersetzen (Bruton und Sedlak, 2017). Dieser Effekt wurde auch im Rahmen von FluorTECH bestätigt (Janda et al., 2019).

Zur Optimierung der Methode wurde die Wiederfindung von perfluorierten Carbon- und Sulfonsäuren nach TOP-Direkt-Assay geprüft. Im Gegensatz zum TOP-Assay eines Bodenextraktes besteht beim TOP-Direkt-Assay die Möglichkeit einer verminderten Wiederfindung u. a. aufgrund von (i) Sorption der Stoffe an der Feststoffmatrix, (ii) nicht ausreichender oder zu hoher Oxidationskraft oder (iii) der verschlechterten Rücklösung aus dem Salzlückstand nach der Entfernung des Wassers. Zudem kann die unvollständige Oxidation löslicher Probenbestandteile aufgrund von Matrixeffekten zu Problemen bei der Analyse der PFAS mittels HPLC-MS/MS führen.

Die Ergebnisse der ersten Versuche mit Bodenproben sind in Abbildung 69 dargestellt. Mit Ausnahme der langkettigen Verbindungen Perfluortridecansäure (PFTrDA) und Perfluortetradecansäure (PFTeDA) waren die Wiederfindungen der PFAS mit Werten von über 60 % zufriedenstellend. Die Matrixeffekte waren gering, weshalb die unvollständige Wiederfindung vornehmlich auf die verminderte Extraktionsausbeute zurückgeführt wird.

Die Versuche mit Pflanzenmaterialien ergaben allerdings deutlich geringere Wiederfindungen, u. a. bedingt durch eine verminderte Extraktionseffizienz und teilweise starke Matrixeffekte. Zudem wurden je nach Pflanzenmatrix sehr spezifische Wiederfindungen beobachtet (z. B. Maisblatt 30 – 60 % und Maiskornmehl mit max. 30 % Wiederfindung). Eine Hypothese zur Erklärung dieser Minderbefunde ist, dass die Analyten an den Salzkristallen oder Matrixbestandteilen adsorbieren bzw. von diesen eingeschlossen werden und nicht rückgelöst werden können.

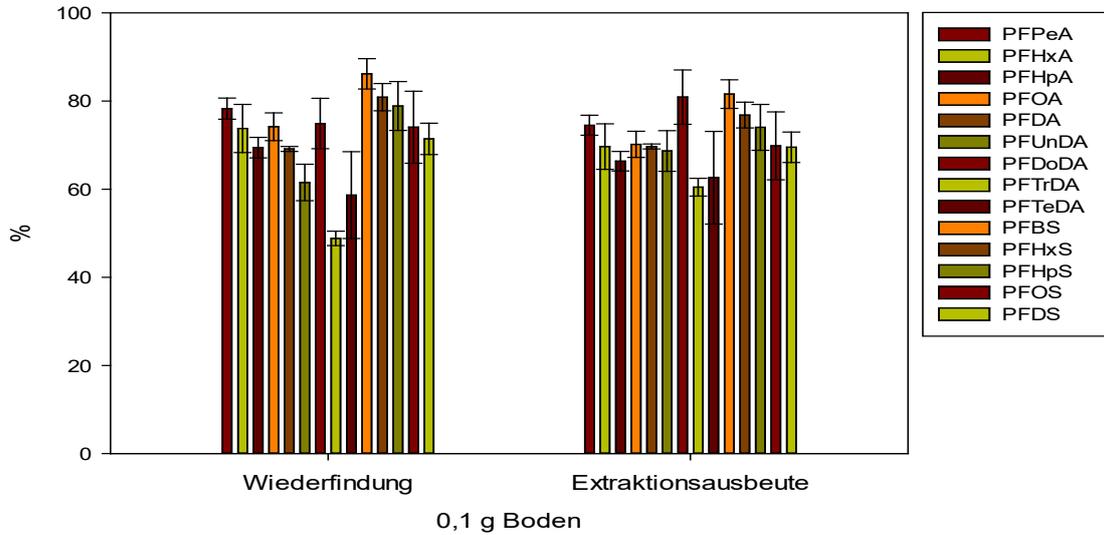


Abbildung 69: Absolute Wiederfindung und Extraktionsausbeute ausgewählter perfluorierter Carbon- und Sulfonsäuren in Boden (0,1 g Boden anstelle eines Bodenextraktes und verdoppelte Oxidationskraft, sonst Originalprotokoll nach Janda et al., 2019).

Aus diesem Grund wurde versucht das während des Aufschlusses entstandene Sulfat über Bariumkartuschen aus der Lösung zu entfernen. Bei dem anschließend notwendigen Nachspülen der Kartuschen mit Methanol wurde die eigentlich abzutrennende Salzmatrix allerdings wieder rückgelöst, sodass eine Abtrennung der Salze auf diese Weise nicht erfolgreich war. Deshalb wurde eine Aufreinigung der oxidierten Aufschlusslösung mittels eines schwachen Anionenaustauschers getestet. Auch dieser Ansatz führte allerdings zu keiner Verbesserung der Wiederfindung und wurde somit nicht weiterverfolgt. Schlussendlich wurde wieder mit der Fest/Flüssig-Extraktion nach Janda et al. (2019) gearbeitet und ein zusätzlicher Lösungsmittel-austausch über Methanol sowie einem Methanol/Wasser-Gemisch (70:30 v/v) durchgeführt, um die Salzkristallstrukturen des oxidativen Aufschlusses aufzubrechen. Diese Maßnahmen führten allerdings ebenfalls zu keiner verbesserten Wiederfindung, lediglich die Suppression der pflanzlichen Matrices wurde verringert, was sich jedoch nur in geringem Maße in der Wiederfindung widerspiegelte. Auch ein konträrer Ansatz wurde verfolgt: Anstatt eines polaren Lösungsmittels wurde mit Methyl-tert.-butylether (MTBE) ein apolares Lösungsmittel für die Extraktion der Analyten gewählt. Hintergrund für diese Entscheidung war das mögliche Aus-salzen der PFCA, wodurch diese theoretisch aufgrund der hohen Salzfracht nicht mehr dissoziiert vorliegen und ihre polaren Eigenschaften verlieren (Jeon et al., 2011). Jedoch führte dies gleichermaßen zu keiner Verbesserung der Wiederfindung, sondern der gegenteilige Effekt wurde beobachtet. Mit größerem Anteil an MTBE konnte eine Verringerung der Wiederfindung beobachtet werden.

Neben der schlechten Extraktion der Analyten aus dem Salz-Probenmatrix-Gemisch stellt eine möglicherweise unvollständige Oxidation von Vorläufersubstanzen ein potenzielles Problem dar. Es konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung der Oxidationskraft zu einer stärkeren Umsetzung der Vorläufersubstanzen führt, eine 100 %-ige Umsetzung konnte trotzdem nicht

erreicht werden. Insbesondere bei pflanzlichen Matrizes konnte praktisch kein Umsatz festgestellt werden.

Die Ergebnisse zur Untersuchung der direkten Oxidation von Feststoffproben (TOP-Direkt-Assay) haben gezeigt, dass die Durchführung des Assays für jede Matrix und somit für jede Probe aufwendig angepasst werden müsste, da ansonsten die Ergebnisse nicht miteinander vergleichbar sind und somit die Aussagekraft stark begrenzt ist. Aus diesem Grund wird derzeit die Verwendung des TOP-Assays nach methanolischer Extraktion als zielführend angesehen.

16 Einfluss der Trocknung von Bodenproben auf die PFAS-Gehalte im wässrigen Eluat

Die Herstellung und Analyse wässriger Eluate ist ein wichtiger Bestandteil des analytischen Werkzeugkastens zur Charakterisierung von PFAS-Belastungen in Böden. Ziel der Untersuchungen war es die Zusammenhänge zwischen dem Trocknungszustand des Bodens, der Art der Trocknung und der resultierenden Gehalte an PFAS im wässrigen Eluat systematisch zu untersuchen. Für die Versuche wurden sechs Böden unterschiedlicher Herkunft und PFAS-Belastung mit vier verschiedenen Trocknungsvarianten aufbereitet und die wässrigen Eluate auf PFAS untersucht (Abbildung 70). Die Auswahl der Böden erfolgte unter Einbindung des Landratsamts Rastatt und der LUBW. Folgende Böden wurden für die Versuche eingesetzt:

- drei Böden von unterschiedlichen Bodendauerbeobachtungsstellen der LUBW ohne bekannte Kontamination (Trochtelfingen, Odenheim (Stifterhof), Ubstadt-Weiher (Kislau))
- zwei Böden aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden, die bekanntermaßen mit einem hohen Anteil an Vorläuferverbindungen belastet sind (Hügelsheim, Bühl-Eisental)
- ein Boden von einem mit Feuerlöschschäumen kontaminierten Standort (Baden-Airpark).

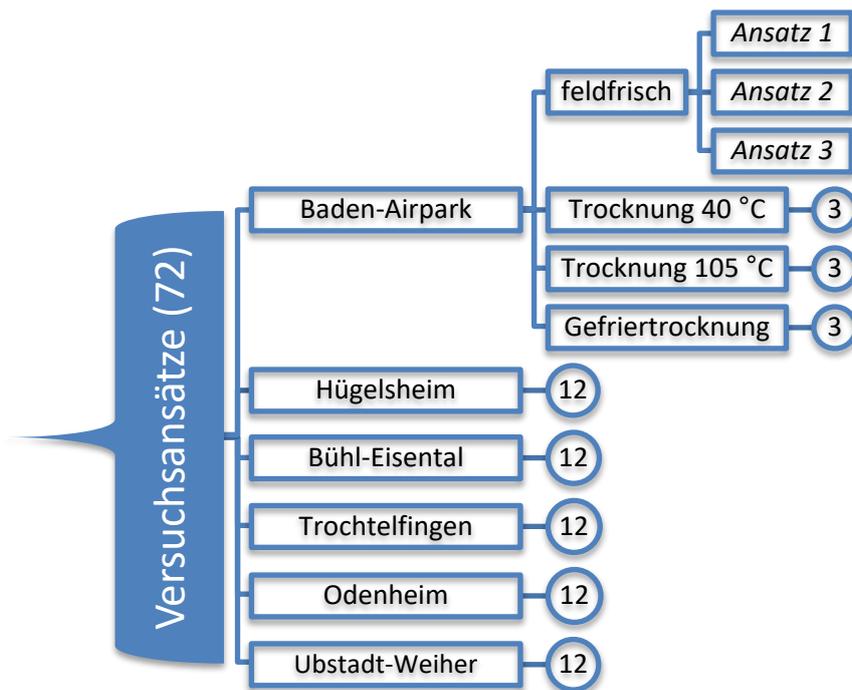


Abbildung 70: Versuchsansätze der Trocknungsversuche mit wässrigen Eluaten.

Alle Böden wurden vor der Eluatherstellung unterschiedlich vorbereitet:

- feldfrisch (Bestimmung des Wassergehalts, keine weitere Vorbehandlung)
- Trocknung bei 40 °C bis zur Einstellung der Gewichtskonstanz
- Trocknung bei 105 °C bis zur Einstellung der Gewichtskonstanz
- Gefriertrocknung

Die Herstellung der wässrigen Eluate erfolgte unter Berücksichtigung des Wassergehalts der Böden mit einem Flüssigkeit/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg. Die Analyse der Proben erfolgte

auf Perfluorcarbon- und Perfluorsulfonsäuren, die im Folgenden auch als Perfluoralkylsäuren (PFAA) bezeichnet werden. Die Proben der drei kontaminierten Standorte wurden zusätzlich auf PAP analysiert; außerdem wurde der TOP-Assay für die Böden aus Trochtelfingen, Hügelsheim und vom Baden-Airpark durchgeführt.

In Abbildung 71 sind die aufsummierten PFAA-Konzentrationen in den Eluaten für die drei Böden aus den Dauerbeobachtungsstellen dargestellt. Die Ergebnisse deuten auf ein ähnliches Muster in allen drei Böden hin. Die niedrigsten Konzentrationen wurden in der feldfrischen Variante gefunden, während sich die höchsten Gehalte für die Eluate der bei 105 °C getrockneten Böden ergaben. Die gefundenen Konzentrationen der bei 40 °C getrockneten und der gefriergetrockneten Böden liegen dazwischen und waren recht ähnlich. Die höchsten Konzentrationen wurden für die C8-Verbindungen PFOA und PFOS nachgewiesen. Des Weiteren fanden sich für perfluorierte Sulfonsäuren überwiegend höhere Konzentrationen für Homologe mit gerader Alkylkettenlängenzahl (PFBS, PFHxS, PFOS) und vergleichsweise niedrigere Konzentrationen für Homologe mit ungerader Alkylkettenlängenzahl (PFPeS, PFHpS, PFNS). PFPeA zeigte ebenfalls in den feldfrischen Proben die geringsten Gehalte. Es waren hier jedoch keine Unterschiede zwischen den Trocknungsarten zu erkennen, außer dass die Konzentrationen bei der 105 °C-Trocknung für die Böden aus Odenheim und Ubstadt-Weiher in allen drei Proben unter der Bestimmungsgrenze lagen.

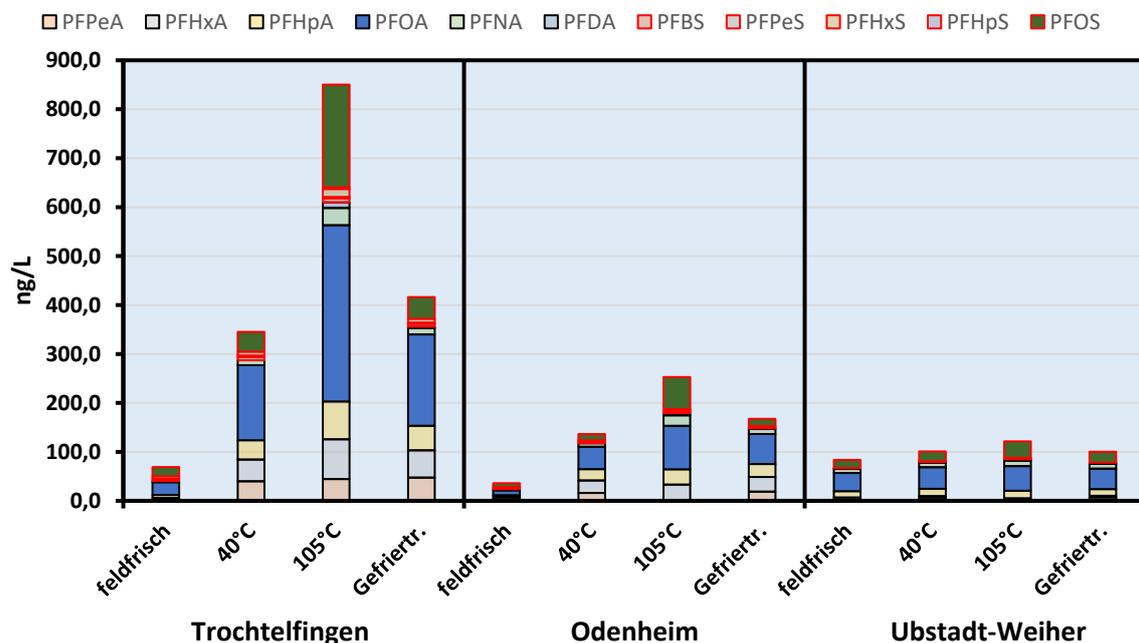


Abbildung 71: Summenkonzentration ausgewählter PFAA in Eluaten der Böden aus den Hintergrundflächen mit verschiedenen Trocknungsarten (Mittelwerte aus Triplikaten).

Ungeachtet der scheinbaren Trends konnten bei einer statistischen Auswertung der Daten (Kruskal-Wallis-Test) für die Böden aus den Hintergrundflächen signifikante Unterschiede zwischen verschiedenen Trocknungsvarianten nur im Trochtelfinger Boden und im Odenheimer Boden nachgewiesen werden.

Abbildung 72 fasst die Ergebnisse der PFAS-Analysen in den wässrigen Eluaten der drei belasteten Böden zusammen.

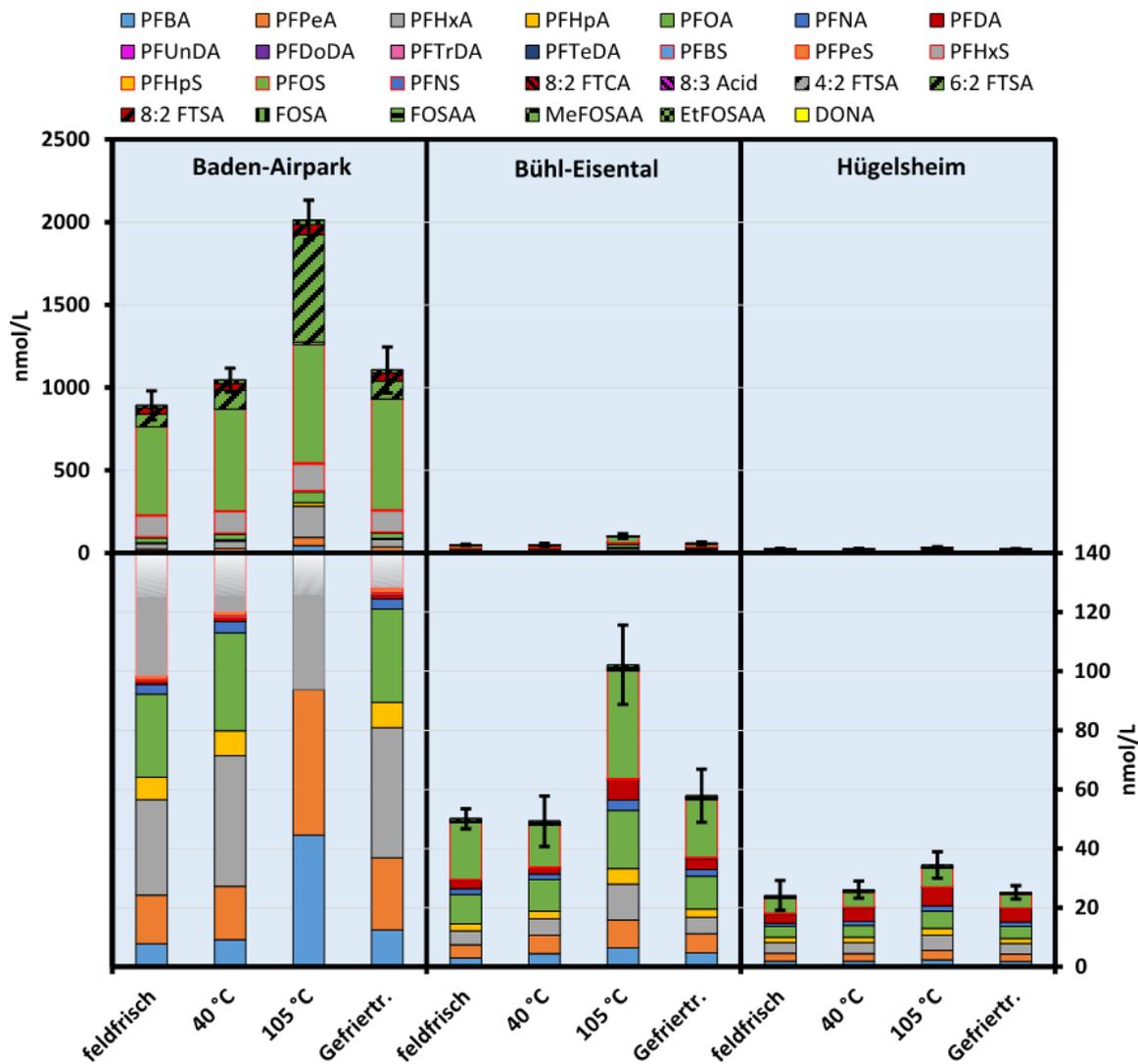


Abbildung 72: Summierte Konzentrationen untersuchter PFAS in wässrigen Eluaten belasteter Böden bei verschiedenen Trocknungsarten (Mittelwerte aus Triplikaten).

Die erhöhten Befunde in getrockneten Böden verglichen mit den feldfeuchten Proben, die sich bei den Böden aus den Hintergrundflächen gezeigt hatten, sind bei den Böden aus den belasteten Flächen nicht eindeutig zu erkennen. Die PFAS-Gehalte der feldfrischen Variante sowie der Varianten Lufttrocknung bei 40 °C und Gefrier Trocknung lagen bei jedem Boden in ähnlichen Bereichen. Die Überlappung der Konfidenzintervalle lässt vermuten, dass die Konzentrationen im Eluat sich nicht signifikant unterscheiden. Es ist zu vermuten, dass der Konzentrationsanstieg durch die Trocknung, wie er bei den Böden mit Hintergrundbelastung beobachtet wurde, bei einer hohen Belastung weniger ins Gewicht fällt oder zu keinem merklichen Effekt führt.

Wie schon bei den Flächen mit Hintergrundbelastung bildet die Lufttrocknung bei 105 °C auch bei belasteten Böden eine Ausnahme. Bei dieser Variante lag die summierte Konzentration

sowohl im durch Feuerlöschschäume kontaminierten Boden (Baden-Airpark) als auch in den mit Papierschlammern beaufschlagten Böden signifikant höher als bei den anderen Varianten. Im Vergleich zum Mittel aus den anderen drei Varianten war die Konzentration bei der 105 °C-Trocknung im Boden vom Baden-Airpark um 98 % erhöht, in den Böden aus Bühl-Eisental und Hügelsheim um jeweils 95 % und 37 %. Die Erhöhung kommt vor allem durch einen Anstieg der PFCA-Konzentrationen zustande, die in den Böden Baden-Airpark und Bühl-Eisental meist annähernd plus 100 % betragen. Im vor allem mit C8- (grün) und C6-Verbindungen (grau) belasteten Boden vom Baden-Airpark lagen die Anstiege für PFOS und PFHxS hingegen lediglich bei jeweils 16 % und 26 %. Im Boden aus Bühl-Eisental betrug der Anstieg der PFOS-Konzentration allerdings auch 103 % bezogen auf das Mittel der anderen Trocknungsvarianten. Am meisten sticht jedoch der Anstieg der Konzentration von 6:2 FTSA um plus 560 % im Boden vom Baden-Airpark hervor. Die Vorläuferverbindung scheint bei der Trocknung nicht zerstört zu werden, könnte aber gegebenenfalls aus weiteren Vorläufern gebildet worden sein. Der Anstieg der Konzentration einer Vorläuferverbindung durch die Trocknung lässt vermuten, dass physikalisch-chemische Prozesse beim Konzentrationsanstieg durch das Trocknen eine entscheidende Rolle spielen, beispielsweise durch Effekte, wie Bindungsspaltungen an der organischen Bodenmatrix. Gleichzeitig kann zum jetzigen Zeitpunkt die Beteiligung von biologischen Prozessen nicht völlig ausgeschlossen werden.

Bei jeweils einem Boden der drei unterschiedlichen Belastungen wurden zusätzlich Eluate mit dem TOP-Assay behandelt (Abbildung 73). Die Anstiege der Summenkonzentrationen beim TOP-Assay lagen im Mittel bei 10 % (Trochtelfingen, Hintergrundfläche), 20 % (Hügelsheim, Papierschlammbelastung) und 160 % (Baden-Airpark, Löschaumbelastung).

Auffällig ist, dass nach der 105 °C-Trocknung ein signifikanter Anstieg der Konzentrationen durch den TOP-Assay von 23 % festgestellt wurde. Der Wert kommt hauptsächlich durch die hohen Anstiege der Konzentrationen von PFBA (120 %) und PFPeA (45 %) zustande, während die Konzentrationen der anderen PFCA lediglich zwischen 2 % (PFNA) und 11 % (PFHpA) anstiegen. Die PFDA-Konzentration schien beim TOP-Assay in der 105 °C-Variante im Mittel sogar abzunehmen (16 %). Allerdings wurde diese Substanz sowohl vor als auch nach der Oxidation nur in geringen Konzentrationen (14 ng/l) und damit mit größeren Messunsicherheiten nachgewiesen.

Von der Fläche in Hügelsheim ist bekannt, dass sie in größeren Mengen mit PAP belastet ist. Da PAP nur schwer wasserlöslich sind, lagen die PAP-Konzentrationen in den Eluaten unterhalb ihrer Bestimmungsgrenze von 50 ng/l. Es konnten in den Eluaten lediglich geringe Konzentrationen an sulfonamidbasierten Vorläuferverbindungen sowie an Fluortelomerverbindungen nachgewiesen werden. Diese alleine erklären zwar nicht den Anstieg von 20 % durch den TOP-Assay, allerdings sind geringe, nicht nachweisbare Konzentrationen von z. B. PAP aufgrund der höheren Bestimmungsgrenzen für die PAP möglich. Die größeren Anstiege beim Boden aus dem Baden-Airpark lassen auf das Vorkommen einer größeren Menge wasserlöslicher Präkursoren schließen, die nicht im Untersuchungsspektrum enthalten waren. Damit ist die Probe vom Baden-Airpark die einzige, bei der der Konzentrationsanstieg durch den TOP-Assay den durch die Lufttrocknung bei 105 °C übersteigt.

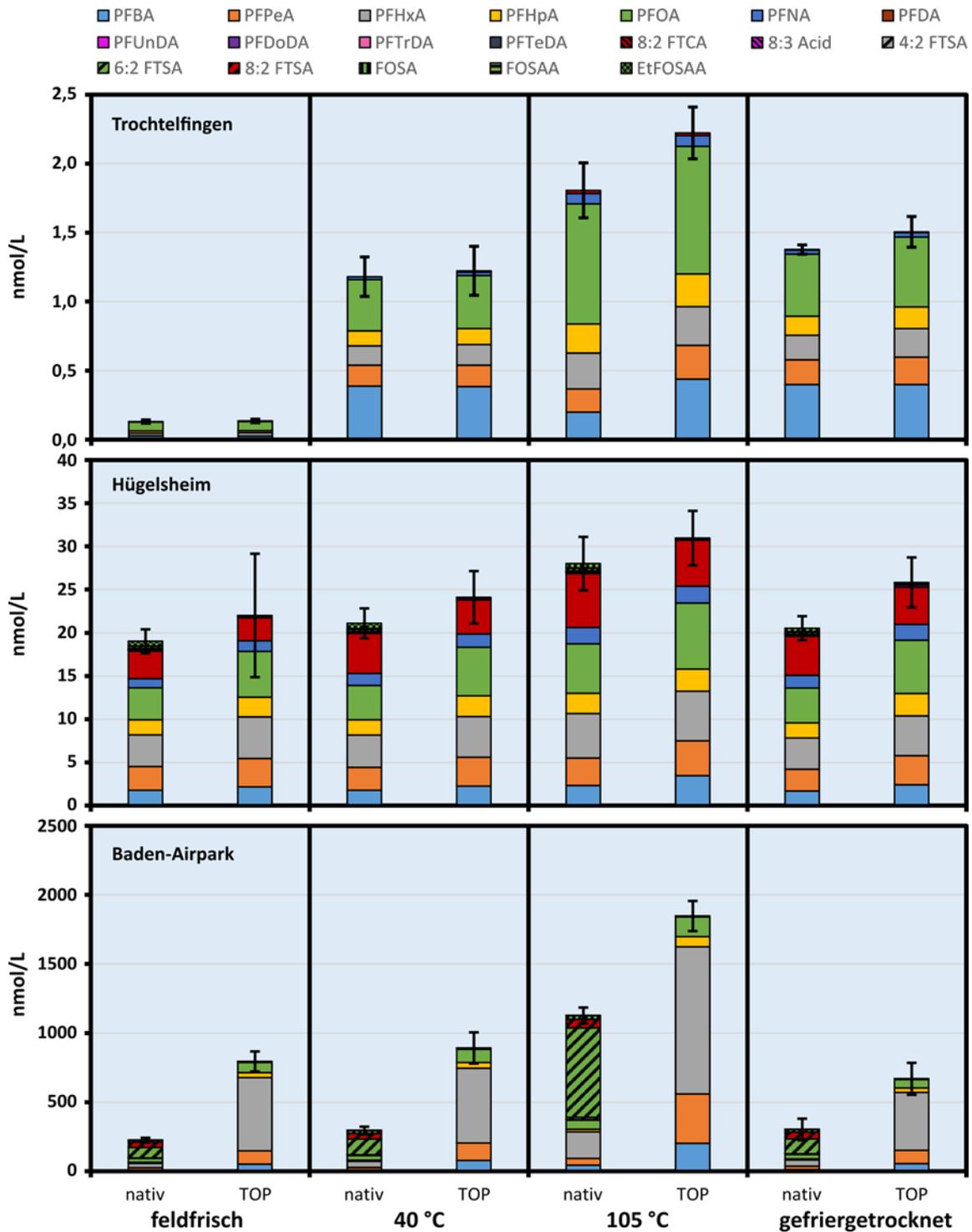


Abbildung 73: Summierte Konzentrationen von PFAS vor TOP-Assay und PFCA nach TOP-Assay in drei Böden. Von oben nach unten: Hintergrundbelastung, Papierschlammbelastung, Löschschaumbelastung.

In weiteren Versuchen wurden die beiden mit Papierschlamm belasteten Böden mit Methanol extrahiert. Die Versuche sollten klären, ob auch im Methanolextrakt ein Trocknungseffekt zu erkennen ist. Es wurden jeweils der feldfrische Boden und der gefriergetrocknete Anteil des Bodens untersucht. Der gefriergetrocknete Boden wurde standardmäßig in der Kugelmühle

gemahlen. Der feldfrische Teil wurde nach Siebung nicht weiter zerkleinert. Die gemessenen Konzentrationen der feldfrischen Variante wurden über den Wassergehalt des Bodens normiert. Abbildung 74 zeigt die Ergebnisse.

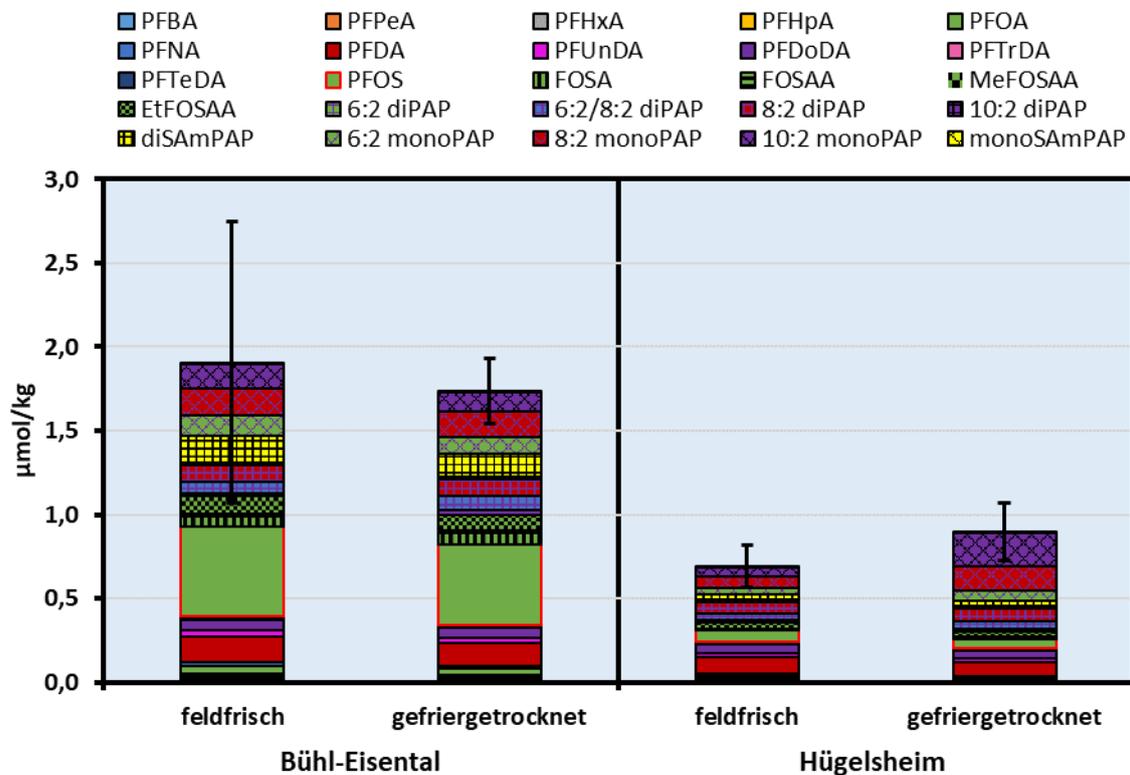


Abbildung 74: PFAS-Konzentrationen in Methanolextrakten von mit Papierschlamm belasteten Böden.

Die Untersuchung im Methanolextrakt machte die Belastung mit PAP in den Böden deutlich. Im Bühl-Eisentaler Boden traten PAP in Konzentrationen von bis zu 200 µg/kg (diSAmPAP) und im Hügelsheimer Boden von bis zu 140 µg/kg (10:2 monoPAP) auf. Insgesamt wies der Boden aus Bühl-Eisental eine PFAS-Summenkonzentration von 1.100 µg/kg auf, der Boden aus Hügelsheim eine Summenkonzentration von 580 µg/kg.

In beiden Böden war vor der Korrektur in der feldfrischen Probe eine leichte Erhöhung durch die Trocknung zu sehen (12 % bis 31 %). Nach Anpassung der Werte an den Wassergehalt der Böden überstieg die PFAS-Summe der feldfrischen Probe die in der gefriergetrockneten Probe im Bühl-Eisentaler Boden nur noch leicht. Für den Hügelsheimer Boden verblieb eine Erhöhung von 22 %. In keinem Boden waren die Unterschiede zwischen den Varianten bei einem Signifikanzniveau von 95 % signifikant. Der große Fehlerbalken bei der feldfrischen Variante des Bodens aus Bühl-Eisental in Abbildung 74 offenbart allerdings ein grundsätzliches Problem beim Auslassen der Probenmahlung vor der Methanolextraktion: eine potenziell geringe Probenhomogenität. Die Ergebnisse der orientierenden Versuche legen also nahe, nicht auf die Trocknung und das Mahlen beim Methanolextrakt zu verzichten.

17 Vergleichsuntersuchung zur PFAS-Analytik in verschiedenen Matrices

Um die Leistungsfähigkeit verschiedener Labore hinsichtlich der PFAS-Analytik in unterschiedlichen Matrices und die Vergleichbarkeit der erhaltenen Analysenergebnisse besser beurteilen zu können, wurde eine Vergleichsuntersuchung organisiert und durchgeführt. An der Vergleichsuntersuchung nahmen insgesamt 14 Labore teil. Es wurden eine Grundwasserprobe aus dem Raum Rastatt, zwei Bodenproben sowie zwei unterschiedliche Pflanzenproben (d. h. unterschiedliche Pflanzen bzw. Pflanzenkompartimente) untersucht. Die Bodenproben bestanden aus einem Boden aus einer nachweislich mit PFAS belasteten Fläche sowie aus einer Fläche mit Gehalten nahe des Beurteilungswertes. Als pflanzliche Matrices kamen Topinambur-Knollen eines belasteten Standorts sowie Sojabohnen-Hülsen aus einem Gefäßversuch mit dotiertem Boden zum Einsatz. Den teilnehmenden Laboren wurde freigestellt, eine Auswahl dieser Proben zu untersuchen und auch nur einen Teil der gewünschten Analyten zu analysieren. Die Analyten und Probenmatrices sind in Tabelle 23 dargestellt.

Tabelle 23: In der PFAS-Vergleichsuntersuchung berücksichtigte Parameter und Probenmatrices.

	Wasser	Boden	Pflanze
AOF	X		
TOP-Assay	X	X	X
TFAA	X		
PFCA	X	X	X
PFSA	X	X	X
PFECA	X		
FT(U)CA	X	X	
FTSA	X	X	
FASA	X	X	X
Me-/Et-FASA	X	X	
FASAA	X	X	
diPAP	X	X	

In der Vergleichsuntersuchung wurden somit ausschließlich Umweltproben berücksichtigt. So konnte auf eine Dotierung mit PFAS verzichtet werden. Jede Probe wurde als Triplikat in der Originalprobe und in ausgewählten Laboren auch im TOP-Assay untersucht. Nach Sichtung der Ergebnisse wurde eine ausführliche Auswertung der Einzelparameter an alle teilnehmenden Institute versendet. Im Folgenden wird eine Übersicht über die wesentlichen Ergebnisse gegeben und in ausgewählten Fällen weitergehend interpretiert. Alle Ergebnisse der Vergleichsuntersuchung sind in Abbildung 81 bis Abbildung 90 im Anhang dargestellt

Im Allgemeinen zeigte sich, dass die Ergebnisse der verschiedenen Labore für die Wasser- und Bodenproben nah beieinanderlagen und nur in Ausnahmefällen einzelne Labormittelwerte mehr als 20 % vom Gesamtmittelwert abweichen bzw. außerhalb des zum Gesamtmittelwert gehörenden 95 %-Konfidenzintervalls lagen. Beispiele zeigen Abbildung 75 und Abbildung 76.

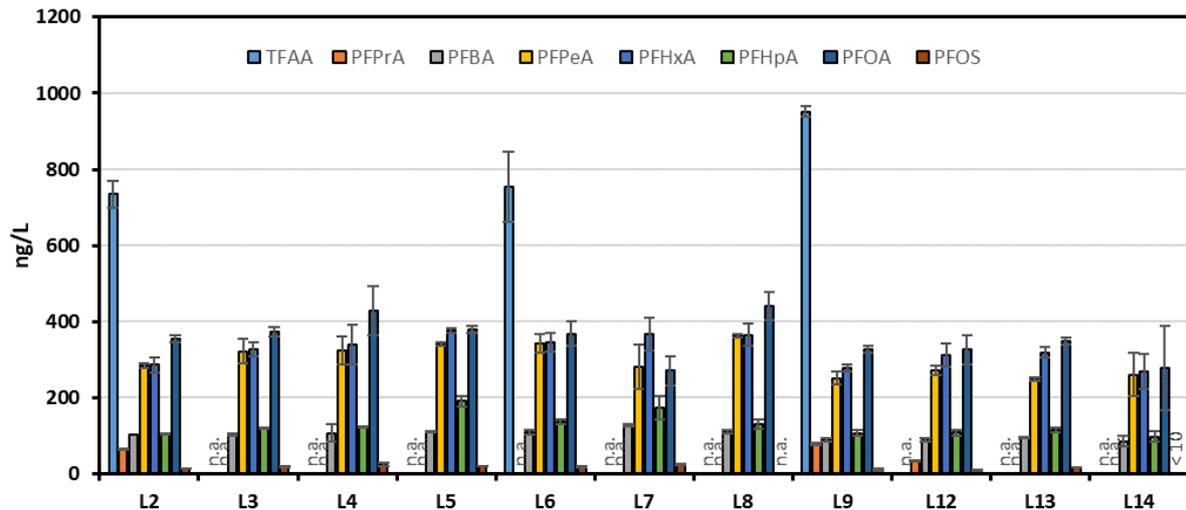


Abbildung 75: In verschiedenen Laboren (L) ermittelte Gehalte ausgewählter PFAA in der belasteten Grundwasserprobe. Fehlerbalken = 95 %-Konfidenzintervall.

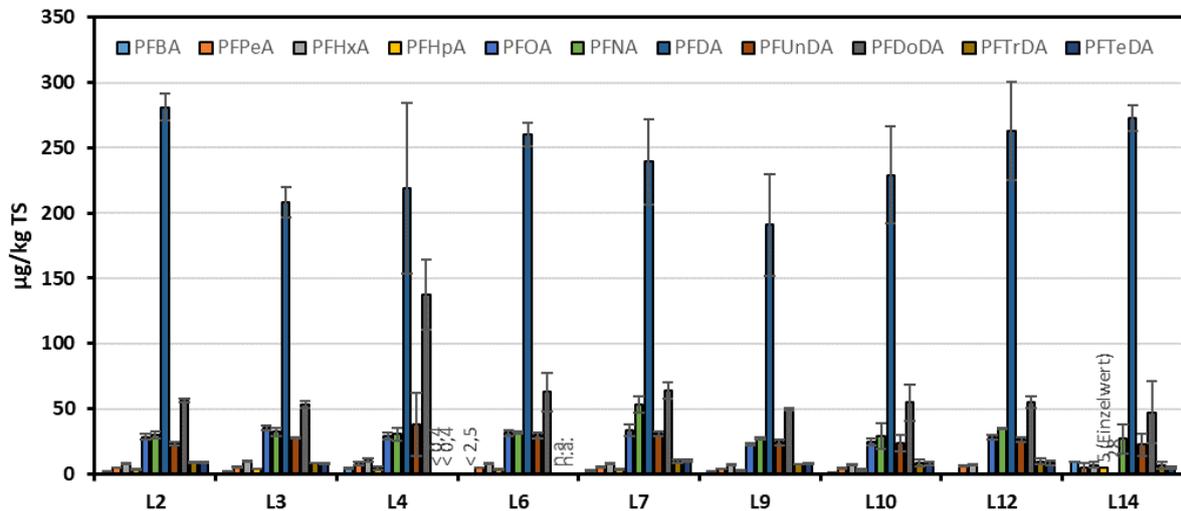


Abbildung 76: In verschiedenen Laboren (L) ermittelte Gehalte ausgewählter PFCA in der belasteten Bodenprobe. Fehlerbalken = 95 %-Konfidenzintervall.

Die guten Ergebnisse sind dadurch erklärbar, dass zum einen bei den teilnehmenden Laboren viel Erfahrung mit diesen Matrices besteht und zum anderen PFAS-Analysen in Wasser und Boden bereits an existierende Normen angelehnt werden können, die zwischen den einzelnen Laboren vergleichbare Extraktions- und Messmethoden erwarten lassen (DIN 38407-42, DIN 38414 14, ISO 21675 etc.).

Mit den Pflanzenmatrices bestand beim Großteil der teilnehmenden Labore vergleichsweise wenig Erfahrung. Entsprechend lagen die Ergebnisse hier weiter auseinander. Dies wird vor allem bei den Sojabohnen-Hülsen deutlich, welche im Vergleich zu den Topinambur-Knollen sehr hoch belastet waren (Abbildung 77). Die hohe Belastung hat ihren Ursprung darin, dass in den Aufwuchsversuchen der Boden mit Reinsubstanzen in Konzentrationen von bis zu 63 µg/kg pro Einzelsubstanz dotiert worden war, wohingegen die PFAS-Belastung im Boden beim Topinambur aus Papierschlämmen in undefinierter Konzentration bestand.

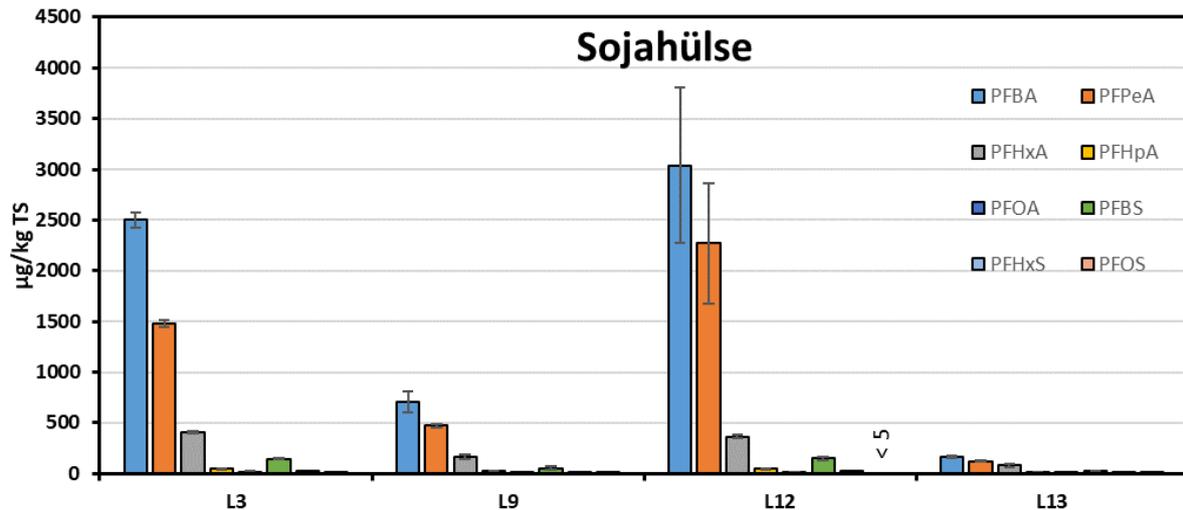


Abbildung 77: In verschiedenen Laboren (L) ermittelte Gehalte ausgewählter PFAS in den Pflanzenproben. Fehlerbalken = 95 %-Konfidenzintervall.

Die Unterschiede in den Ergebnissen für die Pflanzenmatrizes lassen sich unter anderem durch eine uneinheitliche Probenvorbereitung erklären. Während in L3 0,5 g Matrix mittels Carbonatpuffer, tert.-Butylalkohol und Methyl-tert.-butylether extrahiert wurden, arbeitete L9 mit 0,5 g im Methanolextrakt und L12 extrahierte 1 g Probenmatrix mit einem 50/50-Acetonitril-Wasser-Gemisch (keine Angabe bei L13).

Abbildung 78 zeigt vergleichende Ergebnisse für die diPAP im belasteten Boden.

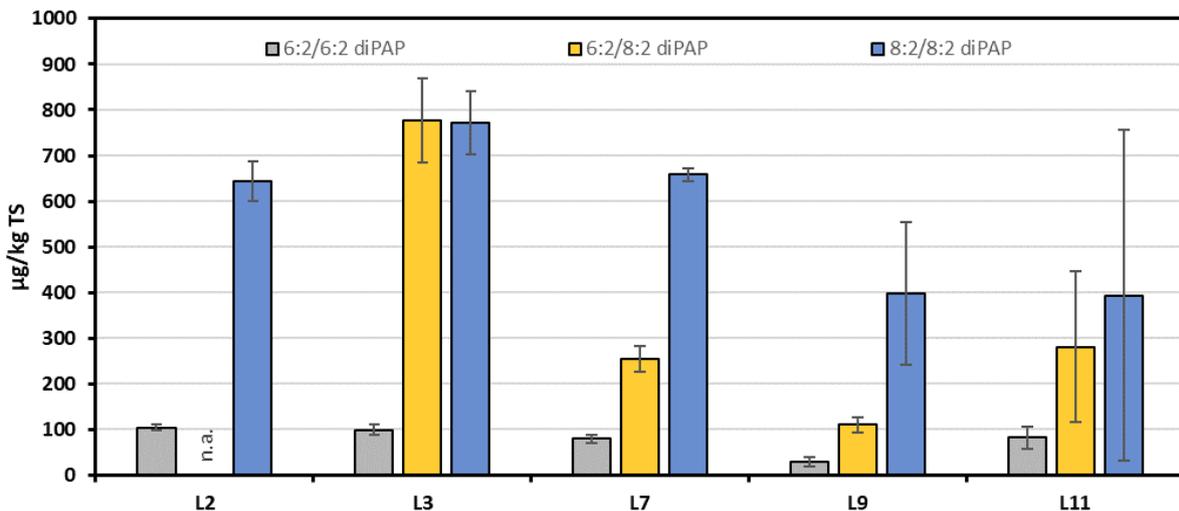


Abbildung 78: In verschiedenen Laboren (L) ermittelte diPAP-Gehalte in der belasteten Bodenprobe. Fehlerbalken = 95 %-Konfidenzintervall.

Aus der Darstellung geht hervor, dass sich die Konzentrationen zwischen den einzelnen Laboren teilweise deutlich unterscheiden. Dies trifft vor allem auf 8:2/8:2 diPAP zu, wofür auch die laborinternen Triplikate zum Teil großen Schwankungen zeigten (L9, L11). Größere Unterschiede sind vor allem bei Stoffen ohne internem Standard (IS) wenig überraschend. Häufig werden die fehlenden internen Standards durch Bezug auf eine andere Substanz kompensiert.

L9 verwendete zum Beispiel 6:2/6:2 diPAP als Fremdbezug für 6:2/8:2 diPAP, L11 verwendete stattdessen 8:2:8:2 diPAP. Beide Labore wogen außerdem weniger Boden ein als die anderen Labore (0,1 g und 0,25 g statt 1,0 g). Dies könnte zu den höheren Schwankungen im Triplikate geführt haben. Auch die Extraktionsmethoden unterschieden sich bei den PAP zwischen den einzelnen Laboren. L9 verwendete beispielsweise statt Methanol ein 70 %-iges Methanol-Wasser-Gemisch.

Beim TOP-Assay zeigten sich ebenfalls größere Unterschiede in den Ergebnissen. So zeigt Abbildung 79 den Vergleich zwischen den Ergebnissen von fünf Laboren für die kontaminierte Bodenprobe vor und nach TOP-Assay.

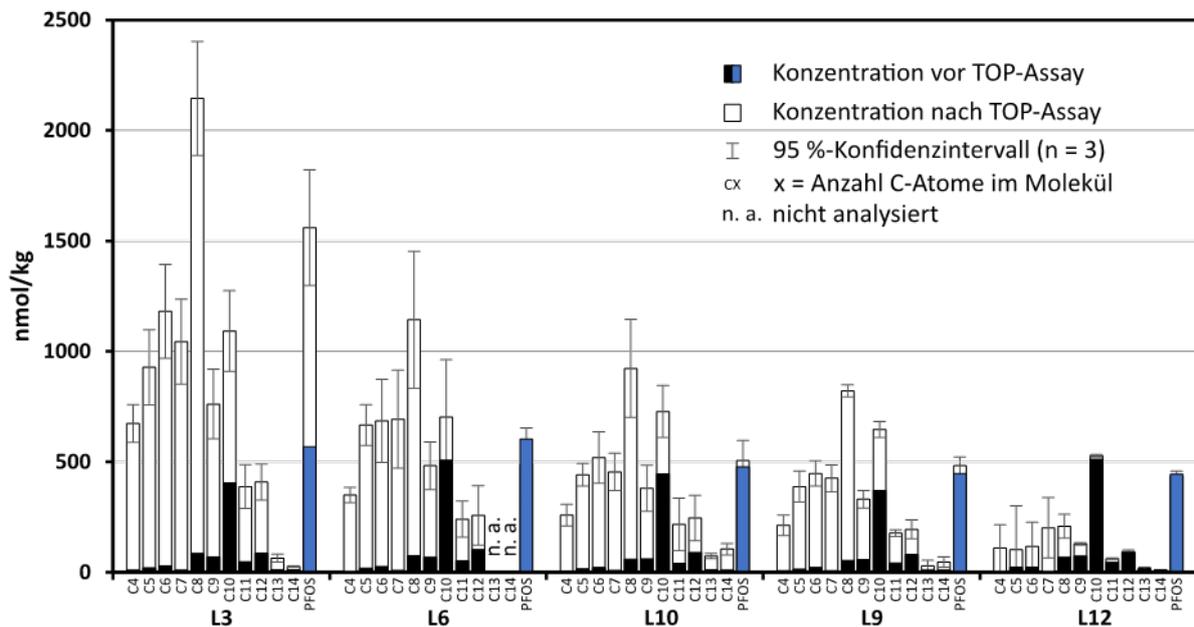


Abbildung 79: Mittlere Konzentrationen von PFCA-Homologen und PFOS im mit Papierschlamm belasteten Boden vor und nach TOP-Assay-Verfahren in fünf Laboren (L).

Für die nicht oxidierte Probe sind die von den verschiedenen Laboren gemessenen mittleren Konzentrationen gut vergleichbar. Erst in der oxidierten Probe treten signifikante Unterschiede auf, die auf uneinheitliche oxidative Aufschlussverfahren zwischen den Laboratorien zurückzuführen sind. Obwohl beispielsweise L6, L10 und L9 ähnliche Werte angaben, waren die Konfidenzintervalle der Triplikate bei L9 im Vergleich zu L6 und L10 deutlich kleiner. Darüber hinaus weist L12 im Allgemeinen niedrigere Konzentrationen auf als alle anderen Labore, während L3 meist höhere Werte angibt. Der deutlichste verfahrenstechnische Unterschied zwischen L3 und den anderen Laboren besteht darin, dass L3 das direkte TOP-Assay-Verfahren anwendet (dTOP, siehe Kapitel 15), d. h. die direkte Oxidation der Bodenprobe ohne vorherige Extraktion, was zu einem erheblichen Anstieg der PFOS-Konzentration führt. Die erhöhten PFOS-Konzentrationen nach dem dTOP-Verfahren im Vergleich zur nicht oxidierten Probe lässt vermuten, dass entweder unter den verschärften Reaktionsbedingungen sulfonamidbasierte Präkursoren hydrolysiert werden oder unter den verschärften Extraktionsbedingungen auch deutlich mehr PFOS (und andere PFAA) extrahiert werden. Für den TOP-Assay gibt es bisweilen noch kein standardisiertes Verfahren.

18 Zusammenfassung

Boden und Grundwasser im Raum Mittelbaden sind auf einer Fläche von weit über 1.000 Hektar mit per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) verunreinigt. Durch die Kontamination sind Wasserversorger, die das Grundwasser in der Region zur Trinkwassergewinnung nutzen, ebenso beeinträchtigt wie landwirtschaftliche Betriebe, da PFAS auch in Produkten, die auf belasteten Flächen erzeugt wurden, nachgewiesen werden konnten. Nach derzeitigem Kenntnisstand ist die Ausbringung von mit Papierschlämmen vermischtem Kompost eine wichtige Ursache der Kontamination.

Übergeordnetes Ziel des Projekts FluorTECH war die Aufklärung und Zuordnung der möglichen Quellen der PFAS-Belastung im Raum Mittelbaden sowie eine Vorhersage der zukünftigen Entwicklungen der Kontamination von Grundwasser und landwirtschaftlichen Erzeugnissen. Hierzu wurden umfangreiche Versuche zur Untersuchung von Umwandlung, Transport und Transferverhalten von PFAS mit Papierschlämmen, die mit drei fluorhaltigen Papierhilfsmitteln dotiert wurden, durchgeführt. Es wurde jeweils ein technisches Produkt auf Basis von polyfluorierten Alkylphosphaten (PAP), Polyacrylaten und Polyethern eingesetzt. Die Papierhilfsmittel wurden in einem definierten Verhältnis mit Papierschlamm gemischt und für die Versuche genutzt, um die realen Verhältnisse möglichst gut abzubilden.

Die wesentlichen Erkenntnisse aus dem Projekt FluorTECH sind im Folgenden zusammengefasst:

- Versuche mit technischen Produkten liefern gegenüber Ansätzen mit kommerziellen Standards von Einzelstoffen einen deutlichen Mehrwert; durch die Kombination beider Ansätze lassen sich praxisrelevante Informationen zum Verständnis des Verhaltens von kommerziellen Stoffmischungen in der Umwelt und der ablaufenden Prozesse gewinnen.
- In Gefäßversuchen mit Salat und Sommerweizen wurde nachgewiesen, dass Vorläufer-substanzen aus technischen Produkten im Boden perfluorierte Carbonsäuren (PFCA) bilden, die in Pflanzen aufgenommen werden. Im Kulturpflanzenversuch zeigte sich über die drei Versuchsjahre hinweg eine dauerhafte Bildung von PFCA und ihre Aufnahme in Salat- und Sommerweizenpflanzen, die zum Ende des Versuchszeitraumes noch nicht abgeschlossen war. Es wurden insbesondere PFCA mit Kettenlängen zwischen C4 und C8 in den Pflanzen nachgewiesen, wobei die gemessenen Konzentrationen eine hohe zeitliche Variabilität aufwiesen. Dabei fand eine stärkere Einlagerung von PFCA in die Blätter und die Spindel/Spelzen des Sommerweizens statt als in die Halme und Körner. Sowohl beim Salat als auch beim Sommerweizen wurden die höchsten Konzentrationen an PFCA in den Versuchen mit dem PAP-basierten Produkt gefunden. Auch bei dem Polyacrylat-basierten Produkt wurden positive Befunde in den Pflanzen erhalten. Salat zeigte eine stärkere Anreicherung von PFCA als Sommerweizen, was bei der Kulturauswahl beim Anbau auf PFAS-belasteten Böden beachtet werden sollte.
- Durch die Anwendung des TOP-Assays konnte gezeigt werden, dass oxidierbare Vorläufer in verschiedenen Pflanzenteile aufgenommen wurden, die nicht durch die Targetanalytik erfasst werden. Allerdings sind die Konzentrationen sehr gering. Um welche PFAS es sich

bei den Vorläufern handelt und ob sie toxikologisch relevant sind, sollte Gegenstand zukünftiger Studien sein.

- Die Analyse von geschälten und ungeschälten Pfahlwurzeln von Rapspflanzen zeigte, dass eine Aufnahme von Vorläufersubstanzen ins Wurzelinnere nicht stattfindet. Die Gehalte an langkettigen PFAS und Vorläuferverbindungen in Wurzeln in verschiedenen Versuchen sind in erster Linie auf nicht mit bloßem Auge sichtbaren Bodenanhäufungen oder Einlagerung der Substanzen in die äußersten Zellschichten der Wurzel zurückzuführen.
- Im Phytotronversuch wurde ein deutlicher Temperatureinfluss auf die Transformation von Vorläuferverbindungen zu PFCA und die Aufnahme der PFCA in Weidelgras nachgewiesen. Mit einer höheren Umgebungstemperatur wurden höhere PFCA-Gehalte ermittelt. Der Bodenfeuchtegehalt erwies sich ebenfalls als relevant, war allerdings weniger einflussreich als die Temperatur. Im Gegensatz zum Phytotronversuch, konnte im Inkubationsversuch kein Temperatureffekt nachgewiesen werden. Im Dunkeln und ohne Pflanzenbewuchs fand keine relevante Transformation der Vorläuferverbindungen zu PFCA statt. Dies deutet auf einen Einfluss der Pflanzenwurzeln auf die Transformation der Vorläufersubstanzen hin und gibt erste Hinweise auf co-metabolische Abbauprozesse. Die zahlreichen Einflussfaktoren machen Vorhersagen des Transfers Boden-Pflanze für PFAS schwierig.
- Bei der Untersuchung von Umweltproben wurde der deutliche Einfluss des Probennahmezeitpunktes auf die im Boden detektierten PFAS-Gehalte gezeigt. Für vergleichbare Ergebnisse empfiehlt sich daher die Entnahme der Bodenproben zu ähnlichen Zeitpunkten. Ein Einfluss von Bodeneigenschaften wie pH-Wert oder Gehalt an Eisen-, Mangan- und Aluminiumoxiden auf die Verlagerung von PFAS in tiefere Bodenschichten war ebenfalls ersichtlich. Die Einflüsse scheinen abhängig von der Kettenlänge der PFAS zu sein.
- Säulenversuche zum Transport von PFAS durch die ungesättigte Zone und ihrer Transformation zeigten eine signifikante Freisetzung von PFCA aus dem PAP-haltigen und dem Polyacrylat-haltigen Produkt über das Elutionswasser. Bei beiden Produkten wurden zunächst kurzkettige PFCA (C4 und C5), später auch längerkettige PFCA (bis C8) freigesetzt. Bei dem Polyacrylat-haltigen Produkt erfolgte die PFCA-Freisetzung deutlich später als bei dem PAP-haltigen Produkt; die im Elutionswasser gemessenen Konzentrationen waren viel geringer. Bei dem Polyether-haltigen Produkt konnten keine PFAS im Elutionswasser detektiert werden. Bei niedrigen Temperaturen war die PFAS-Freisetzung signifikant reduziert. Die Untersuchung der Böden nach Versuchsende zeigte, dass auch nach einer Versuchsdauer von nahezu drei Jahren weiterhin ein großes Reservoir an Vorläuferverbindungen in den Böden enthalten ist. Aus diesem Ergebnis lässt sich eine lange Dauer der Belastung und PFAS-Freisetzung bei einer Kontamination der Böden mit den eingesetzten Produkten ableiten.
- Ergänzende Untersuchungen in Mikrokosmen mit Oberboden aus Mittelbaden bestätigten die Ergebnisse der Säulenversuche. In den Ansätzen mit dem PAP-haltigen und dem Polyacrylat-haltigen Produkt wurde jeweils eine Freisetzung von PFCA mit Kettenlängen

zwischen C4 und C8 beobachtet, während bei dem Polyether-haltigen Produkt keine signifikante PFCA-Bildung nachgewiesen werden konnte. Auch der Temperatureffekt konnte durch die Mikrokosmenstudien bestätigt werden. Zugewetzte potentielle Co-Substrate zeigten keinen signifikanten Effekt auf die Freisetzung der PFCA. Vermutlich überlagert die komplexe Matrix des eingesetzten Oberbodens den Einfluss der Zusatzstoffe.

- Durch Abbauprobieren mit simuliertem Sonnenlicht konnte gezeigt werden, dass Vorläuferverbindungen wie diPAP auch durch indirekte Photolyse auf Bodenpartikeln transformiert werden. Die gebildeten Transformationsprodukte können sich dabei von den Produkten eines mikrobiellen Abbaus unterscheiden. Bei der Bestrahlung des PAP-haltigen und des Polyacrylat-haltigen Produkts werden PFCA gebildet, während bei dem Polyether-haltigen Produkt keine Bildung perfluorierter Carbonsäuren auftritt.
- Die elektrochemische Oxidation von Vorläufern kann für die Charakterisierung des Bildungspotenzials von PFCA eingesetzt werden. Bei PAP-haltigen und Polyacrylat-haltigen Produkten kommt es zur Bildung von PFCA. Die Versuche belegen die Bedeutung von OH-Radikalen für die Umwandlung von Vorläuferverbindungen.
- Das Non-Target-Screening stellt einen interessanten und neuen analytischen Ansatz dar, mit dem bislang unbekannte Gruppen von PFAS identifiziert oder zumindest charakterisiert werden können und der wertvolle Hinweise auf die Ursache einer Kontamination liefern kann. Die Analyse mittels Flüssigchromatographie und hochauflösender Massenspektrometrie wird dabei gekoppelt mit intelligenten Auswerteverfahren und der Nutzung von Datenbanken, die im Falle der PFAS bereits Informationen für eine Vielzahl an Einzelstoffen enthalten. So konnte durch Anwendung des Non-Target-Screenings auf Böden aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden gezeigt werden, dass die Kontamination mit diPAP eine deutlich größere Palette an Einzelstoffen umfasst als bislang bekannt war. Ein wesentlicher Grund ist die eingeschränkte Verfügbarkeit von Referenzmaterialien, die für die Einzelstoffanalytik unverzichtbar sind. Mittels Non-Target-Analytik wurden in den Bodenproben diPAP-Homologe zwischen 4:2 6:2 und 12:2 14:2 identifiziert.
- In einer Bodenprobe aus dem Raum Mannheim wurden mittels Non-Target-Screening erstmals Vertreter aus der Substanzklasse der Fluortelomer-Mercapto-Alkylphosphate (FTMAP) identifiziert. Durch Synthese eines Standards für 6:2 6:2 FTMAP konnte die Identität dieser Verbindung eindeutig bestätigt werden.
- Das Non-Target-Screening ermöglicht auch den Vergleich von Verteilungsmustern für Homologe zwischen belasteten Bodenproben und imprägnierten Papieren. So konnte gezeigt werden, dass für verschiedene Substanzklassen vergleichbare Verteilungen erhalten werden, was einen wichtigen Hinweis auf die Ursache der Kontamination gibt.
- Die ultrahochauflösende Fouriertransformation-Ionencyklotronresonanz-Massenspektrometrie (FT-ICR-MS) ist eine moderne Analysetechnik, mit der sich eine Vielzahl an Einzelverbindungen erfassen lassen. Im Projekt wurden Multimethoden entwickelt, mit denen sich PFAS – beispielsweise Zwischenprodukte des biologischen Abbaus – in Wasser, Boden und Pflanzen identifizieren und semi-quantitativ bestimmen lassen. Darüber hinaus

bietet die Technologie die Möglichkeit exakte Molekülmassen zu ermitteln und in einem sogenannten Suspect-Screening mit Kandidaten aus einer umfassenden PFAS-Datenbank zu vergleichen. In dem optimierten Analyse- und Auswerteverfahren werden die Befunde mithilfe einer semi-automatisierten Validierung näher charakterisiert und mit unterschiedlichen Zuverlässigkeiten identifiziert.

- Die ^{19}F -NMR-Spektroskopie bietet die interessante Möglichkeit den Gehalt an organischen Fluorverbindungen in Bodenproben zerstörungsfrei und ohne vorherige Extraktion und damit ohne Diskriminierung der Analyten zu bestimmen. Die Anwendung des Verfahrens auf eine Bodenprobe aus der Region Mittelbaden ergab, dass die Belastung mit organischen Fluorverbindungen deutlich höher ist als aufgrund der Ergebnisse der Einzelstoffanalytik oder anhand summarischer Parameter, die nach methanolischer Extraktion ermittelt wurden, anzunehmen war. In dem konkreten Anwendungsfall beträgt der nicht extrahierbare Organofluor-Anteil etwa 90 %. Über die Identität oder Relevanz dieses nicht-extrahierbaren Anteils liegen derzeit keine Erkenntnisse vor. Weitere Untersuchungen mit dieser zeit- und kostenintensiven Analysentechnik sollten folgen, um einen Überblick über die tatsächliche Belastung der Böden in der Region Mittelbaden zu erhalten und um die Relevanz der nicht-extrahierbaren Rückstände beurteilen zu können.
- Der TOP-Assay hat sich im FluorTECH-Projekt als wertvoller Parameter zur Beschreibung der Gehalte an Vorläuferverbindungen in Bodenproben erwiesen. Zur Analyse von Feststoffen wird standardmäßig zunächst ein methanolischer Extrakt hergestellt, der dann mit dem Oxidationsmittel in Kontakt gebracht wird. Diese Vorgehensweise hat den Nachteil, dass nur die mit Methanol extrahierbaren organischen Fluorverbindungen erfasst werden. Aus diesem Grund erfolgten Versuche zur direkten Oxidation der Feststoffproben. Diese zeigten allerdings, dass aufgrund der hohen Salzfracht, die bei der Anwendung des TOP-Assays entsteht, die Durchführung für jede Matrix und somit für jede Probe aufwendig angepasst werden muss, da ansonsten die Ergebnisse nicht miteinander vergleichbar sind. Aus diesem Grund wird derzeit die Verwendung des TOP-Assays nach methanolischer Extraktion bevorzugt. Aufgrund der Limitierungen, die sich aus der Extraktion mit Methanol ergeben, sollten allerdings weitere Untersuchungen zur Optimierung des direkten TOP-Assays folgen.
- Untersuchungen zur Probenvorbereitung zeigten, dass die Trocknung von Bodenproben einen deutlichen Einfluss auf die PFAS-Gehalte im wässrigen Eluat hat. Häufig führt die Trocknung zu höheren Eluat-Gehalten. Der Effekt scheint bei gering belasteten Böden ausgeprägter zu sein als bei Böden aus kontaminierten Flächen. Bei der Bestimmung der Feststoffgehalte nach methanolischer Extraktion treten vergleichbare Effekte nachzeitigem Kenntnisstand nicht auf. Als mögliche Ursache kommen physikalisch-chemische Prozesse bei der Trocknung der Böden in Frage. Die Ergebnisse belegen die Notwendigkeit zur Standardisierung der Probenvorbereitung bei der Herstellung wässriger Eluate.
- Um die Leistungsfähigkeit verschiedener Labore hinsichtlich der PFAS-Analytik in unterschiedlichen Matrices und die Vergleichbarkeit der erhaltenen Analysenergebnisse besser beurteilen zu können, wurde eine Vergleichsuntersuchung mit 14 Laboren durchgeführt.

Die Auswertung der Ergebnisse zeigte, dass die Bestimmung der PFAS in Wasser- und Bodenproben inzwischen ein etabliertes Verfahren ist, das viele Labore durchführen und bei dem eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse erzielt wird. Unterschiede zwischen Laboren betreffen die Palette der analysierten Einzelstoffe. Während perfluorierte Carbon- und Sulfonsäuren von fast allen teilnehmenden Laboren analysiert wurden, wird die Analytik der Vorläufer und Zwischenabbauprodukten nur von einer begrenzten Anzahl an Laboren durchgeführt. Dasselbe gilt für die PFAS-Analytik in pflanzlichem Material, die auch nur von wenigen Laboren angeboten wird. Hier kommen keine „Routine-Verfahren“ zur Anwendung und die Standardabweichungen liegen mit Werten zwischen 50 und 100% deutlich über den Werten, die für Wasser- oder Bodenproben erhalten werden. Die Anwendung des TOP-Assays ist noch weit davon entfernt routinemäßig von einer größeren Anzahl an Laboren angeboten zu werden. Die Standardabweichungen zwischen den Werten verschiedener Labore liegen auch hier im Bereich von 50 bis 100%. Forschungsbedarf besteht hinsichtlich der Anwendung des TOPdirekt-Assays.

Als Fazit des Projekts FluorTECH lässt sich festhalten: Die Ursache für die Belastung der Flächen im Raum Rastatt/Baden-Baden mit PFAS lässt sich auch nach Abschluss des Projekts nicht eindeutig und zweifelsfrei benennen. Es gibt deutliche Hinweise, dass PAP-haltige Produkte den wesentlichen Anteil an der Kontamination darstellen. Sowohl die Versuche mit Mikrokosmen und Bodensäulen als auch die Laborexperimente zur Bestrahlung und elektrochemischen Oxidation sowie Aufwuchsversuche mit Salat und Sommerweizen liefern eindeutige Belege, dass eine Kontamination des Bodens mit PAP-haltigen technischen Produkten zu einer Freisetzung von perfluorierten Carbonsäuren und in der Folge zu einem Eintrag in das Grundwasser und in die landwirtschaftlichen Produkte führt. Dieses Ergebnis wird durch einen Vergleich der Belastungsmuster von Boden und imprägnierten Papieren mittels Non-Target-Analytik weiter bestätigt.

Die Versuche haben auch gezeigt, dass nicht nur Produkte auf Basis von PAP, sondern auch technische Produkte, die fluorierte Polyacrylate enthalten, zu einer Freisetzung und einem Transfer von perfluorierten Carbonsäuren führen. Die Umwandlung verläuft zwar deutlich langsamer als bei den PAP-basierten Produkten, kann aber dennoch in der Region Mittelbaden nicht ausgeschlossen werden. Für Polyether-basierte Produkte wurde eine entsprechende Transformation nicht festgestellt. Aus diesem Ergebnis kann allerdings nicht geschlossen werden, dass eine Belastung des Bodens mit Vertretern dieser Substanzklasse nicht vorliegt.

19 Literatur

- Alygizakis, N. (2019): PFAS|NORMAN: List of PFAS from the OECD. https://comptox.epa.gov/dashboard/chemical_lists/PFASOECDNA.
- Benskin, J. P.; Ikonomidou, M. G.; Gobas, F. A. P. C.; Begley, T. H.; Woudneh, M. B.; Cosgrove, J. R. (2013): Biodegradation of N-ethyl perfluorooctane sulfonamido ethanol (EtFOSE) and EtFOSE-based phosphate diester (SAMPAP diester) in marine sediments. *Environ. Sci. Technol.* 47(3), 1381-1389. DOI: 10.1021/es304336r.
- Bizkarguenaga, E.; Zabaleta, I.; Prieto, A.; Fernández, 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, 309-317. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.02.130.
- Blaine, A. C.; Rich, C. D.; Hundal, L. S.; Lau, C.; Mills, M. A.; Harris, K. M.; Higgins, C. P. (2013): Uptake of perfluoroalkyl acids into edible crops via land applied biosolids: field and greenhouse studies. *Environ. Sci. Technol.* 47(24), 14062-14069.
- Blaine, A. C.; Rich, C. D.; Sedlack, E. M.; Hyland, K. C.; Stushnoff, C.; Dickenson, E. R. V.; Higgins, C. P. (2014): Perfluoroalkyl acid uptake in lettuce (*Lactuca sativa*) and strawberry (*Fragaria ananassa*) irrigated with reclaimed water. *Environ. Sci. Technol.* 48(24), 14361-14368.
- Bruton, T. A.; Sedlak, D. L. (2017): Treatment of aqueous film-forming foam by heat-activated persulfate under conditions representative of in situ chemical oxidation. *Environ. Sci. Technol.* 51(23), 13878-13885. DOI: 10.1021/acs.est.7b03969.
- Bugsel, B.; Zwiener, C. (2020): LC-MS screening of poly- and perfluoroalkyl substances in contaminated soil by Kendrick mass analysis. *Anal. Bioanal. Chem.* 412(20), 4797-4805. DOI: 10.1007/s00216-019-02358-0.
- Bugsel, B.; Bauer, R.; Herrmann, F.; Maier, M. E., Zwiener, C. (2022) LC-HRMS screening of per- and polyfluorinated alkyl substances (PFAS) in impregnated paper samples and contaminated soils. *Anal Bioanal Chem* 414 (3):1217-1225
- DIN 38407-42 (03/2011): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 42: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Wasser – Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) nach Fest-Flüssig-Extraktion (F 42).
- DIN 38414-14 (08/2011); Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Schlamm und Sedimente (Gruppe S) – Teil 14: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Schlamm, Kompost und Boden – Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) (S 14).
- Felizeter, S.; Jüring, H.; Kotthoff, M.; de Voogt, P.; McLachlan, M. S. (2021): Uptake of perfluorinated alkyl acids by crops: results from a field study. *Environ. Sci.: Processes Impacts* 23, 1158-1170.
- Gebbink, W. A.; Ullah, S.; Sandblom, O.; Berger, U. (2013): Polyfluoroalkyl phosphate esters and perfluoroalkyl carboxylic acids in target food samples and packaging: method development and screening. *Environ. Sci. Poll. Res. Int.* 20(11), 7949-7958. DOI: 10.1007/s11356-013-1596-y.
- Gredelj, A.; Nicoletto, C.; Valsecchi, S.; Ferrario, C.; Polesello, S. Lava, R.; Zanon, F.; Barausse, A.; Palmeri, L.; Guidolin, L.; Bonato, M. (2020): Uptake and translocation of

perfluoroalkyl acids (PFAA) in red chicory (*Cichorium intybus* L.) under various treatments with pre-contaminated soil and irrigation water. *Sci. tot. Environ.* 708, 134766.

Gellrich, V.; Stahl, T.; Knepper, T. P. (2012): Behavior of perfluorinated compounds in soils during leaching experiments. *Chemosphere* 87, 1052–1056.

Hansen, K. J.; Clemen, L. A.; Ellefson, M. E.; Johnson, H. O. (2001): Compound-specific, quantitative characterization of organic fluorochemicals in biological matrices. *Environ. Sci. Technol.* 35(4), 766–770. DOI: 10.1021/es001489z.

Harrell Jr, F. E. (2022): Hmisc: Harrell Miscellaneous. R package version 4.7-0. <https://CRAN.R-project.org/package=Hmisc>.

Houtz, E. F.; Sedlak, D. L. (2012): Oxidative conversion as a means of detecting precursors to perfluoroalkyl acids in urban runoff. *Environ. Sci. Technol.* 46(17), 9342-9349. DOI: 10.1021/es302274g.

ISO 21675 (2019-10) Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) in Wasser - Verfahren mittels Flüssigkeitschromatographie/Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS) nach Festphasenextraktion.

Janda, J.; Nödler, K.; Scheurer, M.; Happel, O.; Nürnberg, G.; Zwiener, C.; Lange, F. T. (2019): Closing the gap - inclusion of ultrashort-chain perfluoroalkyl carboxylic acids in the total oxidizable precursor (TOP) assay protocol. *Environ. Sci.: Processes Impacts* 21, 1926-1935. DOI: 10.1039/c9em00169g.

Jeon, J.; Kannan, K.; Lim, B. J.; An, K. G.; Kim, S. D. (2011): Effects of salinity and organic matter on the partitioning of perfluoroalkyl acid (PFAs) to clay particles. *J. Environ. Mon.* 13(6), 1803–1810. DOI: 10.1039/c0em00791a.

Kendrick, E. (1963): A mass scale based on $\text{CH}_2 = 14.0000$ for high resolution mass spectrometry of organic compounds. *Analytical Chemistry* 35(13), 2146-2154.

Krippner, J.; Brunn, H.; Falk, S.; Georgi, S.; Schubert, S.; Stahl, T. (2014): Effects of chain length and pH on the uptake and distribution of perfluoroalkyl substances in maize (*Zea mays*). *Chemosphere* 94, 85-90.

Lämmer, R.; Weidemann, E.; Göckener, B.; Stahl, T.; Breuer, J.; Kowalczyk, J.; Just, H.; Boeddinghaus, R. S.; Gassmann, M.; Kling, H.-W.; Bücking, M. Evaluation of the degradation and leaching behaviour of two polyfluoroalkyl phosphate diesters (diPAPs) in an outdoor lysimeter study. *Eingereicht*.

Lee, H.; D'eon, J.; Mabury, S. A. (2010): Biodegradation of polyfluoroalkyl phosphates as a source of perfluorinated acids to the environment. *Environ. Sci. Technol.* 44(9), 3305-3310. DOI: 10.1021/es9028183.

Lee, H.; Mabury, S. A. (2011): A pilot survey of legacy and current commercial fluorinated chemicals in human sera from United States donors in 2009. *Environ. Sci. Technol.* 45(19), 8067-8074. doi:10.1021/es200167q.

Lee, H.; Tevlin, A. G.; Mabury, S. A.; 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. *Environ. Sci. Technol.* 48(1), 340–349.

Lenth, R. V. (2022): emmeans: Estimated Marginal Means, aka Least-Squares Means. R package version 1.7.3. <https://CRAN.R-project.org/package=emmeans>

Lewis, M.; Kim, M. H.; Liu, E. J.; Wang, N.; Chu, K.-H. (2016); Biotransformation of 6:2 polyfluoroalkyl phosphates (6:2 PAPs): Effects of degradative bacteria and co-substrates. *J. Hazard. Mat.* 320, 479-486.

- Liu, Y.; D'Agostino, L. A.; Qu, G.; Jiang, G.; Martin, J. W. (2019): High-resolution mass spectrometry (HRMS) methods for nontarget discovery and characterization of poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in environmental and human samples. *TrAC* 121, 115420. DOI: 10.1016/j.trac.2019.02.021.
- Liu, Y.; Qian, M.; Ma, X.; Zhu, L.; Martin, J. W. (2018): Nontarget mass spectrometry reveals new perfluoroalkyl substances in fish from the Yangtze river and Tangxun lake, China. *Environ. Sci. Technol.* 52(10), 5830–5840. DOI: 10.1021/acs.est.8b00779.
- Mazellier, P.; Sulzberger, B. (2001): Diuron degradation in irradiated, heterogeneous iron/oxalate systems: the rate-determining step. *Environ. Sci. Technol.* 35(16), 3314-3320.
- Muschket, M.; Keltsch, N.; Paschke, H.; Reemtsma, T.; Berger, U. (2020): Determination of transformation products of per- and polyfluoroalkyl substances at trace levels in agricultural plants. *J. Chromatogr. A* 1625, 461271. DOI: 10.1016/j.chroma.2020.461271.
- Norman (Hrsg.) (2015): PFAS search in Norman Network database. Online verfügbar unter <https://www.norman-network.com/nds/susdat/>, zuletzt geprüft am 01.07.2021.
- OECD (2017): Towards a new comprehensive global database of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs). Online verfügbar unter www.oecd.org/global-database-of-per-and-polyfluoroalkyl-substances.
- Oksanen, J. et al. (2022): vegan: Community Ecology Package. R package version 2.6-2. <https://CRAN.R-project.org/package=vegan>.
- Page, S. E.; Arnold, W. A.; McNeill, K. (2010): Terephthalate as a probe for photochemically generated hydroxyl radicals. *J. Environ. Mon.* 12(9):1658-1665. doi:10.1039/c0em00160k
- Pinheiro, J.; Bates, D. and R Core Team (2022): nlme: Linear and Nonlinear Mixed Effects Models. R package version 3.1-157. <https://CRAN.R-project.org/package=nlme>
- R Core Team (2022): R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Wien, Österreich. <https://www.R-project.org/>
- Rayne, S.; Forest, K. (2009): Perfluoroalkyl sulfonic and carboxylic acids: A critical review of physicochemical properties, levels and patterns in waters and wastewaters, and treatment methods. *J. Environ. Sci. Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 44, 1145-1199.
- Rhoads, K. R.; Janssen, E. M. L.; Luthy, R. G.; Criddle, C. S. (2008): Aerobic biotransformation and fate of N-ethyl perfluorooctane sulfonamidoethanol (N-EtFOSE) in activated sludge. *Environ. Sci. Technol.* 42(8), 2873–2878. DOI: 10.1021/es702866c.
- Sacher, F.; Lange, F. T.; Nödler, K.; Scheurer, M.; Müller, J.; Nürenberg, G.; Janda, J.; Freiling, F.; Muschket, M.; Keltsch, N.; Paschke, H.; Reemtsma, T.; Berger, U.; Zwiener, C.; Tisler, S.; Bugsel, B.; Schlummer, M.; Gruber, L.; Breuer, J.; Mechler, M.; Beiser, D.; Köhler, H.; Wilhelm, S.; Lorenz, C. (2019): Optimierung der EOF-Analytik unter Berücksichtigung der Beiträge verschiedener Stoffklassen poly- und perfluorierter Verbindungen. Abschlussbericht zu den BWPLUS-Vorhaben L7517011 – 16.
- Scheurer, M.; Lesmeister, L.; Breuer, J.; Boeddinghaus, R. S.; Schultheiß, M.; Mechler, M.; Dobslaw, D.; Engesser, K.-H.; Kuch, B. (2021): Erarbeitung von fachlichen Grundlagen für die Ableitung von Bewertungsmaßstäben für weitere bodenrelevante, bisher nicht in der BBodSchV enthaltenen Schadstoffe und Schadstoffgruppen in Böden (Schwerpunkt PFAS) im Wirkungspfad Boden-Pflanze (FLUORTRANSFER); UBA Texte 09/2021; Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.
- Schymanski, E. L.; Jeon, J.; Gulde, R.; Fenner, K.; Ruff, M.; Singer, H. P.; Hollender, J. (2014): Identifying small molecules via high resolution mass spectrometry: communicating confidence. *Environ. Sci. Technol.* 48(4), 2097-2098. doi:10.1021/es5002105.

- Stahl, T.; Heyn, J.; Thiele, H.; Hüther, J.; Failing, K.; Georgii, S.; Brunn, H. (2009): Carryover of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) from soil to plants. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 57, 289-298.
- 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.
- Strasburger, E.; Bresinsky, A.; Körner, C.; Kadereit, J. W.; Neuhaus, G.; Sonnewald, U. (2008): *Lehrbuch der Botanik*. 36. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg
- Swedish Chemical Agency (KEMI) (2015): Occurrence and use of highly fluorinated substances and alternatives. Report 361 164 from a government assignment. Online verfügbar unter <https://www.kemi.se/download/18.6df1d3df171c243fb23a98ea/1591454109137/report-7-15-occurrence-and-use-of-highly-fluorinated-substances-and-alternatives.pdf>, zuletzt geprüft am 01.07.2021.
- Trier, X. (2011): Polyfluorinated surfactants in food packaging of paper and board. Dissertation. Universität Kopenhagen, Kopenhagen.
- Trier, X.; Granby, K.; Christensen, J. H. (2011a): Tools to discover anionic and nonionic polyfluorinated alkyl surfactants by liquid chromatography electrospray ionisation mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1218(40), 7094-7104.
- Trier, X.; Granby, K.; Christensen, J. H. (2011b): Polyfluorinated surfactants (PFS) in paper and board coatings for food packaging. *Environ. Sci. Pollut. R.* 18(7), 1108-1120. doi:10.1007/s11356-010-0439-3)
- Ullah, S.; Alsberg, T.; Berger, U. (2011): Simultaneous determination of perfluoroalkyl phosphonates, carboxylates, and sulfonates in drinking water. *J. Chromatogr. A* 1218(37), 6388-6395. DOI: 10.1016/j.chroma.2011.07.005.
- United States Environmental Protection Agency (US EPA) (Hrsg.) (2021): EPAs PFAS entire library. Online verfügbar unter https://comptox.epa.gov/dashboard/chemical_lists/pfasmaster, zuletzt geprüft am 06.07.2021.
- Vierke, L.; Möller, A.; Klitzke, S. (2014): Transport of perfluoroalkyl acids in a water-saturated sediment column investigated under near-natural conditions. *Environ. Poll.* 186, 7-13.
- Weidemann, E.; Lämmer, R.; Stahl, T.; Göckener, B.; Bücking, M.; Breuer, J.; Kowalczyk, J.; Just, H.; Boeddinghaus, R. S.; Gassmann, M.: Sorption and transformation of PFAAs and precursors in unsaturated soil columns. In Vorbereitung.
- Yao, Y.; Meng, Y.; Su, H. (2021): Heterogeneous photooxidation of 6:2 polyfluoroalkyl phosphoric acid diester on dust mineral components under simulated sunlight and the influence of relative humidity and oxygen. *Chemosphere* 281, 130713.
- Yu, Q.; Zhang, R.; Deng, S.; Huang, J.; Yu, G (2009): Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: Kinetic and isotherm study. *Water Res.* 43, 1150-1158.
- Zweigle, J.; Bugsel, B.; Schmitt, M., Zwiener, C. (2021): Electrochemical oxidation of 6:2 polyfluoroalkyl phosphate diester - Simulation of transformation pathways and reaction kinetics with hydroxyl radicals. *Environ. Sci. Technol.* 55(16), 11070-11079.

20 Anhang

Tabelle 24: Mittelwerte \pm Standardabweichung für die PFAS-Gehalte im Salat 2019–2021 (oberirdischer Teil) in $\mu\text{g}/\text{kg}$ für PFAS >BG, (n = 3).

Substanz	Ernte	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA
Kontrolle	1. Ernte 2019	1,1 \pm 0	< BG	< BG	< BG	< BG
Fluoracrylatpolymer	1. Ernte 2019	3,7 \pm 0,9	1,9 \pm 0,3	1,3 \pm 0,3	< BG	< BG
Perfluorpolyether	1. Ernte 2019	2,4 \pm 0,2	< BG	< BG	< BG	< BG
PAPs	1. Ernte 2019	33 \pm 6,9	123 \pm 19	13,3 \pm 0,5	< BG	1,2 \pm 0,0
Kontrolle	2. Ernte 2019	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Fluoracrylatpolymer	2. Ernte 2019	6,6 \pm 1,0	2 \pm 0,0	< BG	< BG	< BG
Perfluorpolyether	2. Ernte 2019	3,4 \pm 0,4	1,3 \pm 1,3	< BG	< BG	< BG
PAPs	2. Ernte 2019	128 \pm 65	337	17	< BG	< BG
Kontrolle	1. Ernte 2020	2,4 \pm 0,2	< BG	2,2 \pm 0,0	< BG	< BG
Kontrolle mit Papierschlamm	1. Ernte 2020	5,4 \pm 0,7	2 \pm 0,6	3,1 \pm 1,6	< BG	< BG
Fluoracrylatpolymer	1. Ernte 2020	15 \pm 2,4	8,2 \pm 1,1	3,1 \pm 0,5	1,1 \pm 0,0	1,1 \pm 0,1
Perfluorpolyether	1. Ernte 2020	4,1 \pm 0,9	1,1 \pm 0,0	< BG	< BG	< BG
PAPs	1. Ernte 2020	164 \pm 33	472 \pm 78	54,4 \pm 11,7	6,4 \pm 1,7	6,6 \pm 2,3
Kontrolle	2. Ernte 2020	1,3 \pm 0,0	2,2 \pm 0,2	< BG	< BG	< BG
Kontrolle mit Papierschlamm	2. Ernte 2020	2,2 \pm 0,8	2,3 \pm 0,4	< BG	< BG	< BG
Fluoracrylatpolymer	2. Ernte 2020	11 \pm 0,9	6,6 \pm 1,1	< BG	< BG	< BG
Perfluorpolyether	2. Ernte 2020	2,5 \pm 0,5	3,4 \pm 0,2	< BG	< BG	< BG
PAPs	2. Ernte 2020	270 \pm 54	697 \pm 39	41 \pm 7,3	2,1 \pm 1,1	1,4 \pm 0,3
Kontrolle	1. Ernte 2021	< BG	1,2 \pm 0,2	< BG	< BG	< BG
Fluoracrylatpolymer	1. Ernte 2021	5,5 \pm 0,9	11 \pm 1,2	5,4 \pm 0,3	1,5 \pm 0,1	1,6 \pm 0,1
Perfluorpolyether	1. Ernte 2021	1,8 \pm 0,4	2,0 \pm 0,2	< BG	< BG	< BG
PAPs	1. Ernte 2021	81 \pm 13	160 \pm 43	47 \pm 9,0	9,3 \pm 1,2	11 \pm 1,5
Kontrolle	2. Ernte 2021	1,5 \pm 0,4	2,2	1,4	< BG	1
Fluoracrylatpolymer	2. Ernte 2021	6,6 \pm 2,1	6,9 \pm 2,3	3,8 \pm 1,3	2,1 \pm 0,2	2,2 \pm 0,4
Perfluorpolyether	2. Ernte 2021	2,5 \pm 2,0	1,6 \pm 0,0	< BG	< BG	1,2
PAPs	2. Ernte 2021	55 \pm 10	198 \pm 67	56 \pm 20	4,8 \pm 1,4	4,92 \pm 1,5

BG = Bestimmungsgrenze

Tabelle 25: PFAS-Gehalte der Salatwurzeln 2019 und 2021 in $\mu\text{g}/\text{kg}$ für PFAS >BG, (n = 1).

Substanz	Erntedatum	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA
Kontrolle	25.09.19	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Perfluorpolyether	25.09.19	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PAPs	25.09.19	10	24	2,6	< BG	6,6
Fluoracrylatpolymer	25.09.19	< BG	< BG	< BG	< BG	3,4
Kontrolle	20.09.21	< BG	2,2	< BG	< BG	1
Fluoracrylatpolymer	20.09.21	< BG	1,8	1,4	1,8	4,6
Perfluorpolyether	20.09.21	< BG	1,6	< BG	< BG	1,2
PAPs	20.09.21	19	54	22	24	63

BG = Bestimmungsgrenze

Tabelle 26: Mittelwerte \pm Standardabweichung der PFAS-Gehalte zur Zwischenernte des Weizens 2019–2021 in $\mu\text{g}/\text{kg}$ für PFAS >BG, (n = 3).

Substanz	Erntedatum	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA
Kontrolle	07.08.19	2,1 \pm 0,1	14 \pm 0,9	18 \pm 1,2	3,7 \pm 0,2	1,5 \pm 0,1
Fluoracrylatpolymer	07.08.19	3,0 \pm 0,4	14 \pm 2,5	17 \pm 2,5	3,6 \pm 0,5	1,7 \pm 0,2
Perfluorpolyether	07.08.19	2,7 \pm 0,4	16 \pm 2,2	19 \pm 2,4	4,3 \pm 0,5	1,7 \pm 0,2
PAPs	07.08.19	9,7 \pm 0,3	41 \pm 1,6	18 \pm 2,2	3,2 \pm 0,5	1,8 \pm 0,2
Fluoracrylatpolymer	02.06.20	2,9 \pm 0,1	2,0 \pm 0,1	1,3 \pm 0,0	< BG	< BG
Perfluorpolyether	02.06.20	1,7 \pm 0,1	< BG	< BG	< BG	< BG
PAPs	02.06.20	13 \pm 1,7	67 \pm 15	9,7 \pm 3,4	< BG	< BG
Kontrolle	02.06.21	1,3 \pm 0,3	1,1 \pm 0,0	1,6 \pm 0,2	< BG	< BG
Fluoracrylatpolymer	02.06.21	5,2 \pm 0,4	6,6 \pm 0,4	5,4 \pm 0,4	< BG	< BG
Perfluorpolyether	02.06.21	2,1 \pm 0,7	1,4 \pm 0,1	1,9 \pm 0,2	< BG	< BG
PAPs	02.06.21	30 \pm 5,7	163 \pm 21	45 \pm 3,1	1,8 \pm 0,4	< BG

Tabelle 27: Mittelwerte ± Standartabweichung der PFAS-Gehalte zur Vollreife des Weizens 2019–2021 in mg/kg für PFAS > BG, (n = 3).

Jahr	Substanz	Pflanzenteil	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFBS	PFHxS
2019	Kontrolle	Blatt	1,7±0,2	1,5±0,1	2,0±0	< BG	< BG	< BG	< BG
2019	Kontrolle	Blatt	3,4±0,6	1,7±0,3	< BG				
	Papierschlamm								
2019	Fluoracrylatpolymer	Blatt	3,1±0,7	2,3±0,4	1,7±0,3	< BG	1,6±0	< BG	< BG
2019	Perfluorpolyether	Blatt	2,2±0,8	1,7±0,6	1,3±0	< BG	< BG	< BG	< BG
2019	PAPs	Blatt	44±9,1	167±38	26±4,6	1,9±0,4	3,2±0,5	< BG	< BG
2019	Kontrolle	Halm	< BG						
2019	Kontrolle	Halm	< BG						
	Papierschlamm								
2019	Fluoracrylatpolymer	Halm	< BG						
2019	Perfluorpolyether	Halm	< BG						
2019	PAPs	Halm	8,3±2,0	35±8,6	3,5±0,5	< BG	< BG	< BG	< BG
2019	Kontrolle	Korn	< BG						
2019	Kontrolle	Korn	< BG						
	Papierschlamm								
2019	Fluoracrylatpolymer	Korn	1,1±0	< BG					
2019	Perfluorpolyether	Korn	< BG						
2019	PAPs	Korn	4,3±0,8	4,2±0,9	< BG				
2019	Kontrolle	Spindel/Spelz	1,5±0,4	< BG					
		z							
2019	Kontrolle	Spindel/Spelz	3,0±0,4	1,1±0,2	< BG				
	Papierschlamm								
2019	Fluoracrylatpolymer	Spindel/Spelz	5,9±0,8	2,2±0,2	< BG				
		z							
2019	Perfluorpolyether	Spindel/Spelz	2,7±0,1	1,1±0,1	< BG				
		z							
2019	PAPs	Spindel/Spelz	43±2,2	89±9,7	9,6±1,3	< BG	< BG	< BG	< BG
		z							
2020	Kontrolle	Blatt	1,9±0,4	2,6±0	< BG				
2020	Fluoracrylatpolymer	Blatt	5,0±1,5	7,9±3,6	4,3±2	< BG	< BG	< BG	< BG
2020	Perfluorpolyether	Blatt	3,8±0,8	2,9±0,7	1,8±0,5	< BG	< BG	< BG	< BG
2020	PAPs	Blatt	39±7,1	294±74	114±22	5,6±1,6	2,4±0,7	< BG	< BG
2020	Kontrolle	Halm	< BG						
2020	Fluoracrylatpolymer	Halm	1,1±0,1	< BG					
2020	Perfluorpolyether	Halm	< BG						
2020	PAPs	Halm	4,2±1,9	17±9,6	3,8±2,3	< BG	< BG	< BG	< BG
2020	Kontrolle	Korn	1,1±0	< BG					
2020	Fluoracrylatpolymer	Korn	1,4±0	< BG					
2020	Perfluorpolyether	Korn	1,0±0	< BG					
2020	PAPs	Korn	6,5±0,7	10±1,9	1,9±0,3	< BG	< BG	< BG	< BG
2020	Kontrolle	Spindel/Spelz	3,0±0,3	1,8±0,4	1,0±0	< BG	< BG	< BG	< BG
		z							
2020	Fluoracrylatpolymer	Spindel/Spelz	10±1,1	8,7±2,1	3,2±0,7	< BG	< BG	< BG	< BG
		z							
2020	Perfluorpolyether	Spindel/Spelz	3,6±0,4	2,7±0,8	1,4±0,2	< BG	< BG	< BG	< BG
		z							
2020	PAPs	Spindel/Spelz	39±2,8	178±27	38±7,0	1,8±0,6	< BG	< BG	< BG
		z							
2021	Kontrolle	Blatt	2,2±0,5	1,9±0,2	< BG				
2021	Kontrolle	Blatt	3,7±0,4	2,9±0,3	1,1±0	< BG	< BG	< BG	< BG
	Papierschlamm								
2021	Fluoracrylatpolymer	Blatt	8,1±0,8	11±1,7	7,4±0,6	1,7±0,2	< BG	< BG	< BG
2021	Perfluorpolyether	Blatt	3,4±0,4	2,9±0,4	1,3±0,1	< BG	< BG	< BG	< BG
2021	PAPs	Blatt	45±5,2	390±33	157±19	11±4,0	2,6±0,6	< BG	< BG
2021	Kontrolle	Halm	< BG						
2021	Kontrolle	Halm	< BG						
	Papierschlamm								
2021	Fluoracrylatpolymer	Halm	< BG	1,1±0,0	< BG				
2021	Perfluorpolyether	Halm	< BG						
2021	PAPs	Halm	1,9±0,1	14±0,5	5,5±0,5	1,1±0,0	< BG	< BG	< BG
2021	Kontrolle	Korn	< BG						
2021	Kontrolle	Korn	< BG						
	Papierschlamm								
2021	Fluoracrylatpolymer	Korn	< BG						
2021	Perfluorpolyether	Korn	< BG						
2021	PAPs	Korn	6,6±0,4	13±1,4	2,7±0,3	< BG	< BG	< BG	< BG
2021	Kontrolle	Spindel/Spelz	4,0±0,2	1,3±0,1	< BG				
		z							
2021	Kontrolle	Spindel/Spelz	5,4±0,8	3,3±1,4	2,7±1,7	< BG	< BG	7,1±5,9	1,5±0,0
	Papierschlamm								
2021	Fluoracrylatpolymer	Spindel/Spelz	12±1,8	9,8±1,6	4,0±0,2	1,1±0,0	< BG	< BG	< BG
		z							
2021	Perfluorpolyether	Spindel/Spelz	5,4±0,4	2,5±0,0	1,1±0,0	< BG	< BG	< BG	< BG
		z							
2021	PAPs	Spindel/Spelz	45±6,2	207±13	61±5,7	4,8±1,4	1,8±0,3	< BG	< BG
		z							

Tabelle 28: Durchschnittliche Pflanzenentzüge und Konzentrationen für PFCA pro Gefäß in Salat und Sommerweizen für die gesamte oberirdische Pflanzenmasse, SW = Sommerweizen; n: Anzahl Gefäße; Ansatz: 1: Cartafluor, 2: Zonyl RP, 3: Solvera.

Jahr	Ansatz	Kultur	Ernte	TM g/Gefäß	Entzug PFCA µg/Gefäß	Gehalt PFCA µg/kg	n	Bemerkung
2019	1	Salat	1. Ernte	26	0,198	7,6	3	
2019	1	Salat	2. Ernte	5,5	0,048	8,6	5	
2019	1	SW	Vollreife	20	0,060	3,0	3	ohne Korn und Spindel/Spelz
2019	1	SW	Zwischenernte	26	0,988	38	3	
2019	2	Salat	1. Ernte	16	2,7	168	3	
2019	2	Salat	2. Ernte	4,1	1,7	401	5	
2019	2	SW	Vollreife	20	2,2	112	3	ohne Korn und Spindel/Spelz
2019	2	SW	Zwischenernte	33	2,5	74	3	
2019	3	Salat	1. Ernte	17	0,041	2,4	3	
2019	3	Salat	2. Ernte	3,7	0,020	5,3	6	
2019	3	SW	Vollreife	20	0,030	1,5	3	ohne Korn und Spindel/Spelz
2019	3	SW	Zwischenernte	28	1,2	44	3	
2020	1	Salat	1. Ernte	16	0,483	29	5	
2020	1	Salat	2. Ernte	1,7	0,030	18	3	
2020	1	SW	Vollreife	180	1,4	7,7	3	
2020	1	SW	Zwischenernte	131	0,822	6,3	3	
2020	2	Salat	1. Ernte	18	13	680	5	
2020	2	Salat	2. Ernte	1,2	1,3	1065	3	
2020	2	SW	Vollreife	190	23	121	3	
2020	2	SW	Zwischenernte	140	13	90	3	
2020	3	Salat	1. Ernte	18	0,091	5,1	4	
2020	3	Salat	2. Ernte	1,5	0,009	5,8	3	
2020	3	SW	Vollreife	180	0,540	3,0	3	
2020	3	SW	Zwischenernte	141	0,239	1,7	3	
2021	1	Salat	1. Ernte	17	0,424	25	3	
2021	1	Salat	2. Ernte	15	0,357	24	5	
2021	1	SW	Vollreife	130	0,650	5,0	3	ohne Korn und Spindel/Spelz
2021	1	SW	Zwischenernte	98	1,7	17	3	
2021	2	Salat	1. Ernte	16	5,1	313	3	
2021	2	Salat	2. Ernte	16	5,5	349	5	
2021	2	SW	Vollreife	110	13	120	3	ohne Korn und Spindel/Spelz
2021	2	SW	Zwischenernte	93	23	242	3	
2021	3	Salat	1. Ernte	15	0,057	3,8	3	
2021	3	Salat	2. Ernte	8,6	0,015	1,7	6	
2021	3	SW	Vollreife	110	0,150	1,4	3	ohne Korn und Spindel/Spelz
2021	3	SW	Zwischenernte	92	0,493	5,4	3	

Tabelle 29: Differenz zwischen den Ergebnissen der PFAS-Einzelstoffanalytik und dem TOP-Assay in µg/kg für Bodenproben des Kulturpflanzenversuchs, SW = Sommerweizenversuch, keine Darstellung wenn alle Konzentrationen < Bestimmungsgrenze; Ansatz: 1: Cartafleur, 2: Zonyl RP, 3: Solvera, C: Kontrolle.

Jahr	Ansatz	Kultur	Probe	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFTeDA	n
2019	1	Mischprobe	vor Saat	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
2019	C	Mischprobe	vor Saat	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
2019	3	Mischprobe	vor Saat	2.7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
2019	2	Mischprobe	vor Saat	8.9	2	1.9	1.6	2.2	1.2	1.5	0	0	0	1
2019	1	SW Zwischenernte	nach Ernte	2.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
2019	C	SW Zwischenernte	nach Ernte	1.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
2019	3	SW Zwischenernte	nach Ernte	3.6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
2019	2	SW Zwischenernte	nach Ernte	1.2	1	1.3	1.8	1.4	1.1	1.8	0	0	0	1
2019	1	SW Vollreife	nach Ernte	0	0	0	1	0.3	0	0	0	0	0	1
2019	C	SW Vollreife	nach Ernte	1±1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
2019	3	SW Vollreife	nach Ernte	0.6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
2019	2	SW Vollreife	nach Ernte	2.9±0.6	1.2±1.2	2±1.7	2.8±2.4	2.9±2.7	2.3±2.3	2.5±2.3	1.4±1.4	1.8±1.8	0.5±0.5	2
2020	1	Mischprobe	vor Saat	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0	0	1
2020	C	Mischprobe	vor Saat	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
2020	3	Mischprobe	vor Saat	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
2020	2	Mischprobe	vor Saat	0	1.1±0.6	1.7±0.7	2.2±0.6	2±0.8	1.5±1.5	2.3±0.2	0.9±0.9	1.1±1.1	0	2
2020	1	SW Zwischenernte	nach Ernte	0.8	0	0	1	0.1	0	0	0	0	0	1
2020	3	SW Zwischenernte	nach Ernte	1.9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
2020	2	SW Zwischenernte	nach Ernte	2.5±0.2	0.5±0.3	1.2±0.7	1.3±0.3	0.7±0.3	0.6±0.6	0.5±0.3	0±0	0.6±0.6	0	2
2020	1	SW Vollreife	nach Ernte	0.1	0	0	1.2	0.2	0	0	0	0	0	1
2020	C	SW Vollreife	nach Ernte	0.7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
2020	3	SW Vollreife	nach Ernte	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
2020	2	SW Vollreife	nach Ernte	1.5±1.3	0.7±0.1	1±0	0.8±0	0.9±0.1	1.4±0	0.8±0.1	0.6±0.6	1.3±0.1	0	2
2020	1	Salat Ernte	1. nach Ernte	1.8	0	0	1	0.2	0	0	0	0	0	1
2020	C	Salat Ernte	1. nach Ernte	2.1±0.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
2020	3	Salat Ernte	1. nach Ernte	1.7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
2020	2	Salat Ernte	1. nach Ernte	3.6±0.4	3.4±0.6	4.9±0.6	5.7±0.8	6.7±0.4	5.7±0.9	5.4±0.5	3.3±0.5	4.2±0.4	1	2

Tabelle 30: Differenz zwischen allen vorhandenen Ergebnissen der TOP- und der Targetanalyse in µg/kg TM für Pflanzenproben des Kulturpflanzenversuchs, SW = Sommerweizen, keine Darstellung wenn alle Ergebnisse einer PFAS < Bestimmungsgrenze; Ansatz: 1: Cartafluor, 2: Zonyl RP, 3: Solvera, C: Kontrolle.

Jahr	Ansatz	Kulturpflanze	Pflanzenfragment	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	n
2019	1	Salat 1. Ernte	Wurzel	0	0	0	0	0,4	1
2019	C	Salat 1. Ernte	Wurzel	0	0	0	0	0	1
2019	2	Salat 1. Ernte	Wurzel	6,8	2,8	0,4	0	0,8	1
2019	2	Salat 2. Ernte	Ganzpflanze	7,8±7,8	9,7±9,7	0	1±1	0	2
2019	3	Salat 1. Ernte	Wurzel	0	0	0	0	0	1
2020	1	Salat 1. Ernte	Ganzpflanze	4,8±1	1,7±0,7	0	0	0	2
2020	1	SW Vollreife	Blatt	9,2	2,4	1,2	0	0	1
2020	1	SW Vollreife	Halm	4,8	3,2	0	0	0	1
2020	1	SW Vollreife	Korn	1,7	0	0	0	0	1
2020	1	SW Vollreife	Spindel/Spelz	7,8	1,2	0	0	0	1
2020	C	Salat 1. Ernte	Ganzpflanze	2,2±0,5	1,8±1,3	0	0	0	3
2020	C	SW Vollreife	Blatt	6,6	1	2,2	0	0	1
2020	C	SW Vollreife	Halm	3	0	0	0	0	1
2020	C	SW Vollreife	Korn	1,8	1	0	0	0	1
2020	C	SW Vollreife	Spindel/Spelz	5	1	0	0	0	1
2020	2	Salat 1. Ernte	Ganzpflanze	23±14	54±23	3,6±2,4	0,7±0,3	1,1±0,7	2
2020	2	SW Vollreife	Blatt	20	40	17	1,4	0,6	1
2020	2	SW Vollreife	Halm	0	0	0	0	0	1
2020	2	SW Vollreife	Korn	1,4	1,2	0	0	0	1
2020	2	SW Vollreife	Spindel/Spelz	12	5,8	1	0,2	0	1
2020	3	Salat 1. Ernte	Ganzpflanze	1,6±0,4	2,7±0,1	0	0	0	2
2020	3	SW Vollreife	Blatt	6,4	1,2	0,4	0	0	1
2020	3	SW Vollreife	Halm	2,8	0	0	0	0	1
2020	3	SW Vollreife	Korn	1,9	0	0	0	0	1
2020	3	SW Vollreife	Spindel/Spelz	4,8	0,6	0	0	0	1

Tabelle 31: Ergebnisse des Inkubationsversuchs 2020 in µg/kg für unsterilisierten (u) und sterilisierten (s) Boden unter warmen (25 °C) und kalten (5 °C) Inkubationstemperaturen und mit hoher (6 g) und niedriger (0,3 g) Zugabe von PFAS-dotiertem Papierschlamm (n = 1).

Substanz	Boden	Temperatur	Konzentration	Wochen n. Start	PFPeA	PFHxA	PFOA
Perfluorpolyether	u	kalt	hoch	10	n.n.	n.n.	< BG*
PAPs	u	kalt	hoch	10	n.n.	n.n.	< BG*
Fluoracrylatpolymer	s	warm	niedrig	10	n.n.	n.n.	< BG*
PAPs	u	warm	hoch	10	< BG	n.n.	n.n.
PAPs	u	warm	hoch	20	5,6	< BG	5,1

* = interner Standard sehr niedrig. Der Gehalt der Probe ist nicht quantifizierbar; n.n. = nicht nachweisbar, BG = Bestimmungsgrenze

Tabelle 32: Ergebnisse des Inkubationsversuchs 2021 in µg/kg für PFAS > NG für unsterilisierten (u) und sterilisierten (s) Boden unter warmen (25 °C) und kalten (5 °C) Inkubationstemperaturen und mit hoher (6 g) Zugabe von PFAS-dotiertem Papierschlamm (n = 2).

Substanz	Boden	Temperatur	Wochen n. Start	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFOA	PFTeDA
PAP	s	warm	20	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.
Perfluorpolyether	u	warm	20	n.n.	6,1	< BG	< BG	n.n.
PAP	u	warm	20	n.n.	< BG ^a	n.n.	< BG ^a	n.n.
Perfluorpolyether	s	warm	30	n.n. ^{*a}	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Perfluorpolyether	s	warm	30	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG ^a
PAP	s	warm	30	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.
Fluoracrylatpolymer	u	warm	30	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PAP	u	warm	30	n.n.	< BG	< BG	< BG	n.n.
Fluoracrylatpolymer	s	warm	40	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n. ^{*a}
Perfluorpolyether	s	kalt	40	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG ^{*a}
Fluoracrylatpolymer	s	warm	40	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n. ^{*a}
Perfluorpolyether	s	warm	40	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10 ^{*a}
PAP	s	warm	40	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n. [*]
Fluoracrylatpolymer	u	warm	40	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n. ^{*a}
PAP	u	warm	40	n.n.	< BG	< BG	< BG	n.n.

* = interner Standard sehr niedrig. Der Gehalt der Probe ist nicht quantifizierbar; ^a = n = 1; n.n. = nicht nachweisbar, BG = Bestimmungsgrenze

Tabelle 33: PFAA-Gehalte im Phytotronversuch 2021 in µg/kg des Weidelgrasaufwuchses unter warmen (22–24 °C) und kalten (15–17 °C) sowie trockenen (50 % nFK) und feuchten (65 % nFK) Bedingungen, n.a. = nicht analysiert, n = Anzahl Wiederholungen, BG = Bestimmungsgrenze, PFAS mit allen Messwerten < BG nicht dargestellt, Ansatz: 1: Cartafleur, 2: Zonyl RP, 3: Solvera, C: Kontrolle.

Ansatz	Temp.	Feuchte	Schnitt	PFPrA	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFBS	PFASumme	n
C	kalt	feucht	1	2,2±<BG	5,5±1,2	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	6,3±2,1	3
C	kalt	feucht	2	<BG	3							
C	kalt	feucht	3	<BG	3							
C	kalt	feucht	4	<BG	3							
C	kalt	trocken	1	2,5±0,1	11±1,1	2,7±0,5	<BG	<BG	<BG	<BG	15±2,9	3
C	kalt	trocken	2	<BG	3							
C	kalt	trocken	3	<BG	3							
C	kalt	trocken	4	<BG	3							
C	warm	feucht	1	2,8±0,1	5,3±1	3,7±<BG	<BG	<BG	<BG	3,7±<BG	9,6±6,1	3
C	warm	feucht	2	<BG	3							
C	warm	feucht	3	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	2,5±0,1	1,6±1,4	3
C	warm	feucht	4	2,7±<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	3,1±1,2	4±2,7	3
C	warm	trocken	1	3,1±0,3	8,6±3,1	2,7±0,5	<BG	<BG	<BG	3,1±<BG	15±6,3	2
C	warm	trocken	2	<BG	2,2±<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,7±1,3	3
C	warm	trocken	3	<BG	2,2±0,1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	2,2±0,1	3
C	warm	trocken	4	<BG	2,7±<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,9±1,6	3
1	kalt	feucht	1	3,3±0,7	12±1,5	12±1	7±0,6	<BG	<BG	<BG	34±3,5	3
1	kalt	feucht	2	<BG	2,1±<BG	2,9±<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	1,7±2,9	3
1	kalt	feucht	3	<BG	3							
1	kalt	feucht	4	<BG	2,3±<BG	3,7±<BG	3,3±<BG	<BG	<BG	<BG	3,1±5,4	3
1	warm	feucht	1	3,9±1,1	9,3±0,7	7,8±1	4,8±0,5	<BG	<BG	2±<BG	26±2,3	3
1	warm	feucht	2	<BG	3,4±0,7	3,7±0,4	2,3±0,1	<BG	<BG	<BG	8,6±1,9	3
1	warm	feucht	3	<BG	3±0,4	4,3±1,4	3,2±1,2	<BG	<BG	2,4±<BG	11±4,3	3
1	warm	feucht	4	2,4±<BG	3,8±0,7	3,9±1,1	3,7±0,4	<BG	<BG	2,5±0	13±3,6	3
1	warm	trocken	1	7,8±2	22±3	16±2	3,6±0,2	<BG	<BG	2,3±<BG	50±7	3
1	warm	trocken	2	<BG	2,4±<BG	3,4±<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	1,9±3,4	3
1	warm	trocken	3	<BG	4,4±0,8	4,1±0,8	2,5±0,2	<BG	<BG	<BG	10±2,8	2
1	warm	trocken	4	<BG	5,3±1,3	4,4±0,5	2,4±0,1	<BG	<BG	<BG	12±1,9	3
2	kalt	feucht	1	11±1	41±2,9	93±11	48±6	3,4±0,6	3±0,1	<BG	199±15	3
2	kalt	feucht	2	<BG	8,8±3,3	25±10	14±3,7	<BG	<BG	<BG	48±17	3
2	kalt	feucht	3	4,9±<BG	12±4,7	34±17	26±16	2,5±0,4	2,3±<BG	<BG	78±43	2
2	warm	feucht	1	18±4	57±14	144±42	61±13	6±2	5±1,6	2,3±0,2	292±74	3
2	warm	feucht	2	2,5±0,3	17±1,5	48±2,1	23±1,7	2,7±0,3	<BG	<BG	93±5,4	3
2	warm	feucht	3	5,7±0,7	20±1,2	70±7,2	53±12	6,5±1,3	4,1±0,5	3,3±<BG	160±22	3
2	warm	trocken	1	24±2,7	97±25	157±41	26±6,6	<BG	<BG	2,2±<BG	305±71	3
2	warm	trocken	2	3,9±<BG	26±19	60±44	19±13	<BG	<BG	<BG	91±80	3
2	warm	trocken	3	3,4±<BG	21±7,4	57±23	19±4	<BG	<BG	<BG	97±36	3
3	kalt	feucht	1	<BG	4,6±0,8	2,9±0,3	<BG	<BG	<BG	<BG	7,5±1	3
3	kalt	feucht	2	<BG	3							
3	kalt	feucht	3	<BG	1							
3	warm	feucht	1	<BG	6,2±3	2,7±0,2	<BG	<BG	<BG	<BG	8,9±2,8	3
3	warm	feucht	2	<BG	3							
3	warm	feucht	3	<BG	3							
3	warm	trocken	1	3,9±1,5	8,7±1,2	4,1±0,7	<BG	<BG	<BG	3,3±<BG	18±2,1	3
3	warm	trocken	2	<BG	3							
3	warm	trocken	3	<BG	2,4±<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,8±1,4	3

Tabelle 34: Bodeneigenschaften der 23 Umweltbodenprobenflächen in drei Beprobungstiefen (0–30 cm, 30–60 cm und 60–90 cm); Fl. = Fläche, KAK = Kationenaustauschkapazität, Kat. = Kationen, d = kristallin, o = amorph.

Fl.	Tiefe [cm]	eff. KAK [cmol/kg]	Na % Kat.	K % Kat.	Ca % Kat.	Mg % Kat.	Fe _d [mg/kg]	Mn _d [mg/kg]	Al _o [mg/kg]	Fe _o [mg/kg]	Mn _o [mg/kg]	Fe _o /Fe _d [-]	Mn _o /Mn _d [-]
a	0–30	14,84	0,01	4,99	90,40	4,60	5744	398	700	887	288	0,15	0,72
a	30–60	11,49	0,05	2,53	93,22	4,20	5807	332	584	781	217	0,13	0,65
a	60–90	9,98	0,15	1,38	94,21	4,26	5567	226	463	457	80	0,08	0,35
b	0–30	7,46	0,14	10,01	72,72	17,13	7347	414	1222	2733	304	0,37	0,73
b	30–60	6,35	0,16	9,16	71,74	18,94	6545	338	1150	2701	228	0,41	0,67
b	60–90	4,61	1,03	10,65	65,76	22,56	4721	254	998	2303	167	0,49	0,66
c	0–30	5,80	0,08	11,11	77,01	11,79	4505	455	781	1551	397	0,34	0,87
c	30–60	3,89	0,04	9,37	83,13	7,46	4288	413	971	1621	433	0,38	1,05
c	60–90	2,90	0,00	9,15	80,97	9,88	3675	244	676	1066	268	0,29	1,10
d	0–30	6,07	0,54	7,99	83,71	7,77	4911	499	816	1967	540	0,40	1,08
d	30–60	5,44	0,39	6,43	85,36	7,82	4593	460	784	1761	481	0,38	1,04
d	60–90	5,56	0,48	5,42	84,90	9,20	5333	331	681	1324	330	0,25	1,00
e	0–30	5,30	0,06	6,70	84,43	8,81	3366	340	1446	1488	306	0,44	0,90
e	30–60	2,56	0,29	8,61	78,09	13,02	2799	238	1558	1221	244	0,44	1,03
e	60–90	1,32	0,83	18,12	67,56	13,50	2368	171	1177	921	181	0,39	1,06
f	0–30	15,07	0,14	2,31	88,86	8,68	8912	446	946	4995	413	0,56	0,93
f	30–60	14,80	0,19	1,29	88,71	9,81	10064	446	840	4359	331	0,43	0,74
f	60–90	18,41	0,49	1,09	87,32	11,10	13669	892	794	5249	840	0,38	0,94
g	0–30	6,56	0,31	13,87	70,91	14,91	6963	420	731	2361	400	0,34	0,95
g	30–60	7,72	0,26	8,44	76,62	14,68	8053	413	818	2488	380	0,31	0,92
g	60–90	9,47	0,33	5,98	79,91	13,78	8757	367	794	2222	262	0,25	0,71
h	0–30	6,82	0,09	8,54	76,08	15,29	5126	408	755	1867	395	0,36	0,97
h	30–60	5,05	0,17	10,56	72,05	17,22	5495	346	810	1663	345	0,30	1,00
h	60–90	3,99	0,25	11,77	70,39	17,60	4975	314	757	1403	301	0,28	0,96
i	0–30	8,28	0,29	7,32	83,32	9,08	6318	685	816	3154	622	0,50	0,91
i	30–60	6,73	0,27	8,40	80,75	10,58	7500	610	976	2998	616	0,40	1,01
i	60–90	7,69	0,36	6,56	80,78	12,29	9657	499	1065	2983	494	0,31	0,99
j	0–30	9,52	0,21	7,26	85,99	6,54	3623	162	2088	2612	139	0,72	0,86
j	30–60	4,42	0,21	5,56	87,31	6,92	1999	36	1607	1016	28	0,51	0,77
j	60–90	1,96	0,55	8,56	82,58	8,32	1706	16	713	471	8	0,28	0,51
k	0–30	6,14	0,36	10,23	80,24	9,17	6093	565	1066	2641	450	0,43	0,80
k	30–60	7,75	0,11	7,86	74,83	17,20	9512	785	1133	3472	709	0,36	0,90
k	60–90	8,54	0,39	6,74	73,05	19,82	10432	558	975	3903	501	0,37	0,90
l	0–30	12,72	0,20	3,86	91,93	4,01	6410	492	542	1608	303	0,25	0,62
l	30–60	11,55	0,16	2,01	93,97	3,86	6856	460	472	1107	222	0,16	0,48
l	60–90	9,15	0,23	1,68	94,15	3,94	6182	406	378	854	183	0,14	0,45
m	0–30	8,50	0,14	5,89	83,96	10,01	3880	395	1547	1674	385	0,43	0,97
m	30–60	2,84	0,32	10,18	83,36	6,14	2960	252	1504	1102	256	0,37	1,02
m	60–90	1,45	0,73	9,54	80,24	9,50	2143	133	731	513	120	0,24	0,90
n	0–30	12,26	0,16	3,84	92,93	3,06	4909	400	706	1313	289	0,27	0,72
n	30–60	7,91	0,18	2,93	94,18	2,72	3941	297	419	961	196	0,24	0,66
n	60–90	5,66	0,12	2,76	94,14	2,98	3598	238	214	660	109	0,18	0,46

FluorTECH

Fl.	Tiefe [cm]	eff. KAK [cmol/kg]	Na % Kat.	K % Kat.	Ca % Kat.	Mg % Kat.	Fe _d [mg/kg]	Mn _d [mg/kg]	Al _o [mg/kg]	Fe _o [mg/kg]	Mn _o [mg/kg]	Fe _o /Fe _d [-]	Mn _o /Mn _d [-]
o	0-30	6,36	0,27	4,63	83,66	11,45	3495	411	2311	1717	398	0,49	0,97
o	30-60	3,56	0,44	4,15	84,43	10,98	2998	270	2521	1524	303	0,51	1,12
o	60-90	1,29	1,18	8,80	77,40	12,61	2050	116	1075	594	114	0,29	0,98
p	0-30	6,32	0,37	7,41	79,43	12,79	5699	608	867	2843	619	0,50	1,02
p	30-60	6,10	0,40	9,03	72,73	17,85	7026	618	913	2686	591	0,38	0,96
p	60-90	7,97	0,40	7,83	74,32	17,45	9247	569	1144	2828	587	0,31	1,03
q	0-30	8,86	0,19	6,83	86,60	6,38	5722	696	1099	3087	684	0,54	0,98
q	30-60	6,35	0,27	8,61	83,56	7,56	5437	633	903	2884	686	0,53	1,08
q	60-90	6,22	0,30	11,30	78,01	10,39	6530	737	1065	3393	839	0,52	1,14
r	0-30	9,61	0,14	5,18	85,19	9,49	5445	568	910	2364	584	0,43	1,03
r	30-60	7,77	0,29	3,87	84,51	11,34	8011	581	1241	2735	609	0,34	1,05
r	60-90	8,15	0,35	2,95	85,06	11,65	8653	355	1012	1895	347	0,22	0,98
s	0-30	5,63	0,27	11,34	73,15	15,24	5414	366	805	1937	403	0,36	1,10
s	30-60	6,77	0,29	6,98	77,49	15,24	7115	382	881	2069	399	0,29	1,04
s	60-90	6,59	0,32	6,21	80,97	12,49	7123	404	736	1614	393	0,23	0,97
t	0-30	10,36	0,19	6,12	90,12	3,57	5166	479	865	2915	532	0,56	1,11
t	30-60	7,46	0,30	5,77	91,01	2,92	6384	549	1044	3461	592	0,54	1,08
t	60-90	6,83	0,61	5,80	90,03	3,56	6221	498	940	3017	477	0,48	0,96
u	0-30	6,36	0,43	10,82	80,90	7,84	3165	253	1257	1531	254	0,48	1,01
u	30-60	4,47	0,50	9,83	82,59	7,08	3179	189	1099	1230	183	0,39	0,96
u	60-90	2,72	0,68	10,68	81,70	6,94	2556	113	605	772	97	0,30	0,85
v1	0-30	7,39	0,69	3,58	89,55	6,19	3713	312	1169	270	1479	0,07	4,74
v1	30-60	2,91	2,08	8,18	86,20	3,54	2931	205	712	158	1088	0,05	5,30
v1	60-90	1,12	4,40	16,42	76,93	2,24	1962	83	712	154	472	0,08	5,67
v2	0-30	7,45	1,11	3,80	91,63	3,47	3925	375	1204	295	1421	0,08	3,79
v2	30-60	3,42	2,11	9,91	83,81	4,17	3458	301	865	229	1071	0,07	3,56
v2	60-90	1,76	5,89	11,70	79,34	3,07	2149	85	220	54	423	0,03	5,00
v3	0-30	8,45	0,20	4,26	91,83	3,72	4119	411	1302	370	1211	0,09	2,95
v3	30-60	2,71	0,23	6,26	91,18	2,33	3879	377	1163	339	1631	0,09	4,32
v3	60-90	1,34	0,92	8,83	89,40	0,85	2777	150	610	131	1095	0,05	7,29
v4	0-30	8,81	0,40	3,13	90,20	6,28	4616	455	1419	430	1332	0,09	2,93
v4	30-60	2,69	0,53	4,59	91,22	3,66	3025	177	656	160	1096	0,05	6,20
v4	60-90	1,37	1,15	7,43	88,18	3,24	2367	74	236	57	580	0,02	7,86
w1	0-30	10,89	0,23	6,16	86,01	7,60	8928	542	3113	473	902	0,05	1,66
w1	30-60	8,25	0,42	4,58	84,71	10,28	10060	647	2257	541	754	0,05	1,17
w1	60-90	8,02	0,46	3,15	85,36	11,03	12037	577	1817	441	831	0,04	1,44
w2	0-30	15,63	0,14	6,00	86,79	7,07	9531	658	2738	544	776	0,06	1,18
w2	30-60	11,58	0,18	5,14	84,55	10,13	9953	498	2646	356	840	0,04	1,69
w2	60-90	9,54	0,23	3,64	84,31	11,81	9882	369	3140	277	717	0,03	1,94
w3	0-30	13,86	0,12	5,25	89,04	5,58	8498	655	2032	509	802	0,06	1,23
w3	30-60	9,11	0,20	5,41	86,20	8,19	8204	552	2263	431	651	0,05	1,18
w3	60-90	8,68	0,29	4,50	85,54	9,67	9096	813	3101	591	739	0,06	0,91

Tabelle 35: Bestimmungsgrenzen für die bei den Säulenversuchen und den Mikrokosmenstudien analysierten Substanzen. Die Angabe „Wasser“ bezieht sich auf das Sickerwasser der Säulenversuche, die Wasserphase der Batchversuche und auf das 2:1 Schüttelauat von Bodenproben.

Substanz	Wasser ng/L	Boden µg/kg	Substanz	Wasser ng/L	Boden µg/kg
PFBA	1	1	6:2 FTSA	1	1
PFPeA	1	1	8:2 FTSA	1	1
PFHxA	1	1	FOSA	1	1
PFHpA	1	1	MeFOSA	1	1
PFOA	1	1	EtFOSA	1	1
PFNA	1	1	FOSAA	1	1
PFDA	1	1	MeFOSAA	1	1
PFUnDA	1	1	EtFOSAA	1	1
PFDoDA	1	1	DPOSA	1	1
PFTTrDA	1	1	CDPOS	1	1
PFTeDA	1	1	DONA	1	1
PFBS	1	1	PFECHS	1	1
PFPeS	1	1	GenX	1	1
PFHxS	1	1	6:2 diPAP	50	1
PFHpS	1	1	6:2/8:2 diPAP	50	1
PFOS	1	1	8:2 diPAP	50	1
PFNS	1	1	10:2 diPAP	50	1
PFDS	1	1	diSAmPAP	50	1
HPFHpA	1	1	6:2 monoPAP	50	1
8:2 FTCA	1	1	8:2 monoPAP	50	1
8:3 Acid	1	1	10:2 monoPAP	50	1
4:2 FTSA	1	1	monoSAmPAP	50	1

Tabelle 36: Identifizierte PFAS-Klassen und ihre Anzahl von Homologen in Probe 2.

HS Nr.	Identifiziert als	Anzahl an Homologen	Massenbereich	Identifizierungslevel
248	diPAP	7	789 - 1389	Level 2a (1x Level 1)
M1	triPAP	>4	N/A	Level 3 (1x Level 1)
86	PFCA	17	213 - 1013	Level 2a (1x Level 1)
23	diSAmPAP	1	1203	Level 1
M2	EtFASAA	1	584	Level 1
M3	FASA	1	498	Level 1
312	PFSA	7	299 - 599	Level 2a (1x Level 1)
166	FTSA	6	427 - 927	Level 2a (1x Level 1)

Tabelle 37: Identifizierte PFAS-Klassen und ihre Anzahl von Homologen in Probe 3.

HS Nr.	Identifiziert als	Anzahl an Homologen	Massenbereich	Identifizierungslevel
250	diPAPs	8	689 - 1389	Level 2a (1x Level 1)
M1	triPAPs	>4	N/A	Level 3 (1x Level 1)
265	n:3 PFCAs	5	441 - 841	Level 2a (1x Level 1)
M2	PFCAs	15	213 - 963	Level 2a (1x Level 1)
16	diSAmPAPs	1	1203	Level 1
M3	EtFASAAs	1	584	Level 1
M4	MeFASA	1	512	Level 3
M5	FASAs	1	498	Level 1
M6	PFSAAs	4	399 - 549	Level 2a (1x Level 1)

Tabelle 38: Identifizierte PFAS-Klassen und ihre Anzahl von Homologen in Probe 4.

HS Nr.	Identifiziert als	Anzahl an Homologen	Massenbereich	Identifizierungslevel
290	diPAPs	7	789 - 1389	Level 2a (1x Level 1)
M1	triPAPs	> 4	N/A	Level 3 (1x Level 1)
M2	PFCAs	14	213 - 913	Level 2a (1x Level 1)
M3	diSAmPAPs	1	1203	Level 1
M4	EtFASAAs	1	584	Level 1
M5	FASAs	1	498	Level 1
M6	PFSAAs	4	399 - 549	Level 2a (1x Level 1)
192	FTSAs	4	627 - 927	2a



Abbildung 80: Protokolle der drei angewandten Methoden zur Extraktion von PFAS in Bodenproben.

Tabelle 39: Verwendete Referenzstandards und isotopen-markierte Standards zur Quantifizierung von PFAS-Targetanalyten.

Lfd. Nr.	Referenzstandard	Molekülion [m/z]	Produktion [m/z]	Kegelspannung [V]	Kollisionsenergie [eV]
1	diSAmPAP	1202.9	525.8 96.7	90	46 46
2	SAmPAP	649.9	525.8 96.7	54	26 26
3	6:2 PAP	442.9	96.7 78.7	14	18 50
4	8:2 PAP	542.8	96.7 78.8	10	18 36
5	6:2 diPAP	788.9	442.7 96.7	56	20 30
6	6:2 8:2 diPAP	888.9	442.8 96.7	62	46 46
7	8:2 diPAP	988.9	542.8 96.7	72	34 34
8	10:2 diPAP	1188.9	642.8 96.7	82	36 36
9	FOSA	498.2	77.9 478.1	6	30 24
10	MeFOSA	512.1	169.0 219.0	2	28 24
11	EtFOSA	526.2	169.0 219.0	2	28 24
12	MeFOSE (acetate adduct)	616.2	59.0	10	12
13	EtFOSE (acetate adduct)	630.1	59.0	16	16
14	FOSAA	556.2	419.1 498.0	2	26 26
15	MeFOSAA	570.1	419.0 483.0	34	20 16
16	EtFOSAA	584.2	419.0 526.0	2	18 20
17	6:2 FTCA	377.2	293.0 313.0	10	34 30
18	8:2 FTCA	477.2	393.0 413.0	6	12 4
19	10:2 FTCA	577.2	493.0 513.0	15	17 8
20	6:2 FTUCA	357.3	243.0 293.0	10	28 18
21	8:2 FTUCA	457.1	343.0 393.0	18	34 18
22	10:2 FTUCA	557.1	243.0	4	34

FluorTECH

			493.1		20
23	5:3 Acid	341.3	217.1	24	24
			237.1		12
24	7:3 Acid	441.2	317.1	24	24
			337.1		10
	Isotopen-markierte Standards (IS)				
25	¹³ C-6:2 PAP	444.9	424.8	10	12
			96.7		22
26	¹³ C-8:2 PAP	544.9	524.8	14	12
			96.7		26
27	¹³ C-6:2 diPAP	792.9	96.7	62	30
28	¹³ C-8:2 diPAP	992.9	96.8	74	32
29	¹³ C-FOSA	506.0	78.0	6	30
		506.0	485.8	6	24
30	² H-EtFOSA	531.0	169.0	2	28
		531.0	219.0	2	24
31	² H-MeFOSE (Acetataddukt)	616.2	59.1	10	12
32	² H-EtFOSE (Acetataddukt)	639.0	58.9	2	14
33	² H-MeFOSAA	573.0	419.0	34	20
		573.0	482.9	34	16
34	² H-EtFOSAA	589.0	419.0	4	20
35	¹³ C-8:2 FTCA	479.0	394.0	6	12
		479.0	414.0	6	4
36	¹³ C-6:2 FTUCA	359.0	243.0	10	28
		359.0	294.0	10	18

Tabelle 40: Zusätzlich verwendete Referenzstandards und Isotopen-markierte Standards zur Quantifizierung von PFAS-Targetanalyten in den Salatproben.

Lfd. Nr.	Referenzstandard	Molekülion [m/z]	Produktion [m/z]	Kegelspannung [V]	Kollisionsenergie [eV]
1	PFBA	213.2	168.95	2	12
2	PFPeA	263.0	219	2	12
3	PFHxA	313.1	269	2	12
4	PFHpA	363.1	319	2	12
5	PFOA	413.1	369.1	2	12
6	PFNA	463.1	419	2	12
7	PFDA	513.1	469.1	2	12
8	PFUdA	563.2	519	2	12
9	PFDoDA	613.3	569.1	2	12
10	PFTTrDA	662.9	619	2	12
11	PFTeDA	713.2	669.1	2	12
12	PFPeDA	762.9	719	2	12
13	PFHxDA	812.9	769.1	2	12
14	PFODA	913	869	4	16
15	PFBS	299.1	98.98 79.9	30	30
16	PFHxS	399.1	98.97 79.9	30	32
17	PFOS	499.1	98.98 97.9	30	38
18	PFNS	549.0	98.99 79.6	38	38 56
19	PFDS	599.1	98.9 79.9	30	42 13
	Isotopen-markierte Standards (IS)				
20	¹³ C-PFBA	217.0	172.0	2	12
21	¹³ C-PFPeA	266.0	222.0	2	12
22	¹³ C-PFHxA	314.9	270	2	12
23	¹³ C-PFHpA	367.0	322	2	12
24	¹³ C-PFOA	421.0	376	2	12
25	¹³ C-PFNA	468.0	423	2	12
26	¹³ C-PFDA	515.0	470	2	12
27	¹³ C-PFUdDA	565.0	520	2	12
28	¹³ C-PFDoDA	614.9	570	2	12
29	¹³ C-PFHxS	402.9	103 84	30	32
30	¹³ C-PFOS	507.0	99	30	38

Tabelle 41: Angepasstes Gradientenprogramm und Zusammensetzung mobiler Phasen für die Elution der zusätzlichen Targetanalyten in den Salatproben.

Gradientenprogramm	Zeit	Mobile Phase A:	Mobile Phase B:
		95 % Wasser 5% MeOH 2mM Ammoniumacetat	75 % MeOH 20 % ACN 5 % H2O 2mM Ammoniumacetat
	0 - 1.5 min	90%	10%
	ab 4.5 min	35%	65%
	ab 8.25 min	10%	80%
	ab 8.27 bis 10.25 min	0.01%	99.9%
	bis 15 min	90%	10%

Tabelle 42: Zusätzlich verwendete Referenzstandards zur Verifizierung der Molekülstruktur von PFAS-Suspects in der qualitativen Untersuchung der nativen Bodenproben.

Lfd.Nr.	Referenzstandard	Molekülion [m/z]	Produktion [m/z]	Kegelspannung [V]	Kollisionsenergie [eV]
1	4:2 FTSA	326.95	306.98 80.6	4	12 24
2	6:2 FTSA	427	406.97 80.6	26	32
3	8:2 FTSA	526.9	486.9 80.7	35	30
4	10:2 FTSA	626.9	606.99 80.6	40	22 40
5	6:6 PFPiA	700.96	400.97 101.0	2	46 64
6	6:8 PFPiA	800.96	500.9 400.98	36	58
7	8:8 PFPiA	900.8	500.8 131.95	10	70 75
8	PFECHS	460.97	380.95 98.8	54	32 40
9	CI-PFOS	514.9	98.9 79.9	54	40
10 ¹⁾	³⁷ Cl-PFOS	516.9	98.9 79.9	54	40

¹⁾ Das Molekülion und die Produktionen für das Isotopolog ³⁷Cl-PFOS wurden auf Basis des verfügbaren Referenzstandards CI-PFOS (Lfd.Nr. 9) abgeleitet.

Tabelle 43: Methodisch ermittelte Bestimmungsgrenzen.

Matrix	Bestimmungsgrenzen		
	Boden	Wasser	Pflanzen
Targetanalyten	µg/kg	µg/kg	µg/kg
FOSA	0,021	0,33	0,13
N-MeFOSA	0,13	0,33	0,008
N-EtFOSA	0,0084	0,33	0,13
N-MeFOSE x ac	0,021	0,33	0,33
N-EtFOSE x ac	0,13	0,33	0,13
FOSAA	0,0084	0,13	0,13
N-M-FOSAA	0,0084	0,0084	0,0210
N-EtFOSAA	0,021	0,33	0,052
6:2 FTCA	0,13	0,33	12,8
8:2 FTCA	0,052	0,13	0,82
10:2 FTCA	0,052	0,13	0,33
6:2 FTUCA	0,052	0,021	0,052
8:2 FTUCA	0,052	0,021	0,33
10:2 FTUCA	0,021	0,13	0,13
5:3 Acid	0,052	0,13	0,021
7:3 Acid	0,021	0,33	0,0084
6:2 diPAP	0,0084	0,0084	0,0520
8:2 diPAP	0,021	0,052	0,82
6:2 8:2 diPAP	0,021	0,33	0,82
10:2 diPAP	0,13	0,82	5,12
diSAmPAP	0,0084	2,5	0,33

Tabelle 44: Organofluorgehalte im Boden Vim 3 in mg/kg F, bestimmt mittels ¹⁹F-NMR nach Standardaddition mit verschiedenen Modellsubstanzen und bei verschiedenen Messbedingungen; Fluor aus CF₂-, CF₃-Gruppen und Gesamtgehalt an Organofluor in mg/kg F bezogen auf die Trockensubstanz.

Modellsubstanz	TFA	PFBS(1)	PFBS(2)	PFBS(3)	PFOA(1)	PFOA(2)
Bemerkung	Aufstockung aus wässriger Lösung im Becherglas	Aufstockung aus wässriger Lösung im Becherglas	Aufstockung aus wässriger Lösung im Becherglas; gleiche Proben wie bei PFBS(1), jedoch neu befüllte Rotoren	Aufstockung aus wässriger Lösung im Becherglas; selbe Rotoren wie bei PFBS(2)	Aufstockung aus methanolischer Lösung im PP-Zentrifugenröhrchen	Aufstockung aus methanolischer Lösung im PP-Zentrifugenröhrchen
Standardaddition: mg/kg Organofluor aus Modellverbindung	1-Punkt 100	4-Punkte 0, 50, 100, 200	4-Punkte 0, 50, 100, 200	4-Punkte 0, 50, 100, 200	4-Punkte 0, 50, 100, 200	4-Punkte 0, 50, 100, 200
Anzahl Akkumulationen	8192	8192	8192	16384	8192	16384
Relaxationszeit	5 s Relaxationszeit	5 s Relaxationszeit	5 s Relaxationszeit	2 s Relaxationszeit	5 s Relaxationszeit	2 s Relaxationszeit
	CF ₂ CF ₃	CF ₂ CF ₃	CF ₂ CF ₃	CF ₂ CF ₃	CF ₂ CF ₃	CF ₂ CF ₃
Organofluor in mg/kg	64 12 76	87 15 102	76 9 85	61 8 69	88 14 102	76 14 90
CF₂/CF₃-Verhältnis	8,0	8,7	12,7	11,4	9,4	8,1

Tabelle 45: PFAS-Gehalte und Organofluoräquivalente im Boden Vim 3 (getrocknet bei 40°C), bestimmt mittels Einzelsubstanzanalytik (nativ und nach TOP-Assay).

	F-Gehalt	PFAS-Konzentration* µg/kg		Fluoräquivalente µg/kg F	
		Nativ	TOP	Nativ	TOP
PFBA	0,62	8,6	160	5	99
PFPeA	0,65	22	590	14	382
PFHxA	0,67	21	750	14	499
PFHpA	0,68	18	930	12	631
PFOA	0,69	57	2600	39	1789
PFNA	0,70	42	730	29	508
PFDA	0,70	470	1200	330	843
PFOUnDA	0,71	130	460	92	325
PFDoDA	0,71	250	670	178	477
PFTTrDA	0,72	54	100	39	72
PFTeDA	0,72	45	260	32	187
PFBS	0,57				
PFPeS	0,60				
PFHxS	0,62				
PFHpS	0,63				
PFOS	0,65	690	710	446	459
PFNS	0,66				
PFDS	0,66				
4:2 FTSA	0,52				
6:2 FTSA	0,58				
8:2 FTSA	0,61				
FOSA	0,65	180		116	
MeFOSA	0,63				
EtFOSA	0,61				
FOSAA	0,58	27		16	
MeFOSAA	0,57	3,7		2	
EtFOSAA	0,55	1100		607	
6:2 monoPAP	0,56	1500		834	
8:2 monoPAP	0,59	1500		890	
10:2 monoPAP	0,62	1600		991	
6:2 diPAP	0,63	410		256	
6:2/8:2 diPAP	0,64	1400		896	
8:2 diPAP	0,65	1400		913	
10:2 diPAP	0,67	1200		804	
monoSAmPAP	0,50	11		5	
diSAmPAP	0,54	1600		858	
F aus PFAS		13739	9160	8421	6270

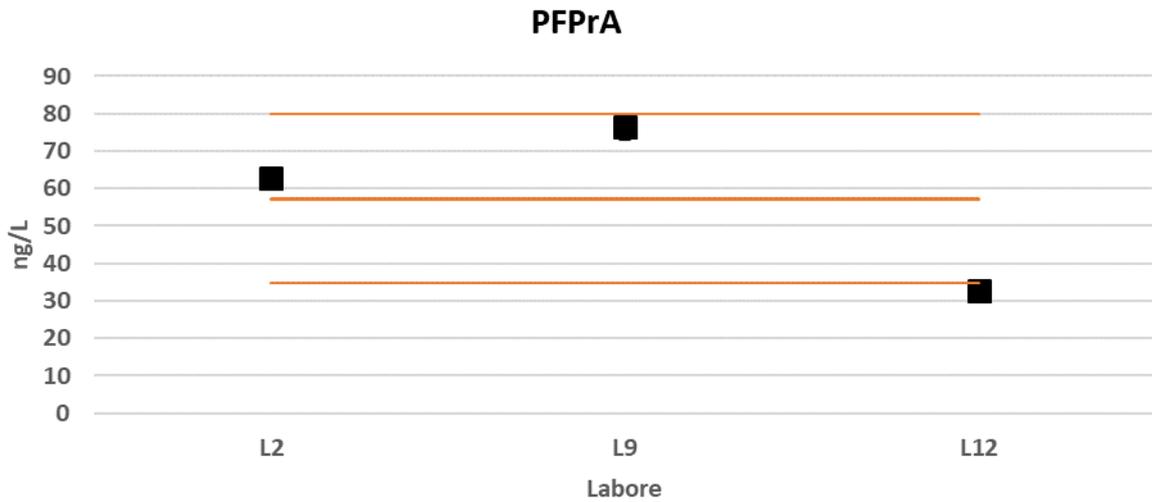
* BG = 1 µg/kg TS je Substanz

Abbildung 81: Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen: Wasserproben (nativ).

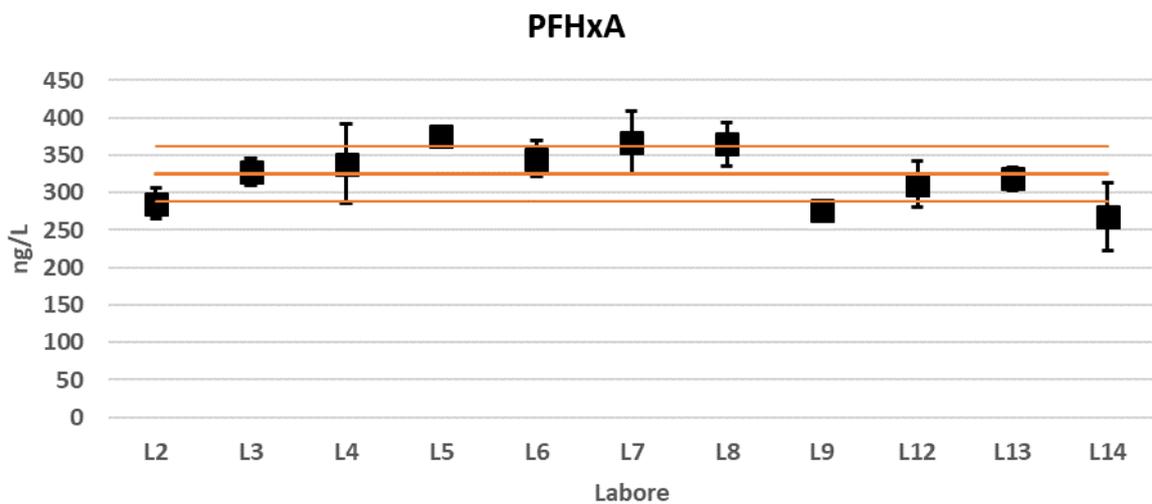
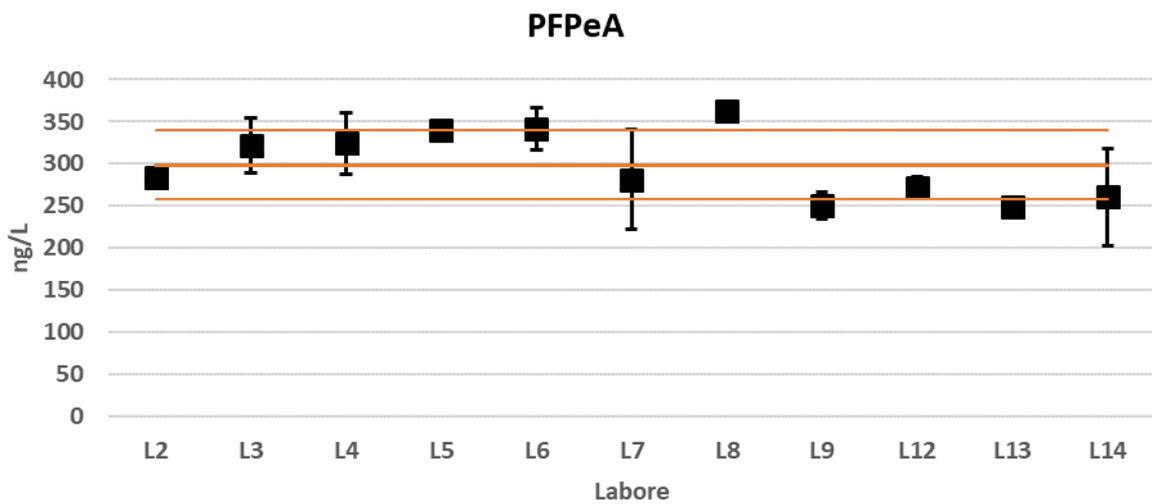
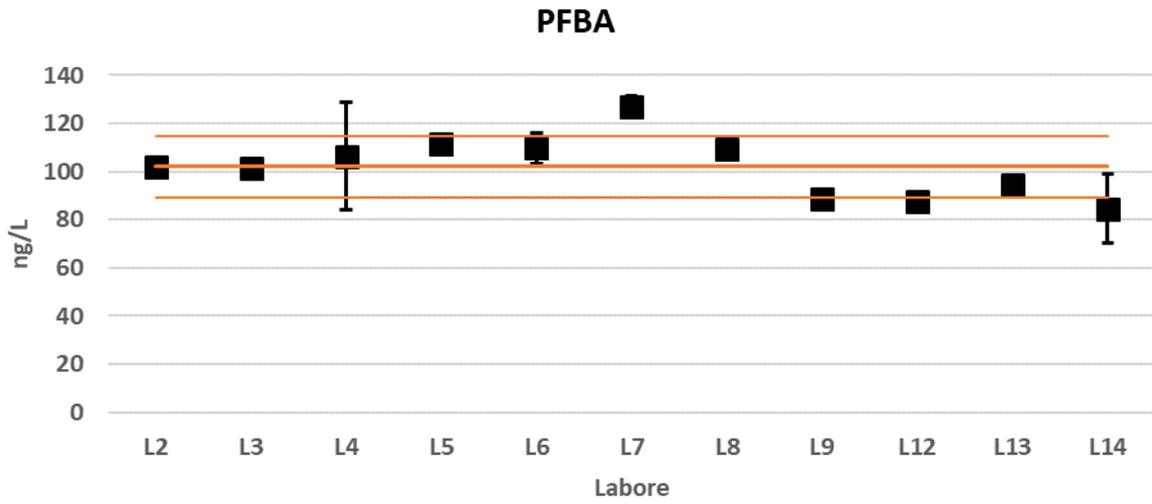
AOF in µg/L, Mittelwert ± 95 %-Konfidenzintervall.

L1	L6	L9
< 2	< 2	0,79 ± 0,15

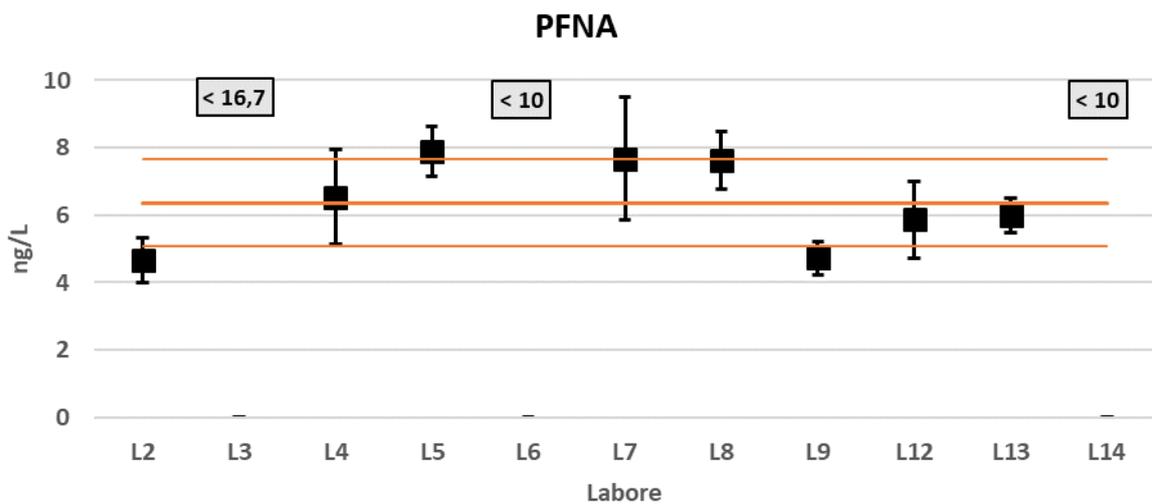
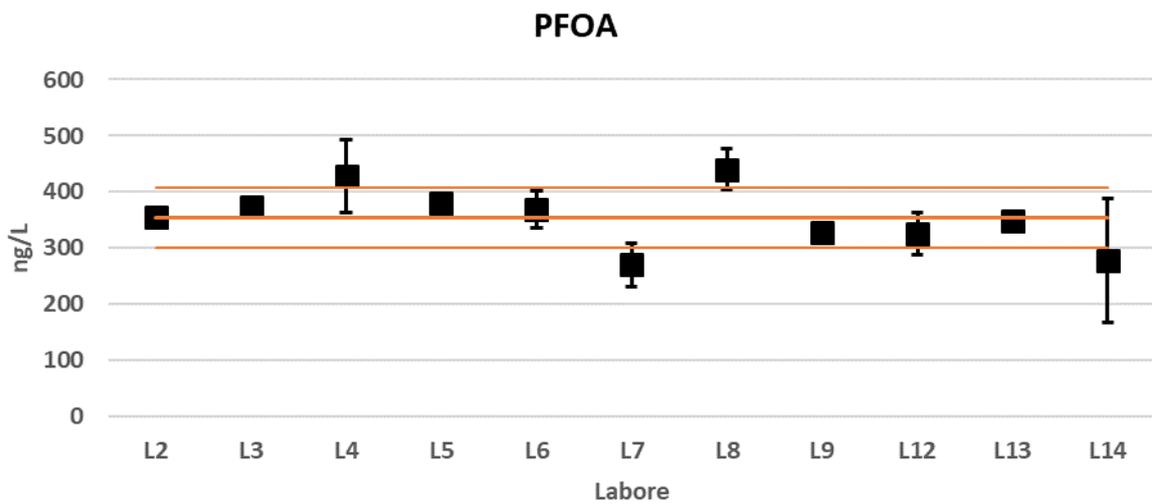
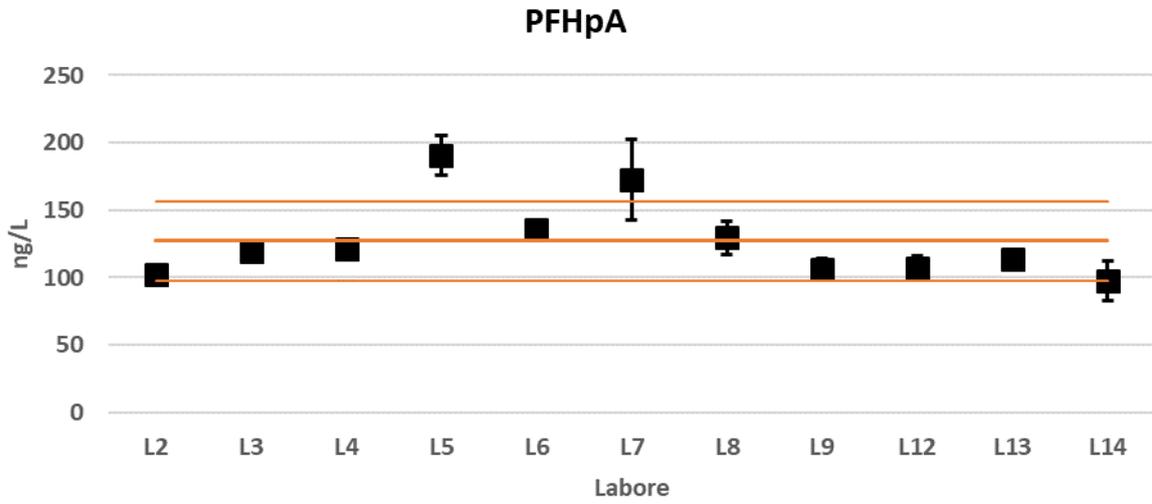
- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- Werte im Labortriplikat teilweise < BG
- I 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikate
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Gesamtmittelwert



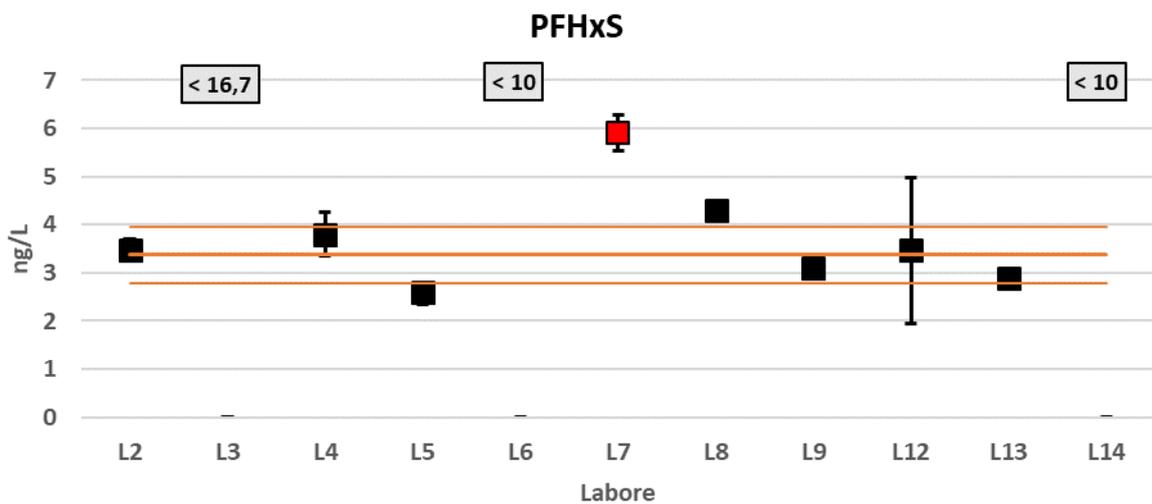
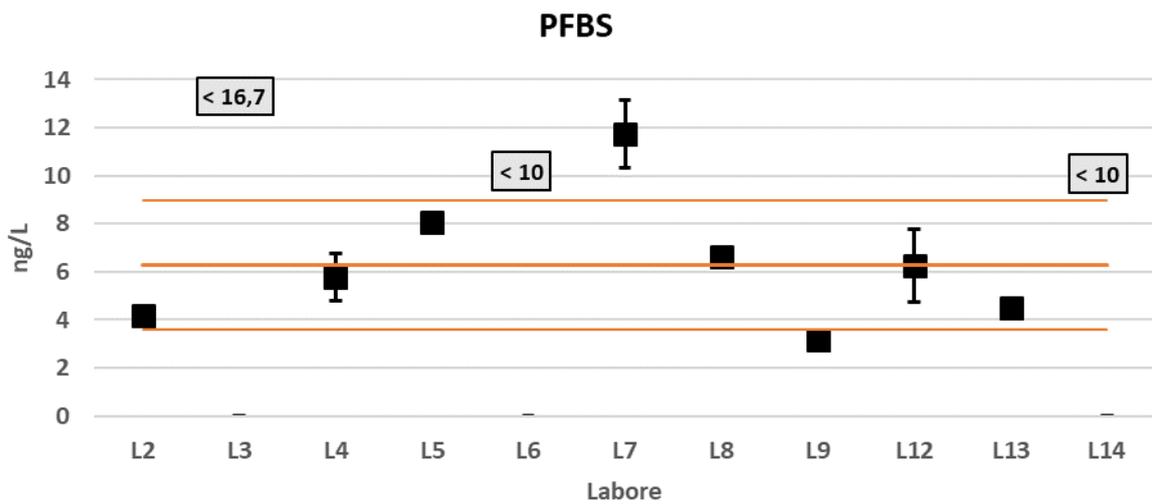
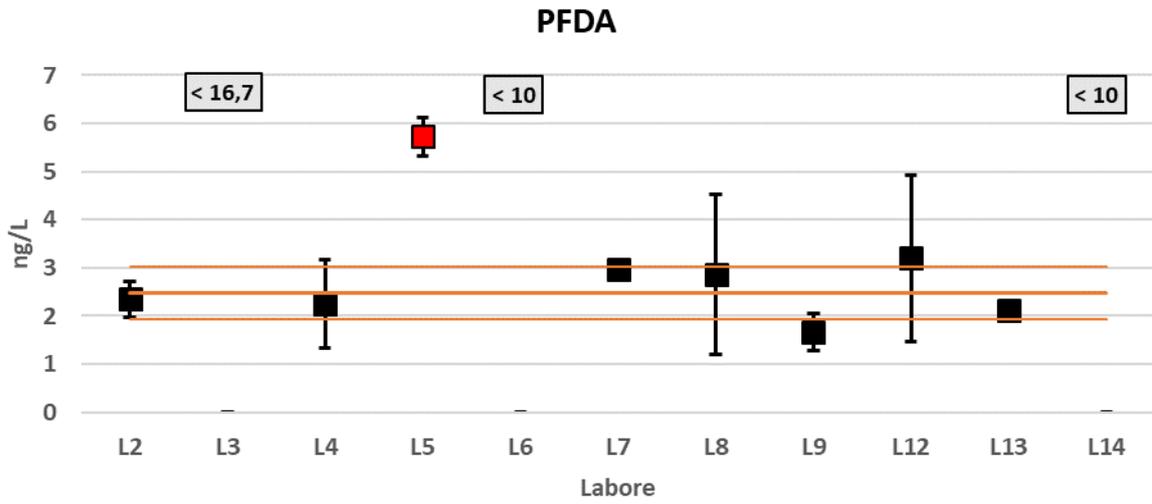
- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikate
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Werte im Labortriplikat teilweise < BG
- Gesamtmittelwert



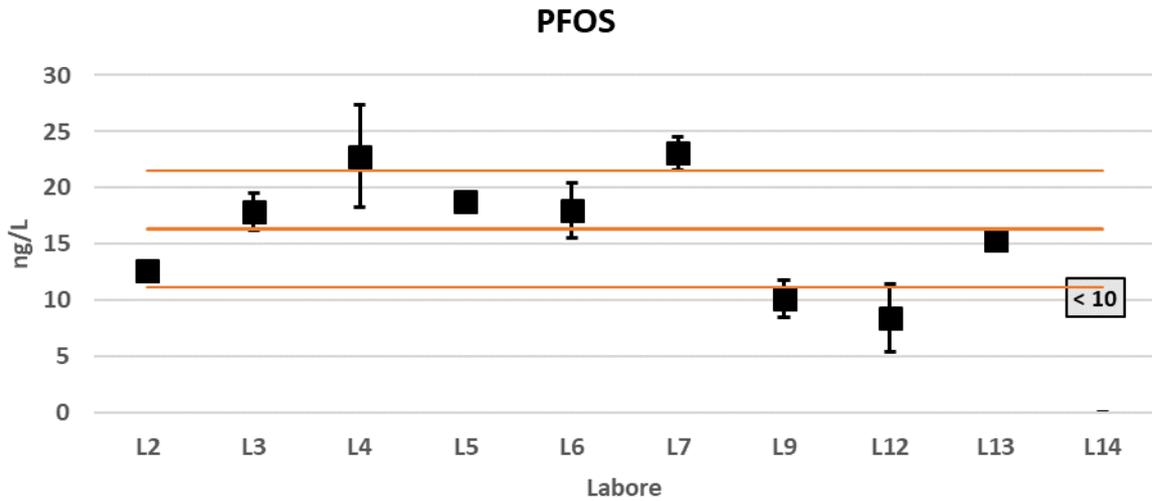
- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- I 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikate
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Werte im Labortriplikat teilweise < BG
- Gesamtmittelwert



- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikate
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Werte im Labortriplikat teilweise < BG
- Gesamtmittelwert



- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- Werte im Labortriplikat teilweise < BG
- I 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikate
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Gesamtmittelwert



FBSA in ng/L, Mittelwert ± 95 %-Konfidenzintervall.

L2	L7	L9
1,57 ± 0,09	1,98 ± 0,74	< 1

6:2/6:2 diPAP in ng/L, Mittelwert ± 95 %-Konfidenzintervall.

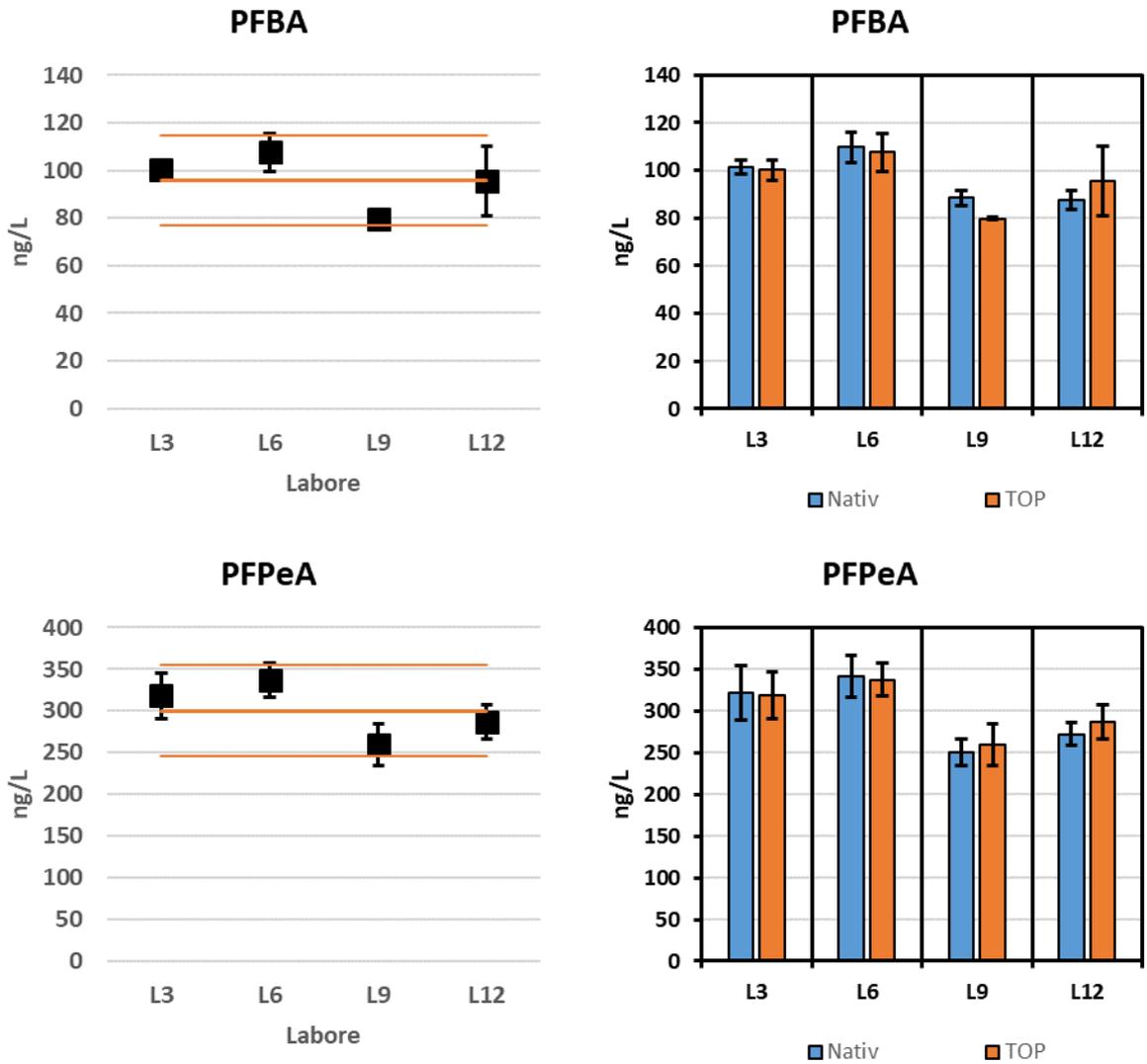
L3	L7	L8	L9	L11	L13
< 16,7	< BG ^a	< BG ^b	< 100	0,23 ± 1,08; Mittel aus 2 Werten, da 1 Wert < BG	54 ± 12

^a Bestimmungsgrenze ermittelt über S/N > 10

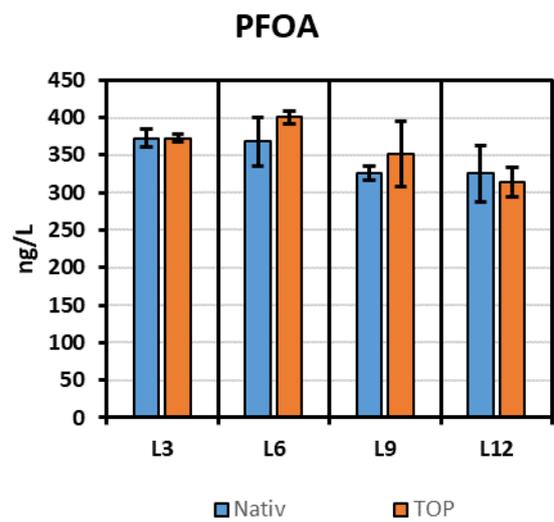
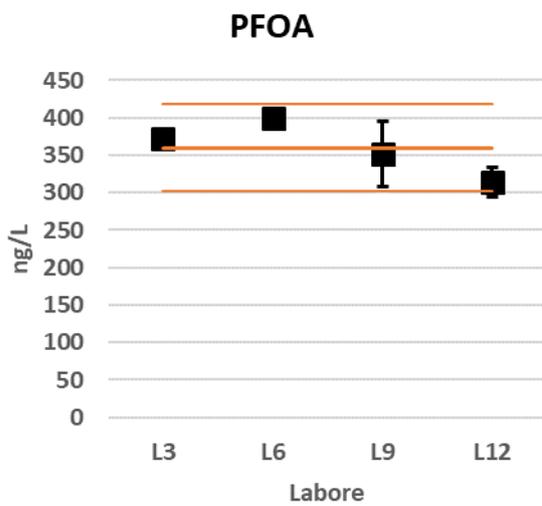
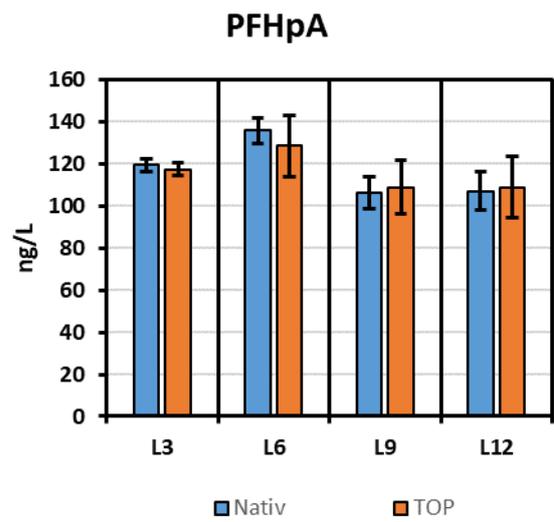
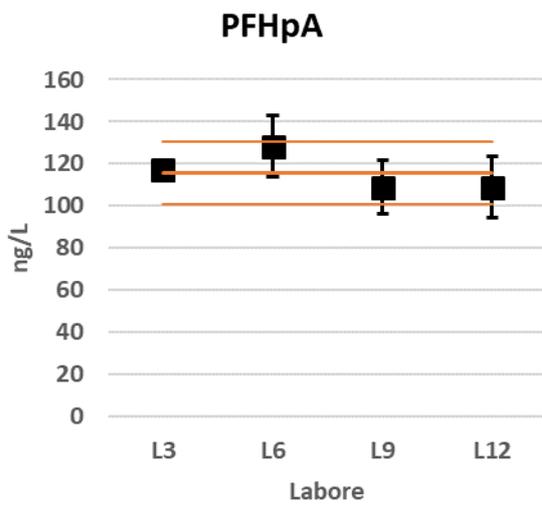
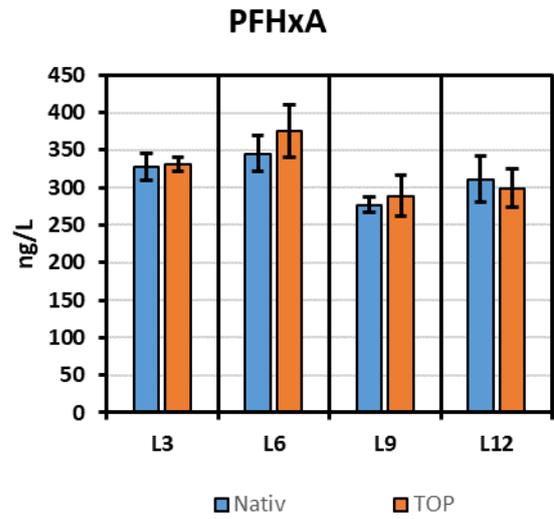
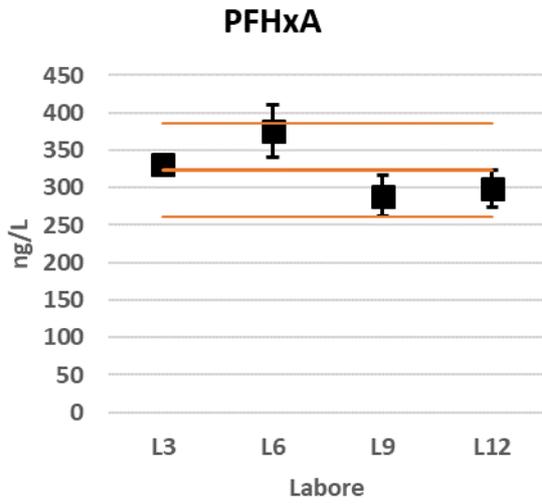
^b Bestimmungsgrenze unbekannt

Abbildung 82: Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen: Wasserprobe (TOP-Assay).

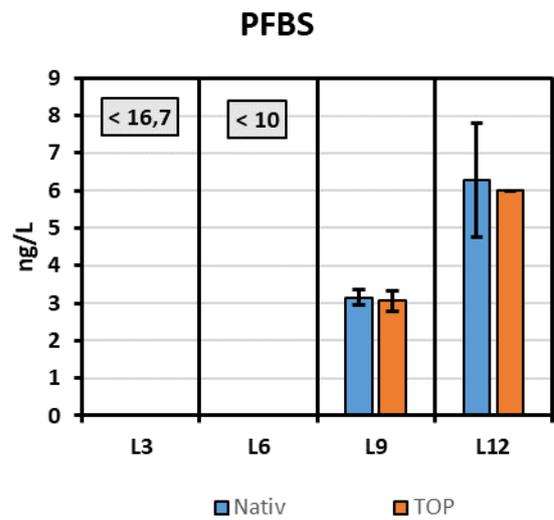
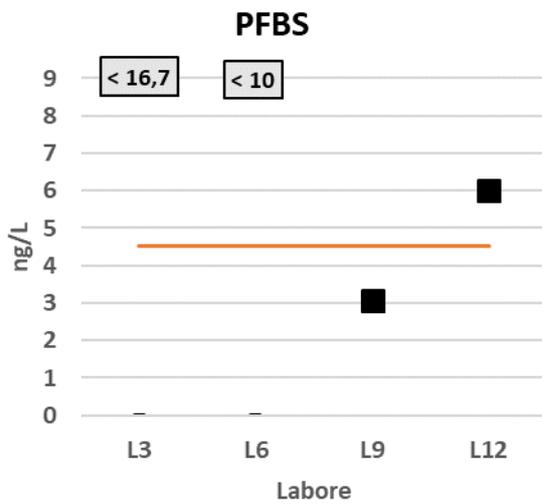
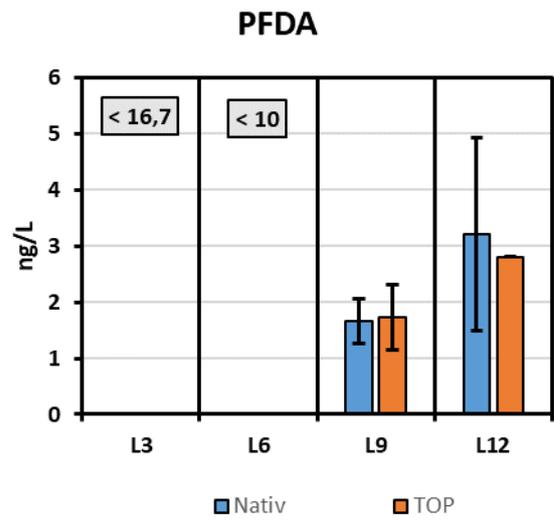
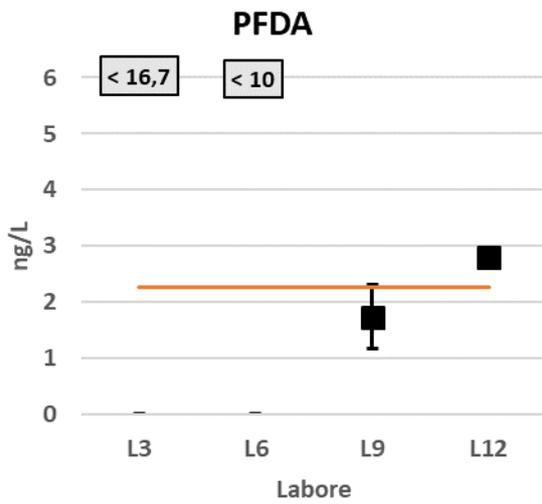
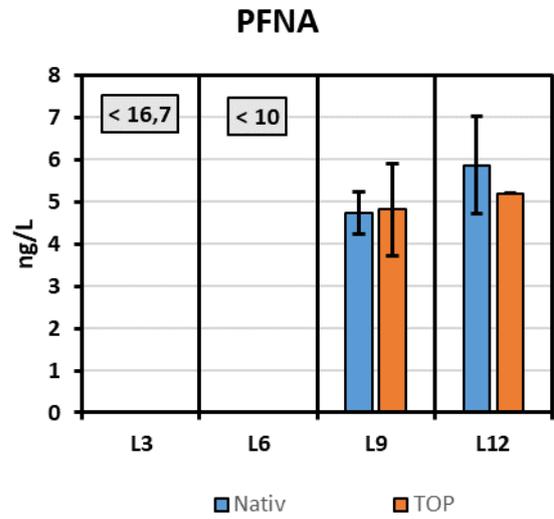
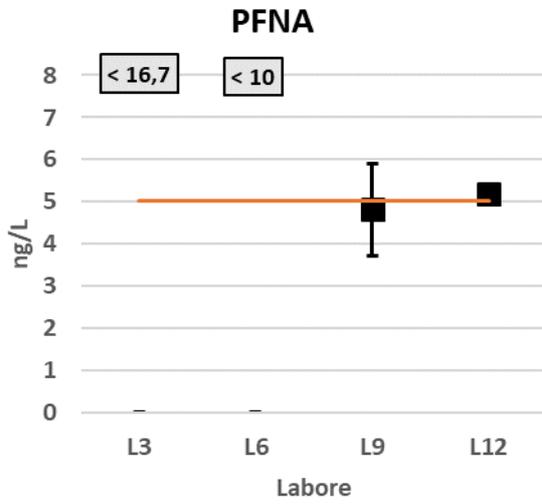
- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikate
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Werte im Labortriplikat teilweise < BG
- Gesamtmittelwert



- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- Werte im Labortriplikat teilweise < BG
- I 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikale
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Gesamtmittelwert



- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikate
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Werte im Labortriplikat teilweise < BG
- Gesamtmittelwert



- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- Werte im Labortriplikat teilweise < BG
- I 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikate
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Gesamtmittelwert

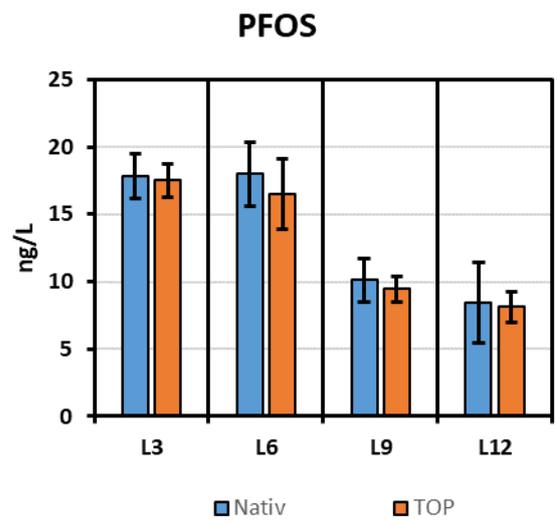
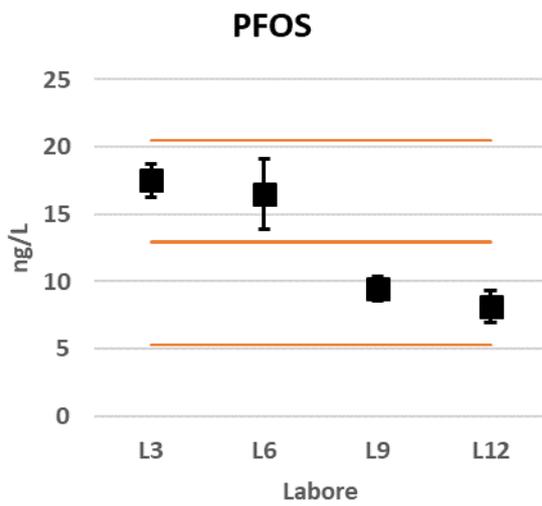
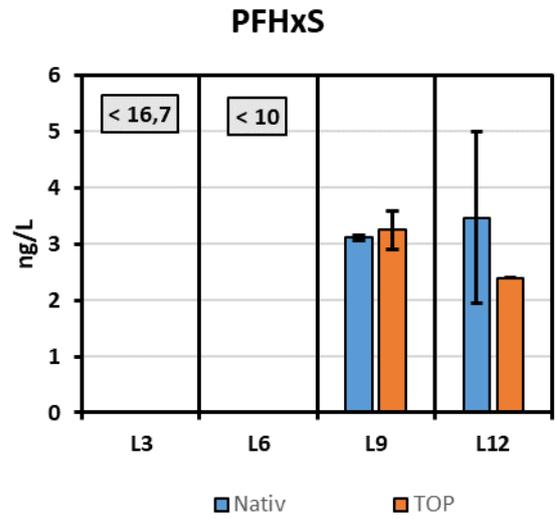
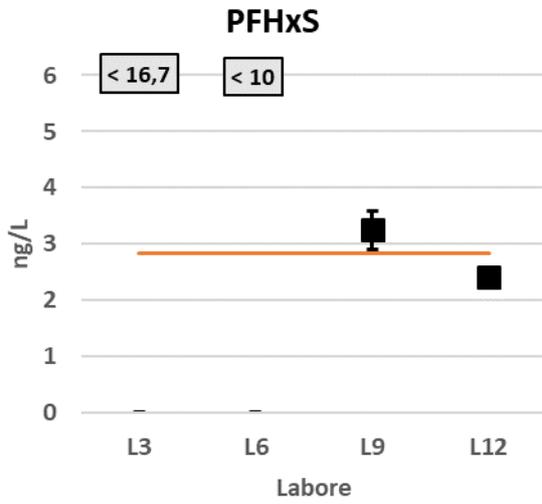


Abbildung 83 (inkl. Tabellen): Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen: Boden A (nativ).

PFAS-Befunde in Boden A (nativ) in µg/kg Trockensubstanz.

Parameter	L2	L3	L4	L6	L7	L9	L10	L11	L12	L14
TFAA	15 ± 1					6,9 ± 2,2				
PFBA	< 0,1	< 0,5	< 0,4	< 2,5	0,23 ± 0,02	< 1	< 0,5	< 2,5	< 0,2	
PFPeA	< 0,1	0,56 (2 Werte < 0,5)	< 0,4	< 2,5	< BG	< 1	< 0,1	< 2,5	< 0,2	
PFHxA	0,157 ± 0,003	< 0,5	< 0,4	< 2,5	0,3 ± 0,1	< 1	0,15 ± 0,02	< 2,5	< 0,2	
PFHpA	< 0,1	< 0,5	< 0,4	< 2,5	0,2 ± 0,1	< 1	< 0,1	< 2,5	< 0,2	
PFOA	0,36 ± 0,02	< 0,5	0,45 (2 Werte < 0,4)	< 2,5	1,0 ± 0,2	< 1	0,3 ± 0,1	< 2,5	0,30 ± 0,03	
PFDA	< 0,1	< 0,5	< 0,4	< 2,5	0,2 ± 0,1	< 1	< 0,1	< 2,5	< 0,2	
PFDoDA	< 0,1	0,51 (2 Werte < 0,5)	< 0,4	< 2,5	< BG ^a	< 1	< 0,1	< 2,5	< 0,2	
PFHxS	< 0,1	< 0,5	< 0,4	< 2,5	0,03 ± 0,01	< 1	< 0,1	< 2,5	< 0,2	
PFOS	2,0 ± 0,1	< 0,5	2,0 ± 0,5	2,6 ± 0,1	2,5 ± 0,2	1,9 ± 0,4	1,7 ± 0,2	< 2,5	1,87 ± 0,17	
FOSA	< 0,1	< 0,5			< BG ^a	< 1	< 0,1	< 0,021		
FOSAA		< 0,5				< 1		0,053 ± 0,004		
EtFOSAA	< 0,1	< 0,5			< BG ^a	< 1	< 0,1	0,01 ± 0,03		
diSAmPAP						< 1		0,51 ± 0,23		

^a Bestimmungsgrenze ermittelt über S/N > 10

- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- Werte im Labortriplikat teilweise < BG
- I 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikate
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Gesamtmittelwert

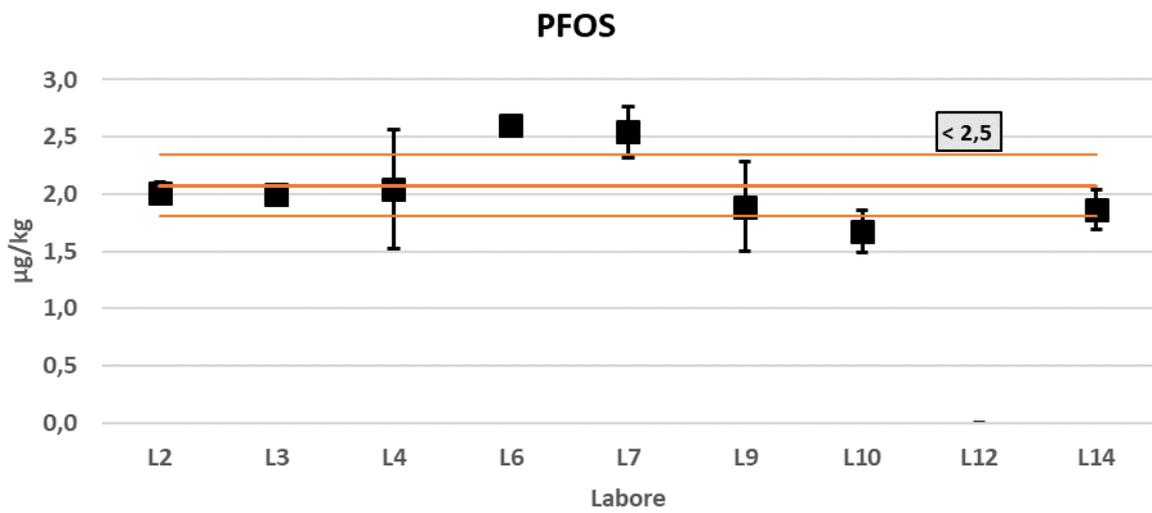
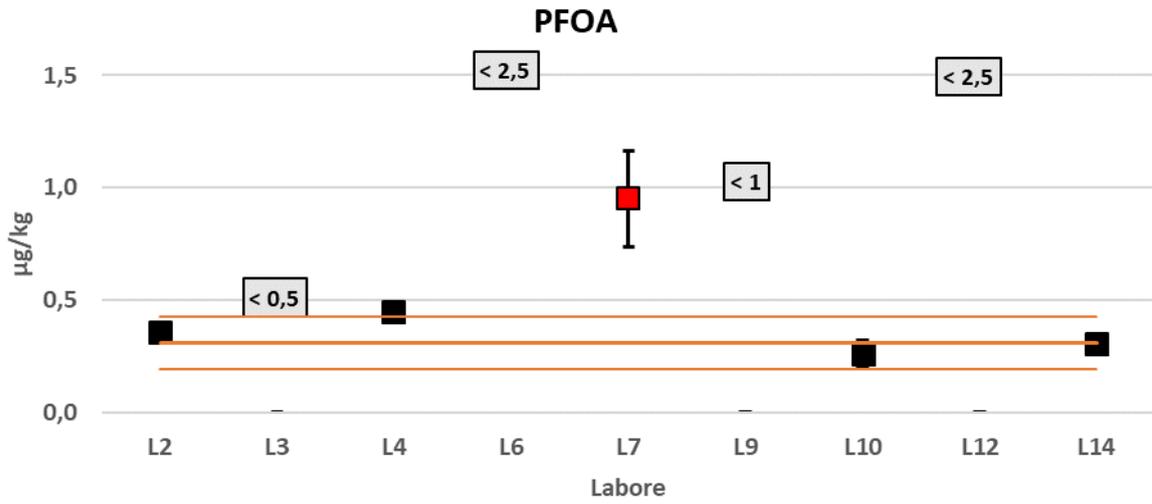


Abbildung 84 (inkl. Tabelle): Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen: Boden A (TOP-Assay).

PFAS-Befunde im Boden A nach TOP-Assay in µg/kg Trockensubstanz.

Parameter	L3	L6	L9	L10	L12
TFAA			3,1 ± 5,5		
PFBA	< 5	0,150 ± 0,001	< 1	< 0,5	< 2,5
PFPeA	< 5	0,21 ± 0,04	< 1	0,11 ± 0,02	< 2,5
PFHxA	< 5	0,52 ± 0,01	< 1	0,32 ± 0,08	< 2,5
PFHpA	< 5	< 2,5	< 1	< 0,1	< 2,5
PFOA	< 5	0,79 ± 0,09	< 1	0,51 ± 0,12	< 2,5
PFNA	< 5	< 2,5	< 1	0,22 ± 0,13	< 2,5
PFDA	< 5	0,16 (2 Werte < 0,15)	< 1	0,12 ± 0,03	< 2,5
PFUnDA	< 5	< 2,5	< 1	0,12 (1 Wert < 0,1)	< 2,5
PFOS	< 5	2,3 ± 0,2	3,2 ± 0,5	1,8 ± 0,3	

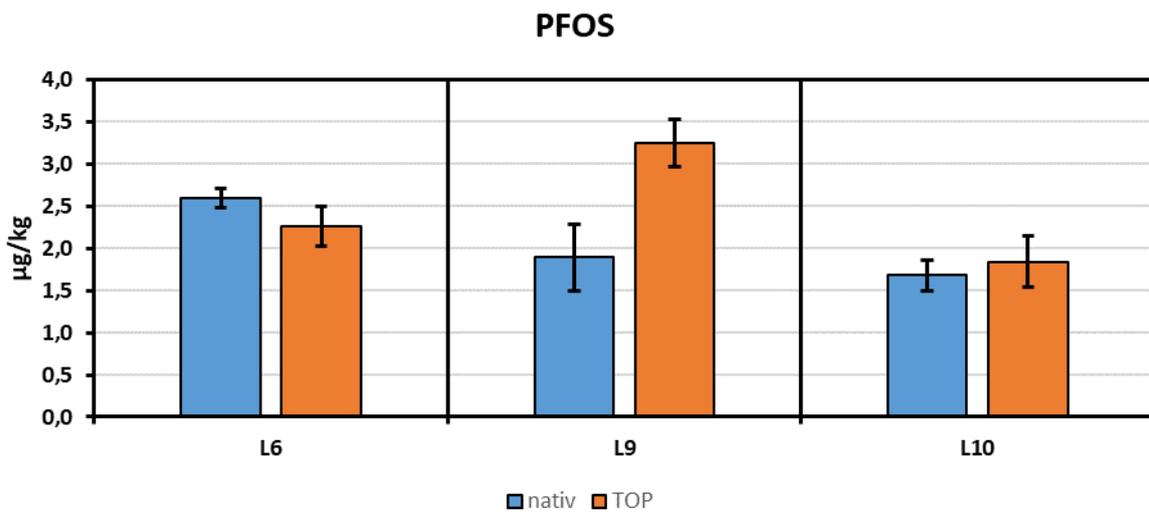
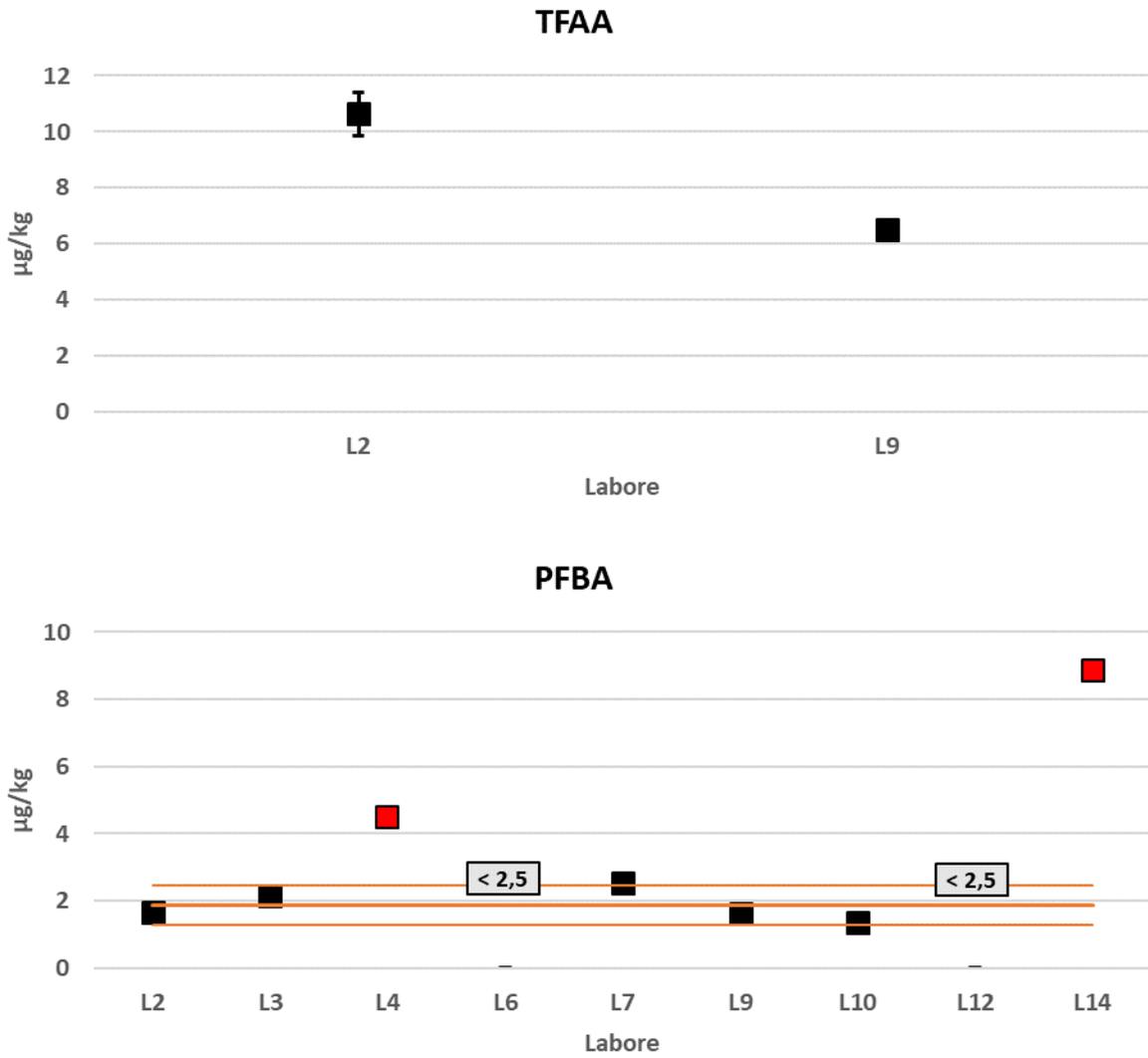
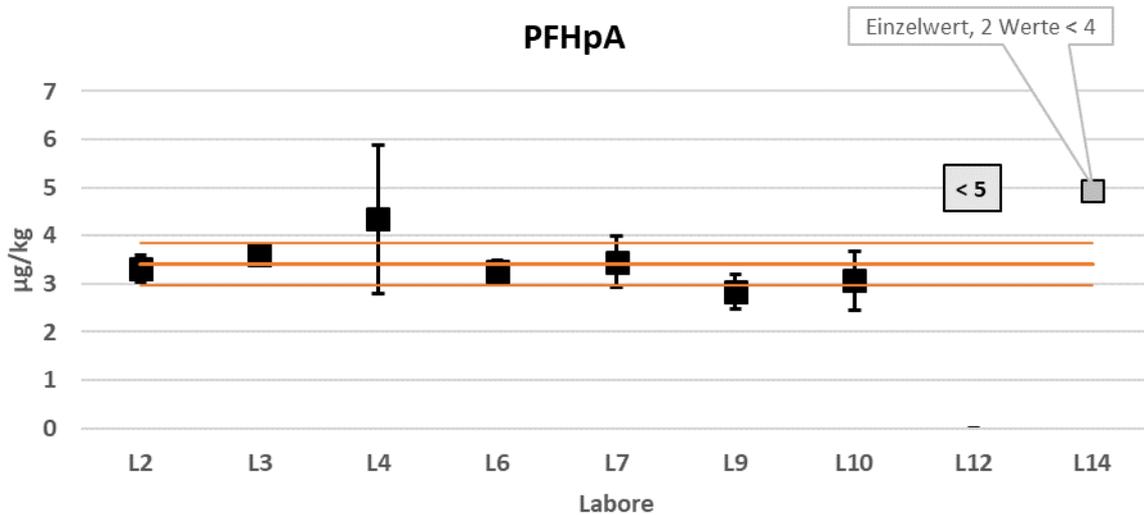
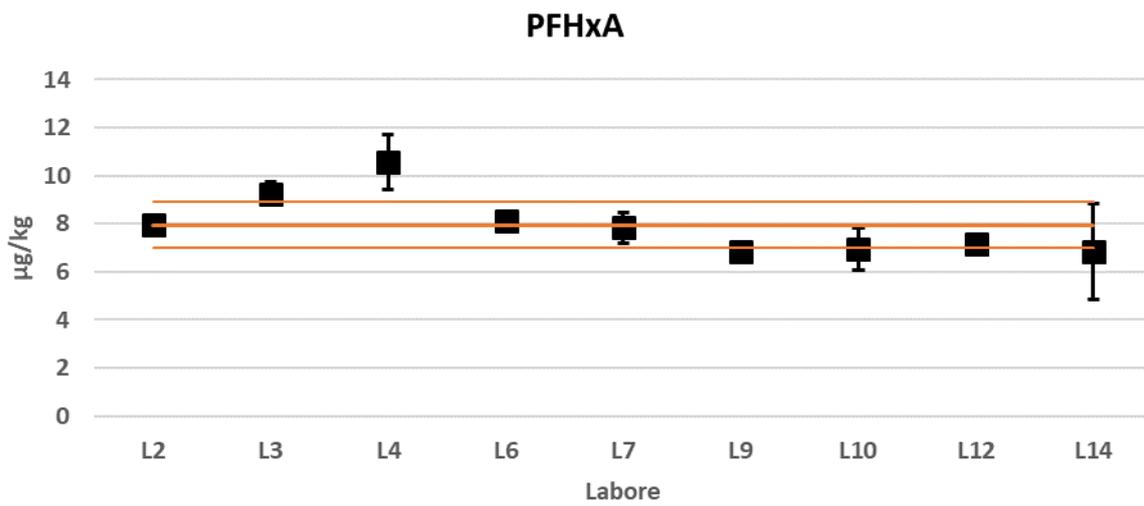
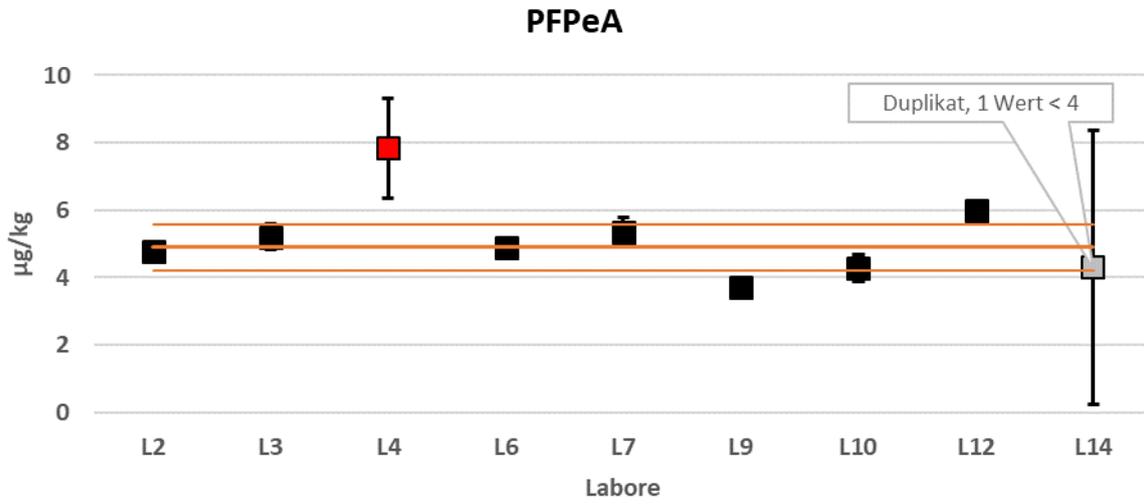


Abbildung 85: Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen: Boden B (nativ).

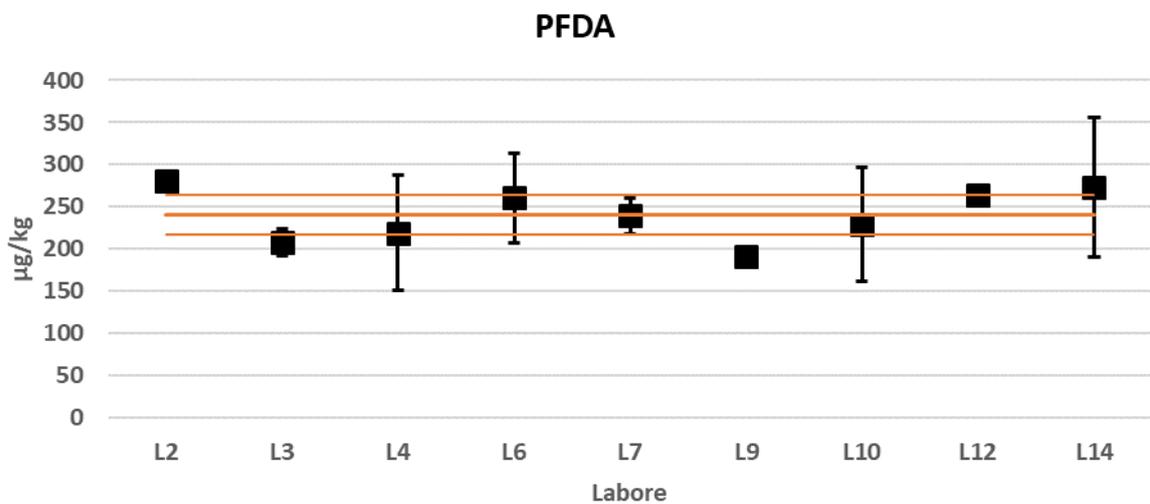
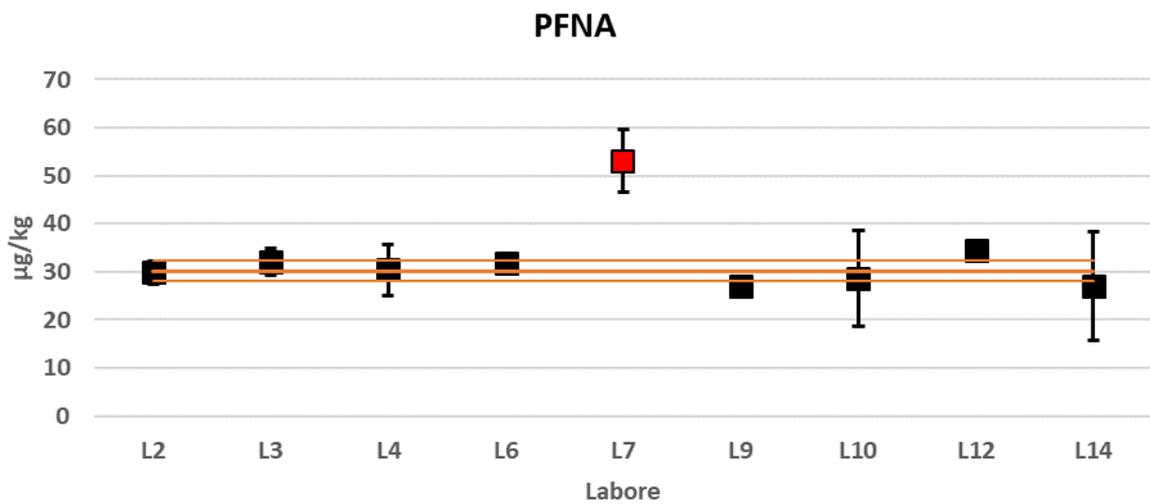
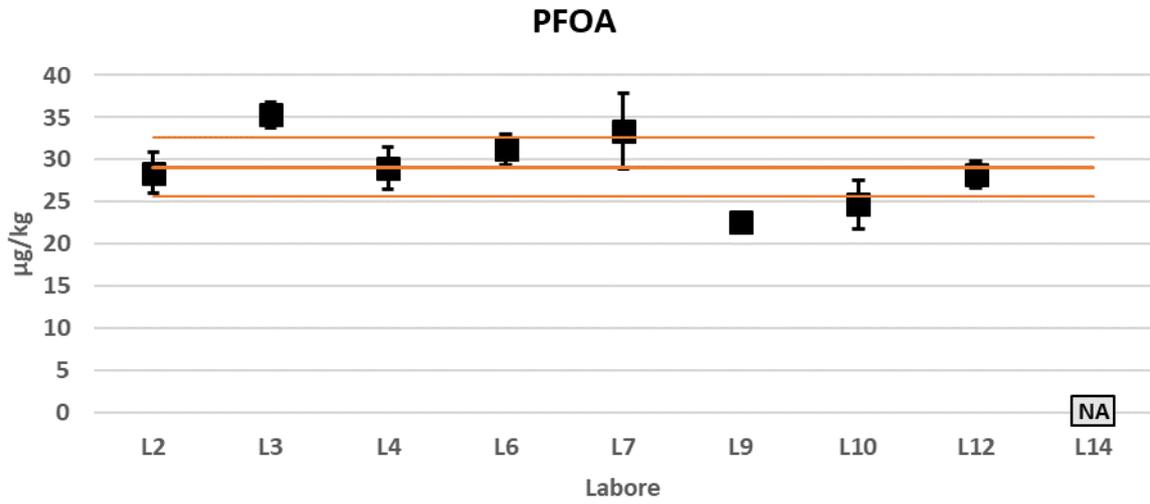
- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- Werte im Labortriplikat teilweise < BG
- I 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikate
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Gesamtmittelwert



- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- I 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikale
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Werte im Labortriplikat teilweise < BG
- Gesamtmittelwert

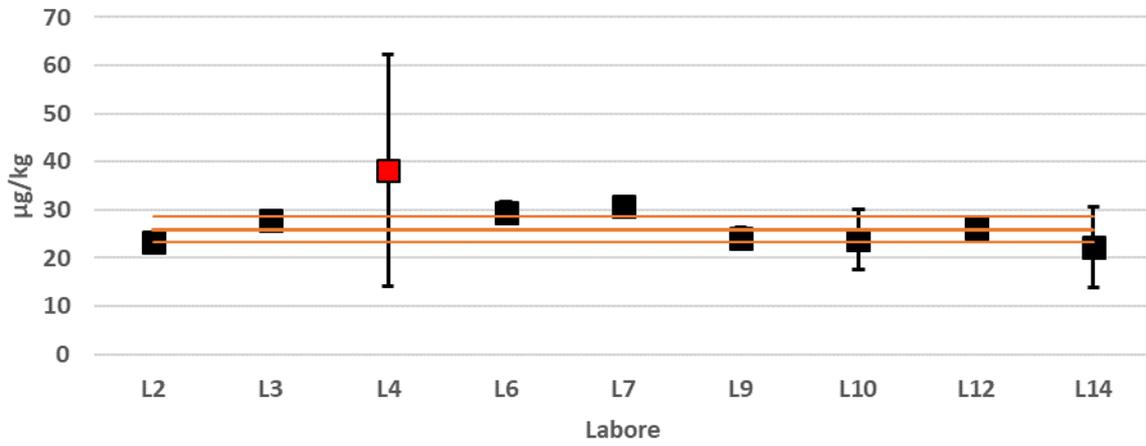


- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- I 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikate
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Werte im Labortriplikate teilweise < BG
- Gesamtmittelwert

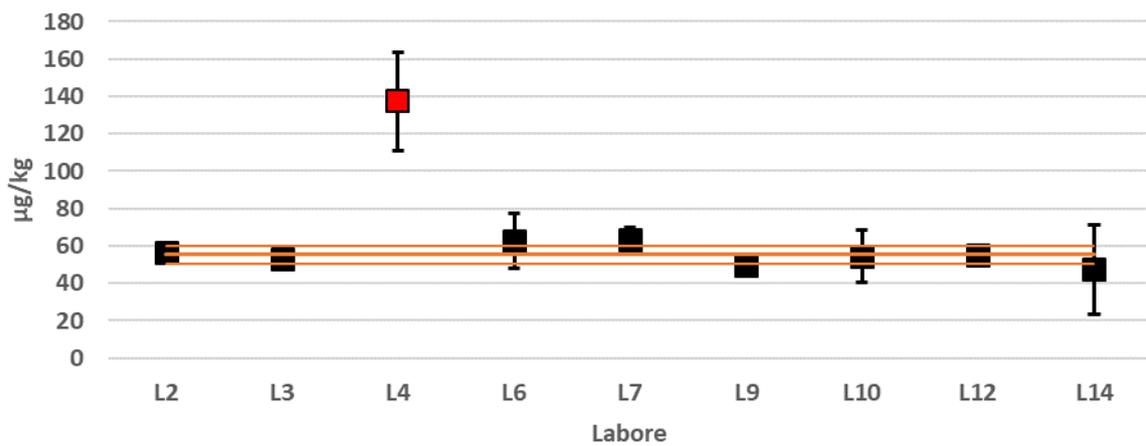


- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- Werte im Labortriplikat teilweise < BG
- I 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikate
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Gesamtmittelwert

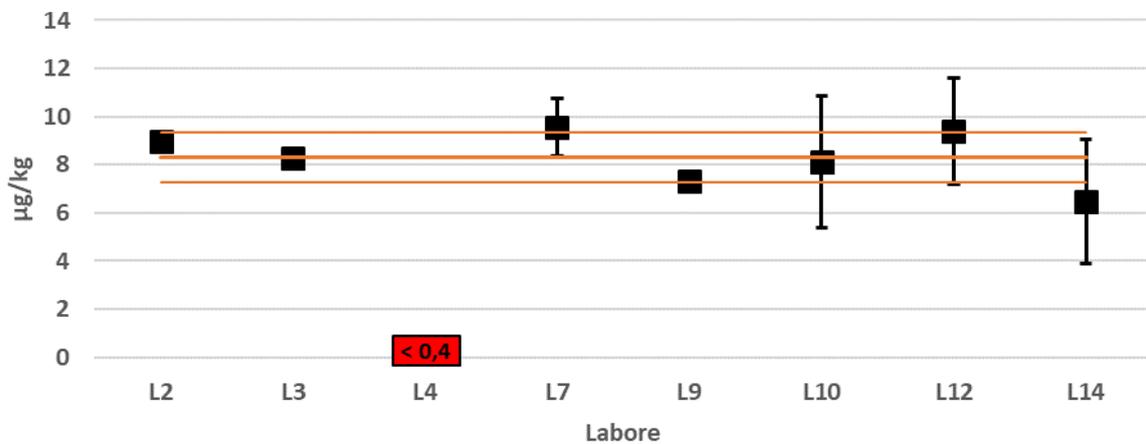
PFUnDA



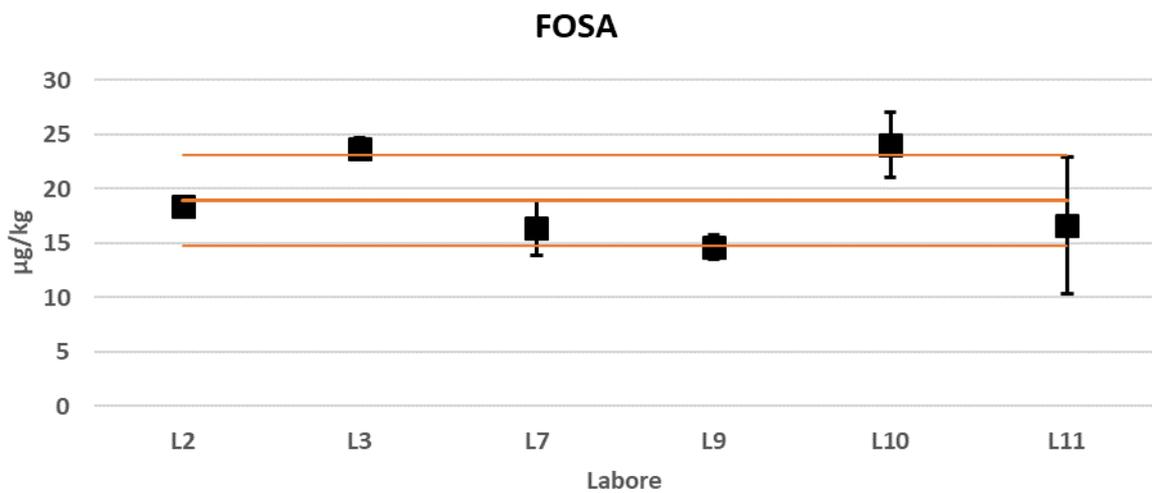
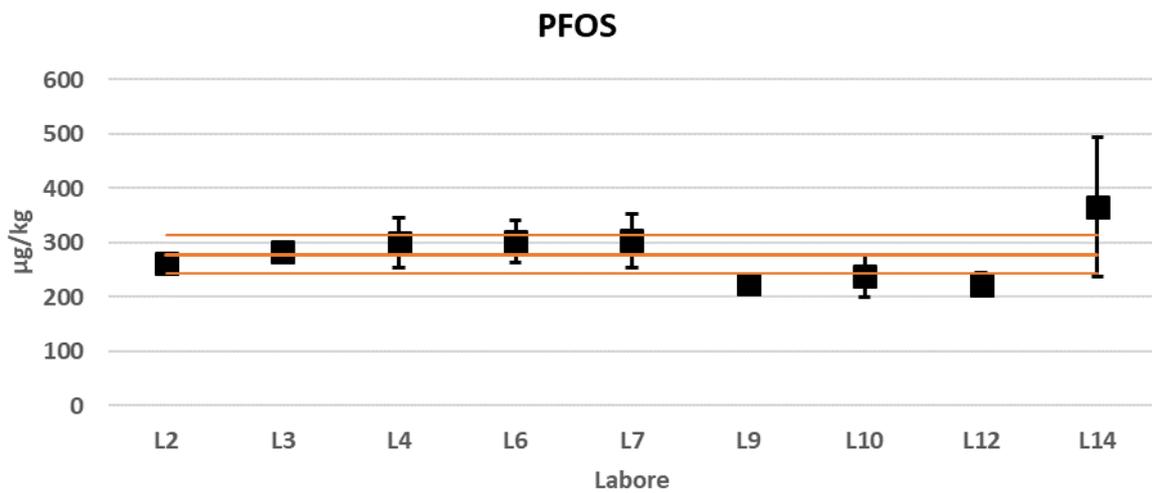
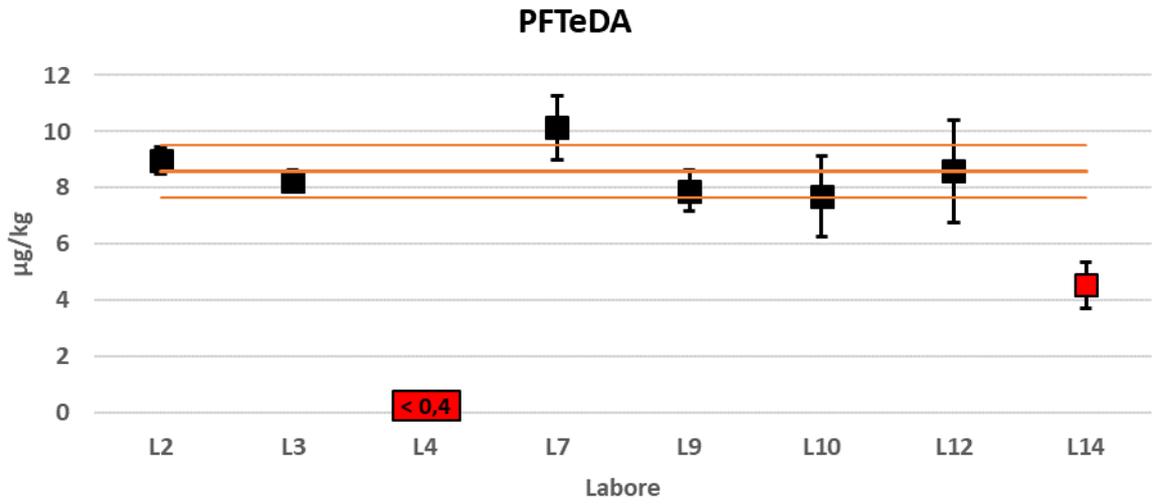
PFDoDA



PFTrDA

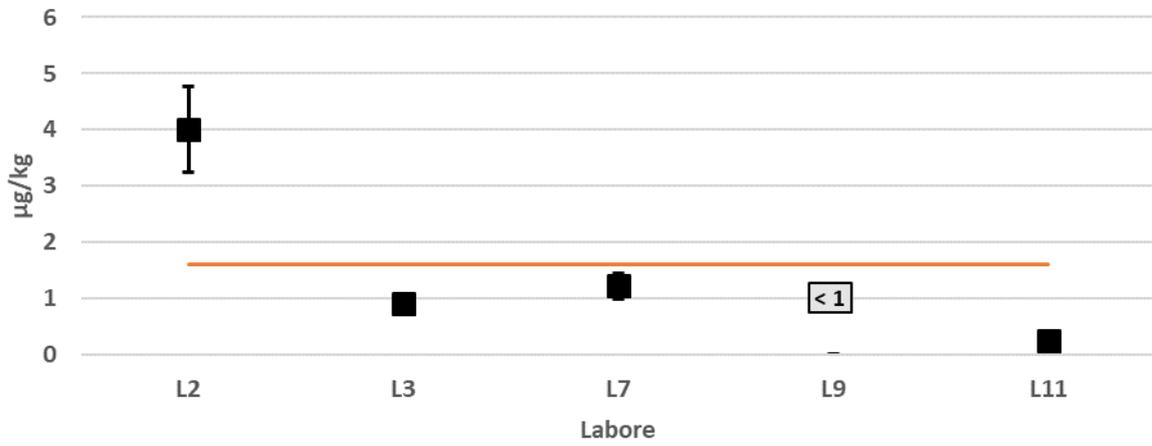


- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- Werte im Labortriplikat teilweise < BG
- I 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikale
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Gesamtmittelwert

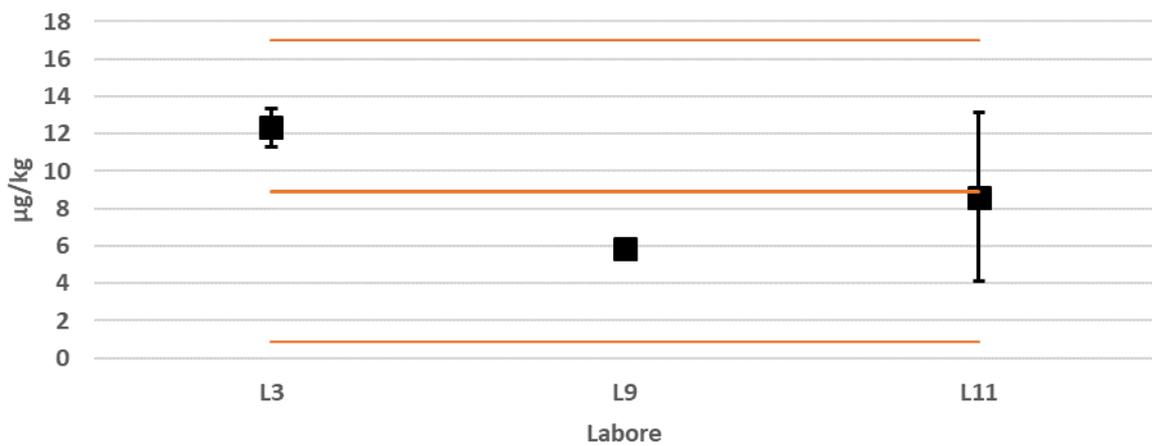


- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikale
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Werte im Labortriplikat teilweise < BG
- Gesamtmittelwert

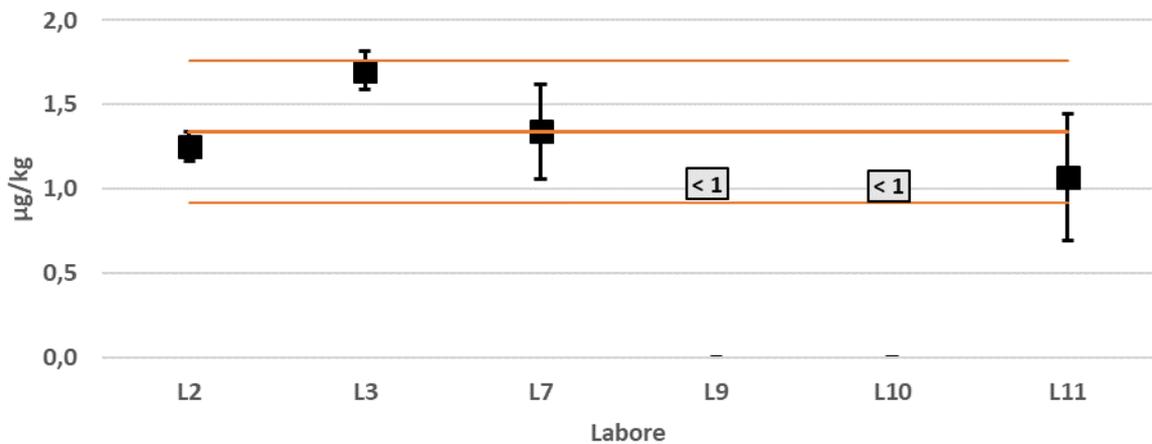
EtFOSA



FOSAA

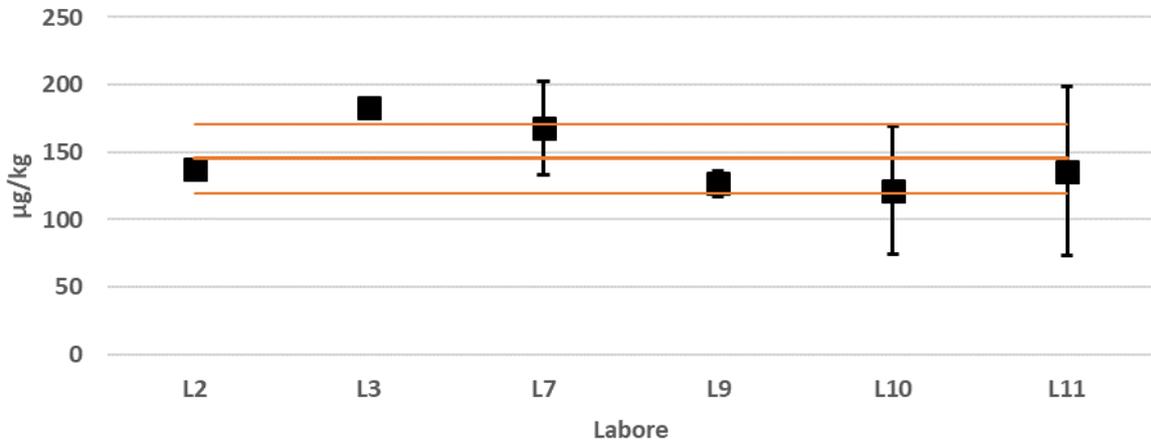


MeFOSAA

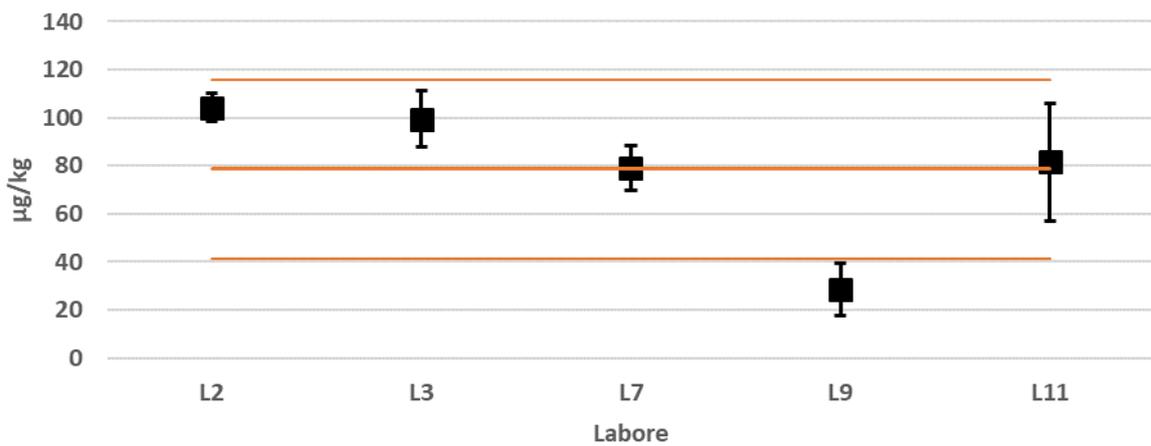


- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikate
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Werte im Labortriplikat teilweise < BG
- Gesamtmittelwert

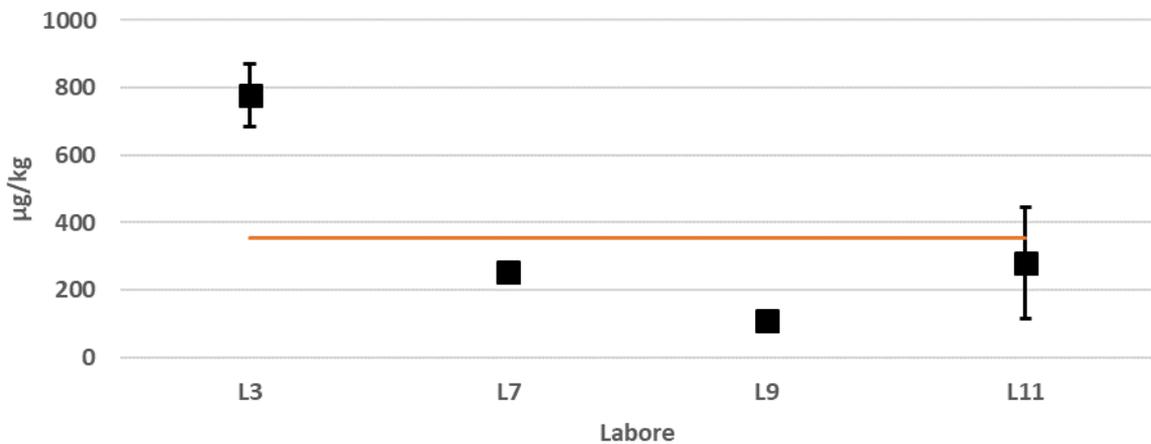
EtFOSAA



6:2/6:2 diPAP

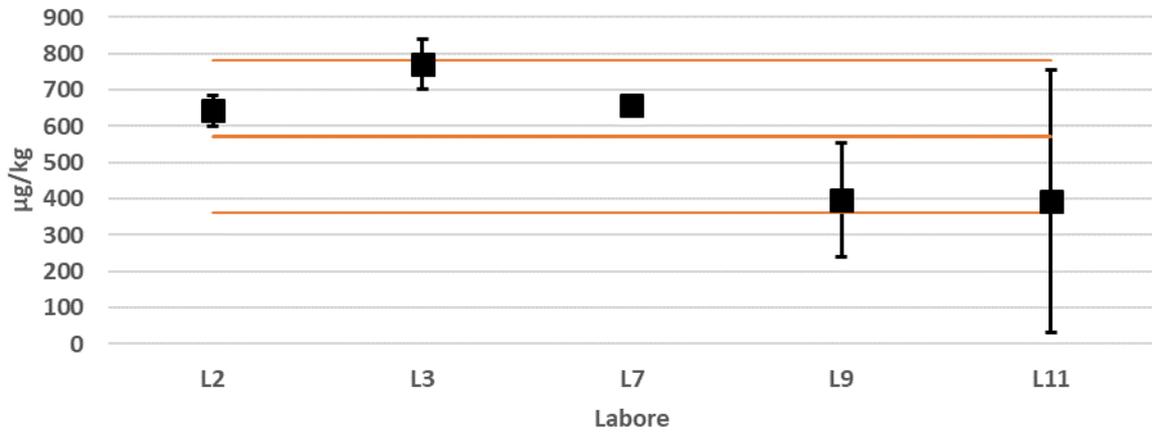


6:2/8:2 diPAP

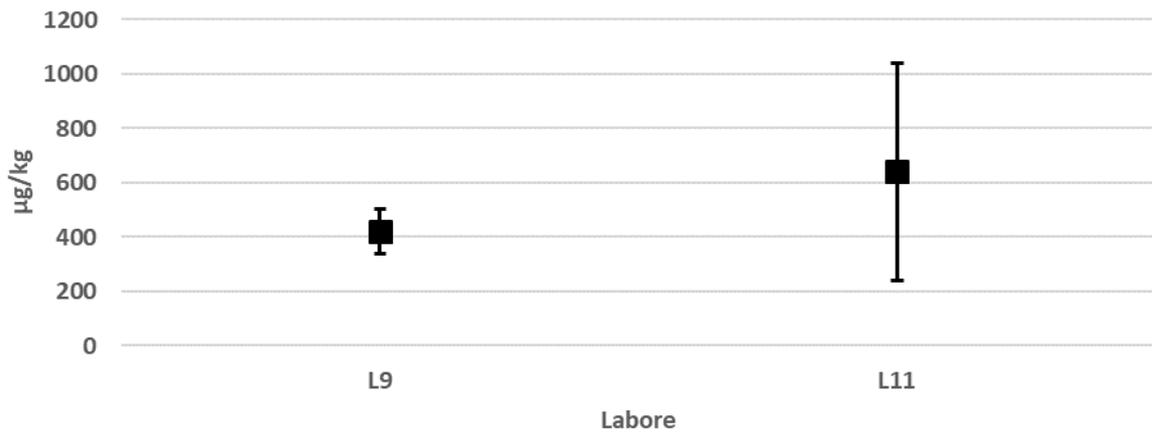


- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikate
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Werte im Labortriplikat teilweise < BG
- Gesamtmittelwert

8:2/8:2 diPAP



10:2/10:2 diPAP



diSAmPAP

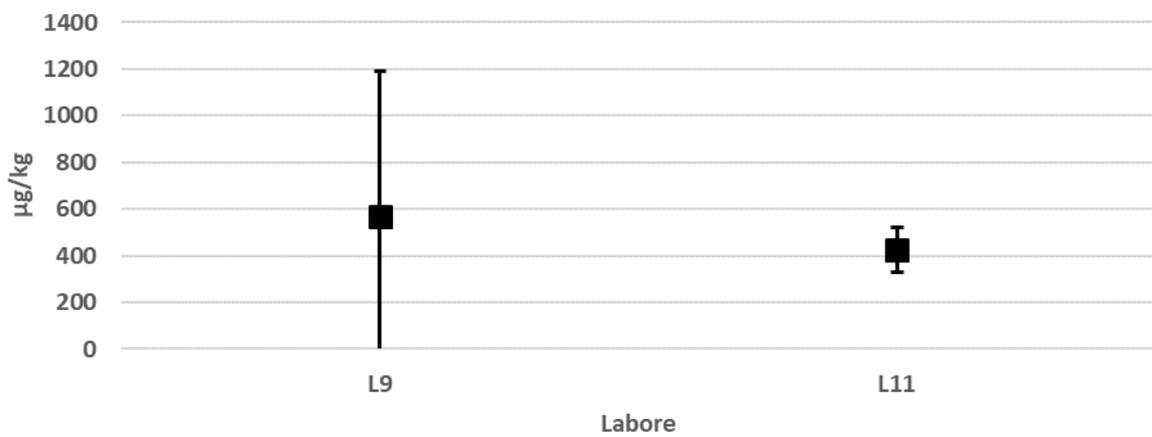
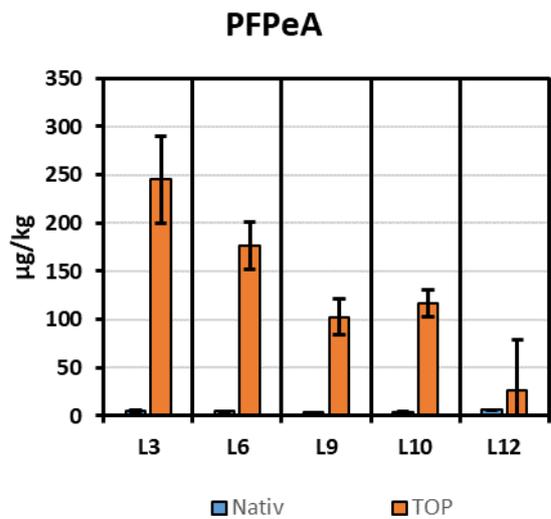
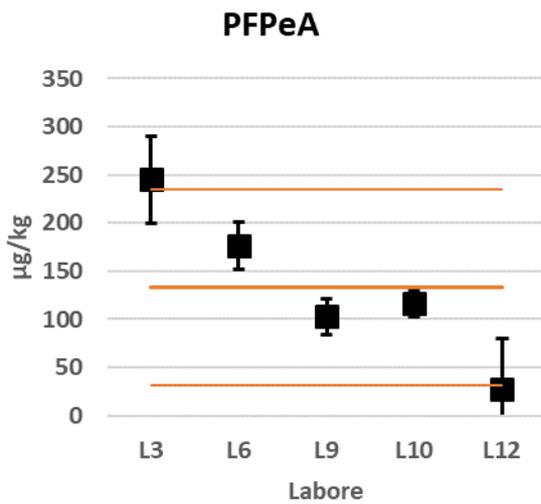
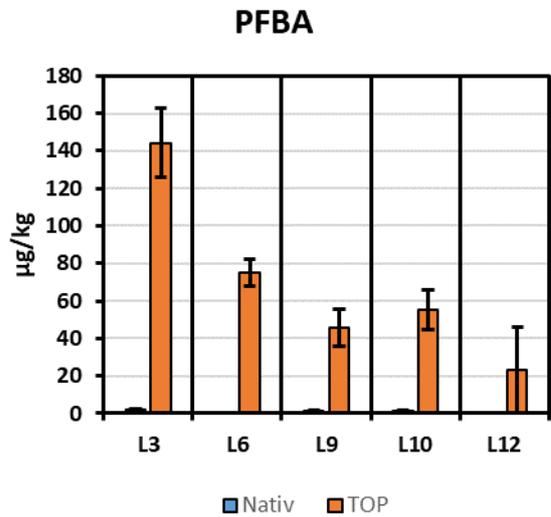
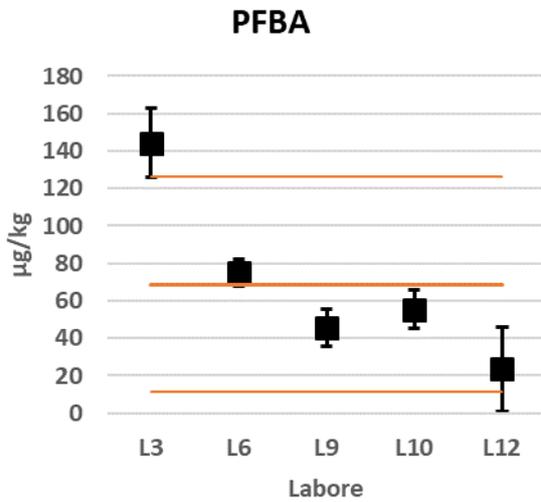
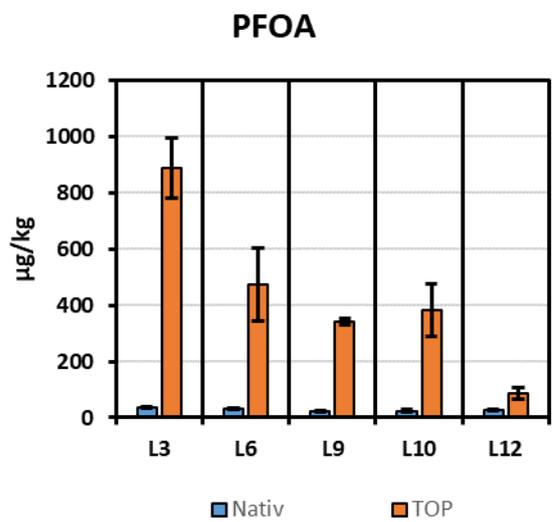
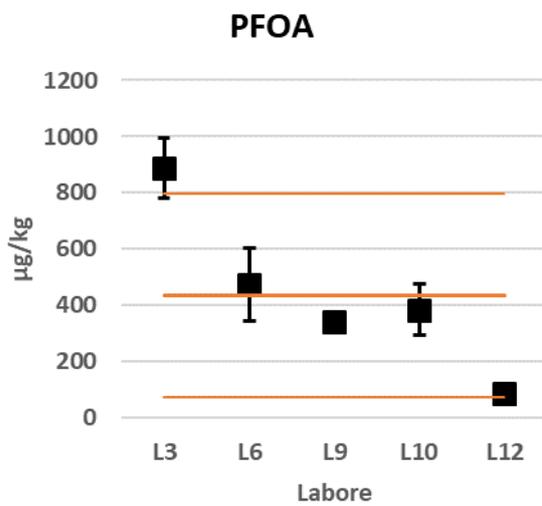
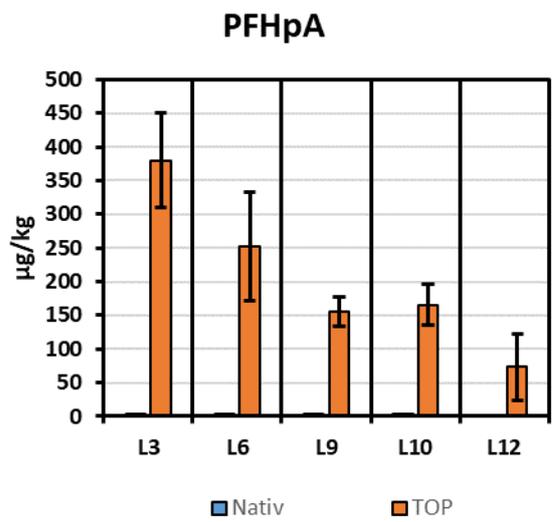
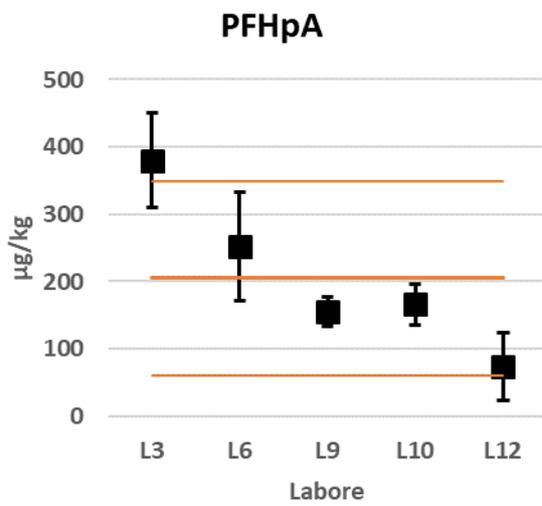
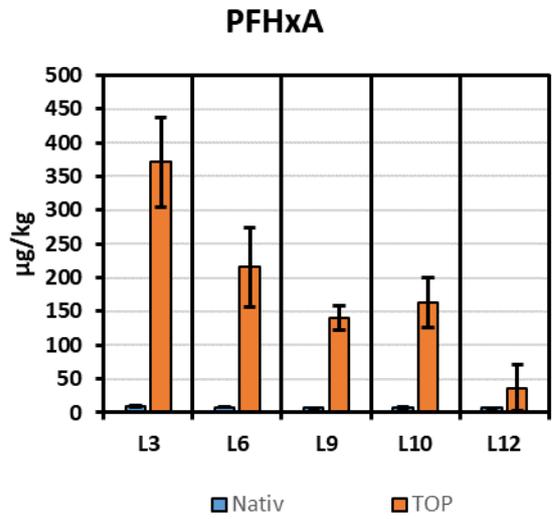
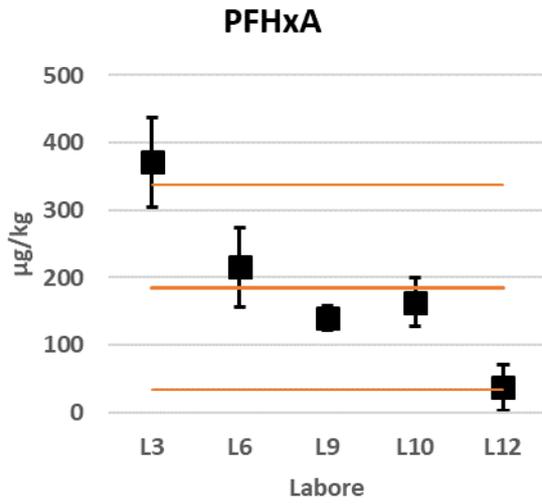


Abbildung 86: Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen: Boden B (TOP-Assay).

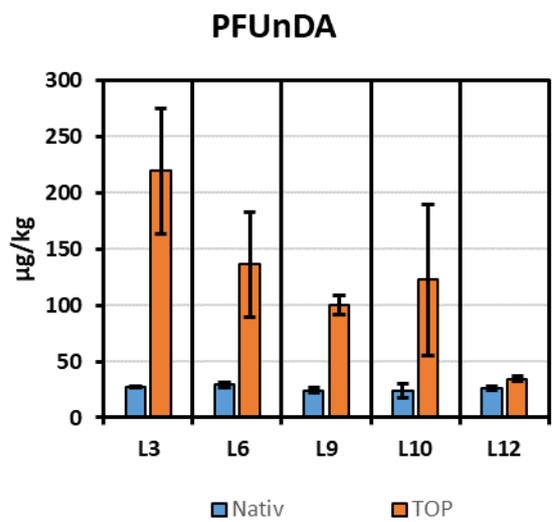
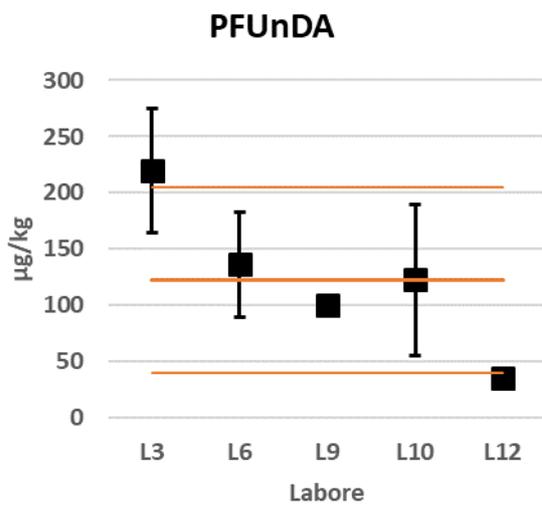
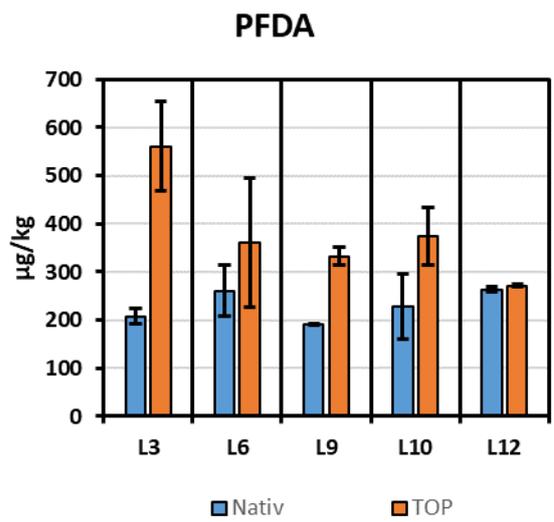
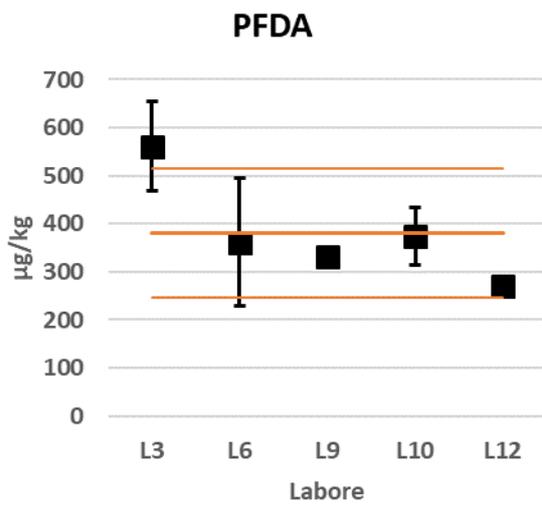
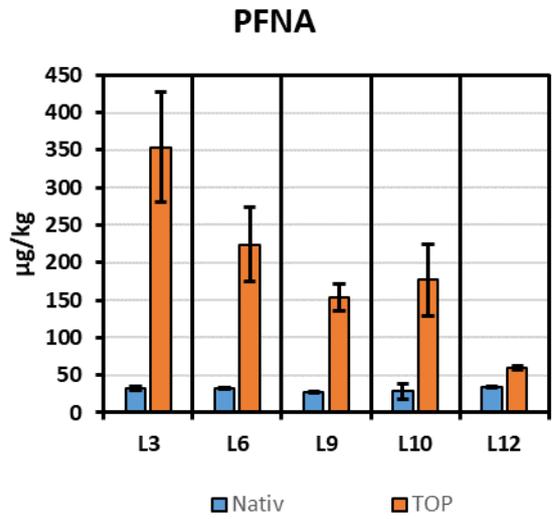
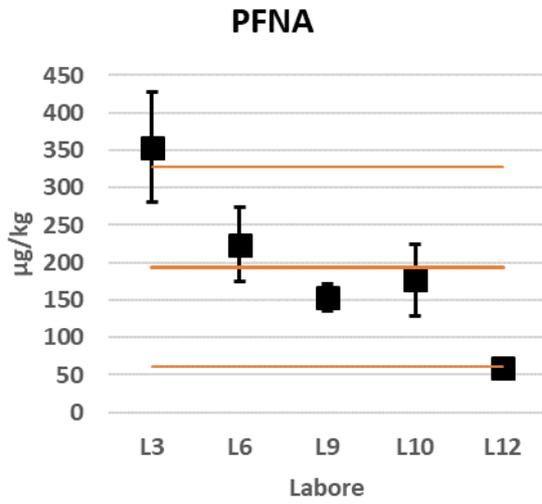
- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- I 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikate
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Werte im Labortriplikat teilweise < BG
- Gesamtmittelwert



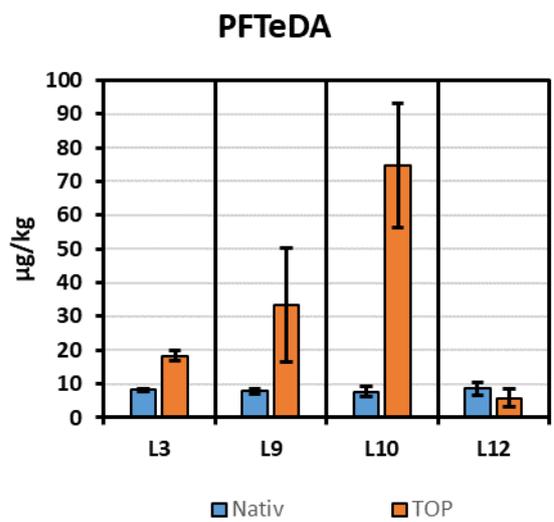
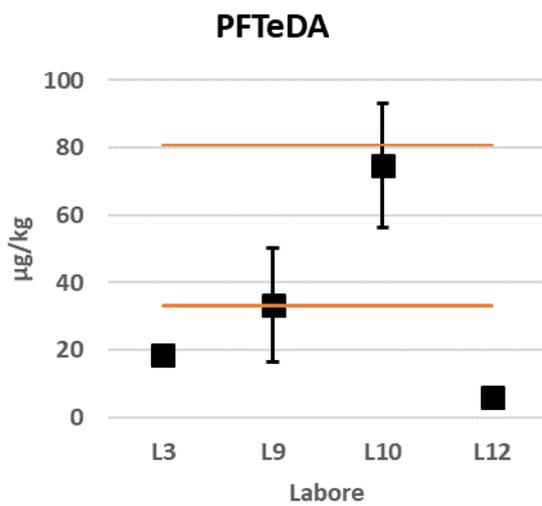
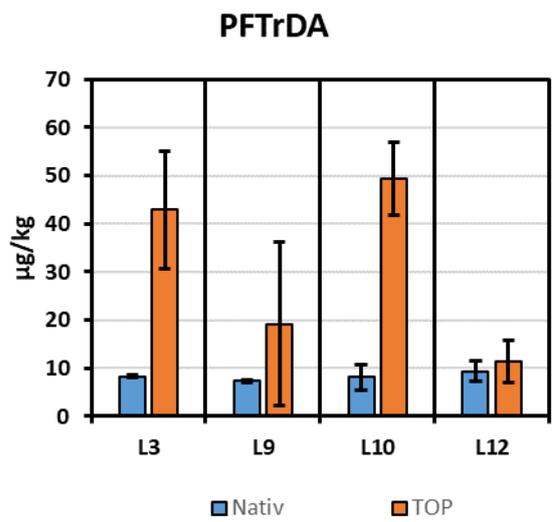
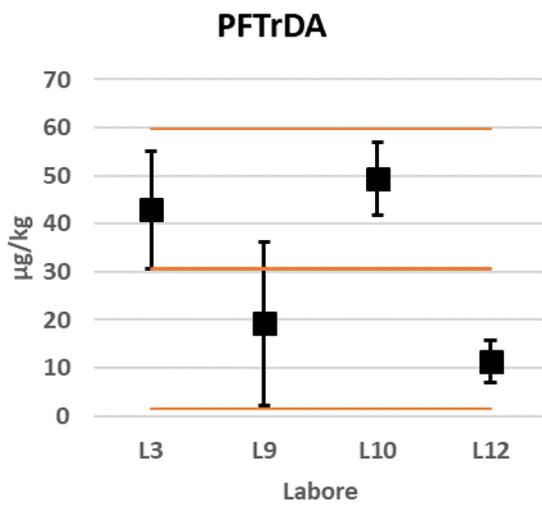
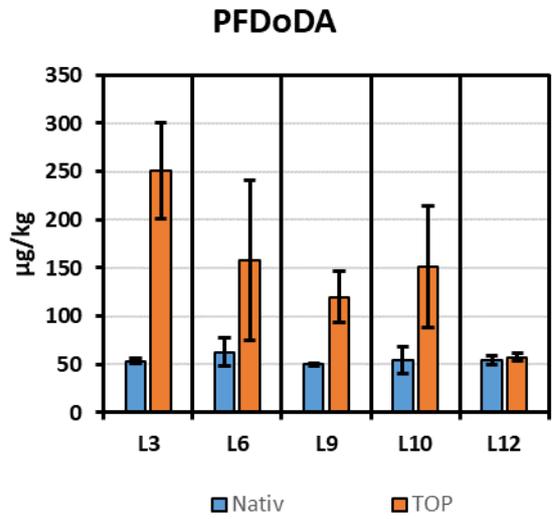
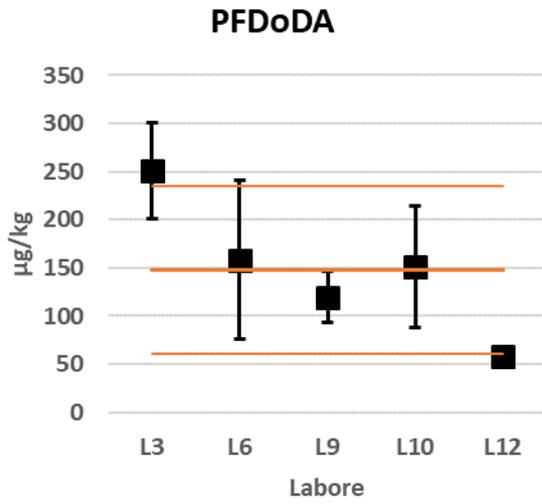
- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikate
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Werte im Labortriplikat teilweise < BG
- Gesamtmittelwert



- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- Werte im Labortriplikat teilweise < BG
- I 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikale
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Gesamtmittelwert



- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- Werte im Labortriplikat teilweise < BG
- I 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikale
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Gesamtmittelwert



- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- Werte im Labortriplikat teilweise < BG
- I 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikate
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Gesamtmittelwert

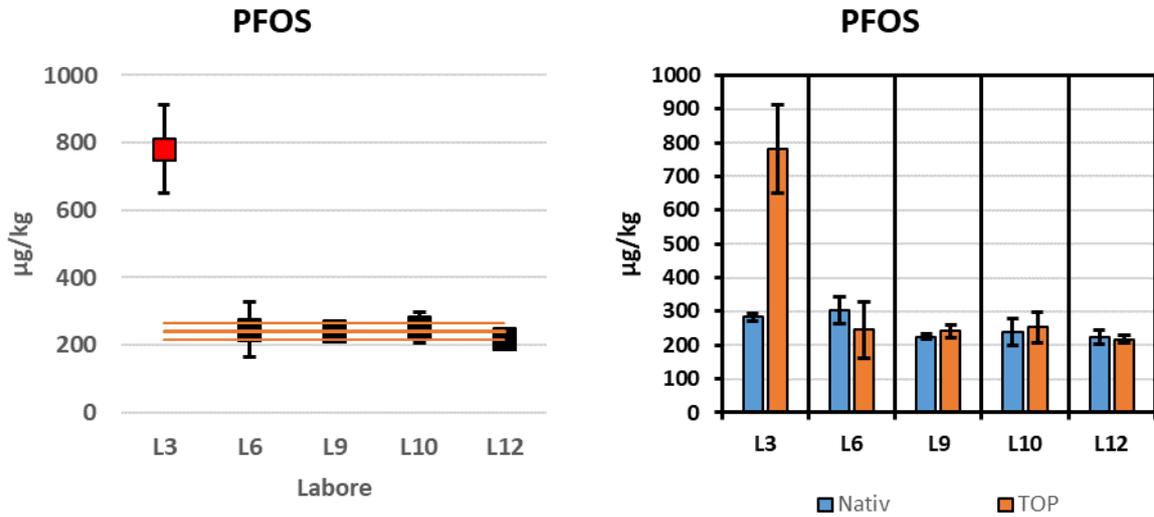
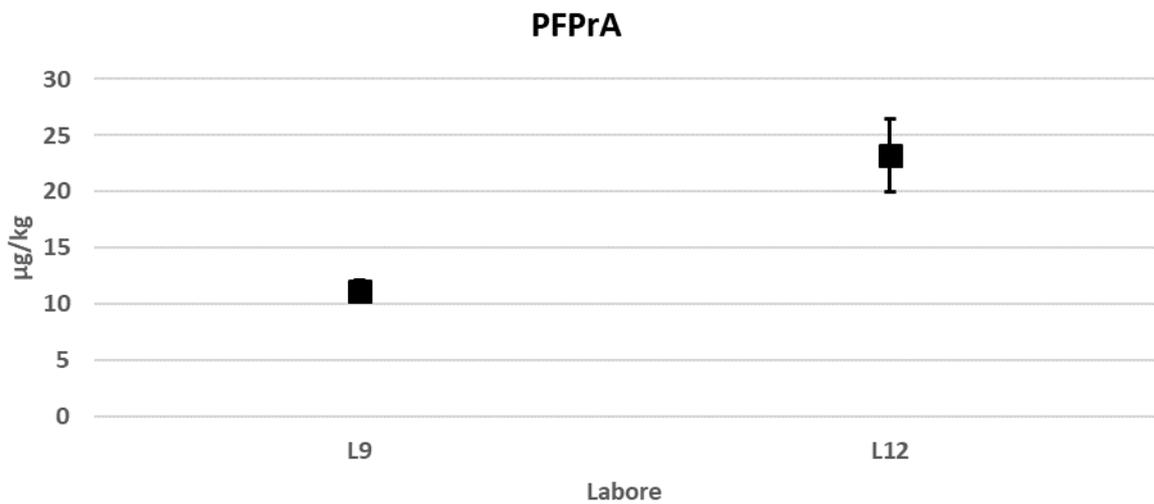
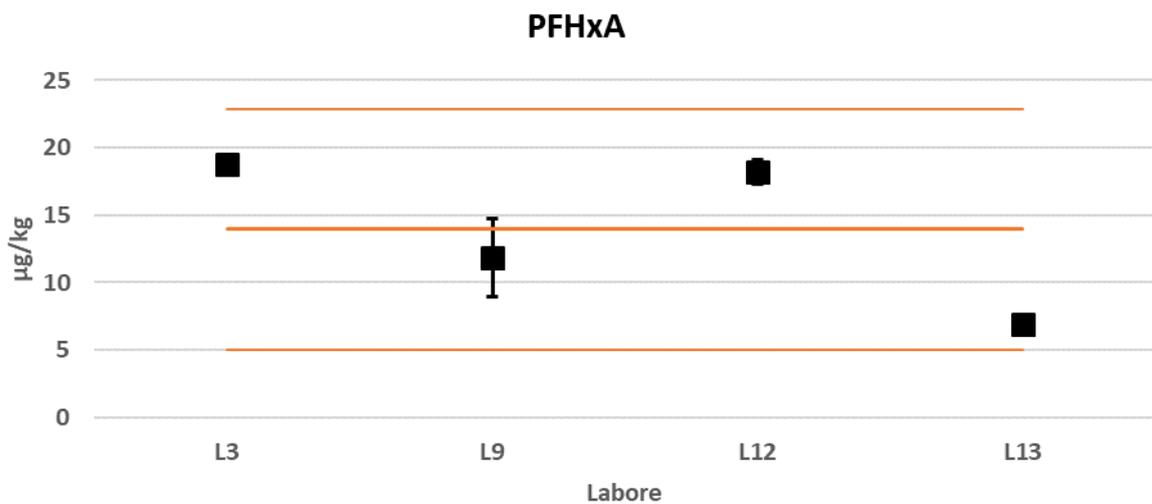
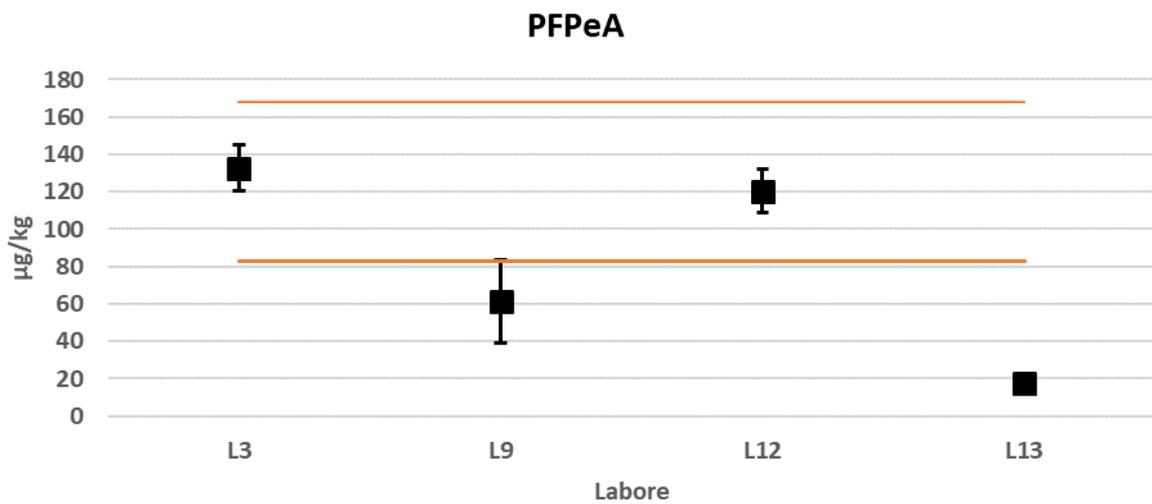
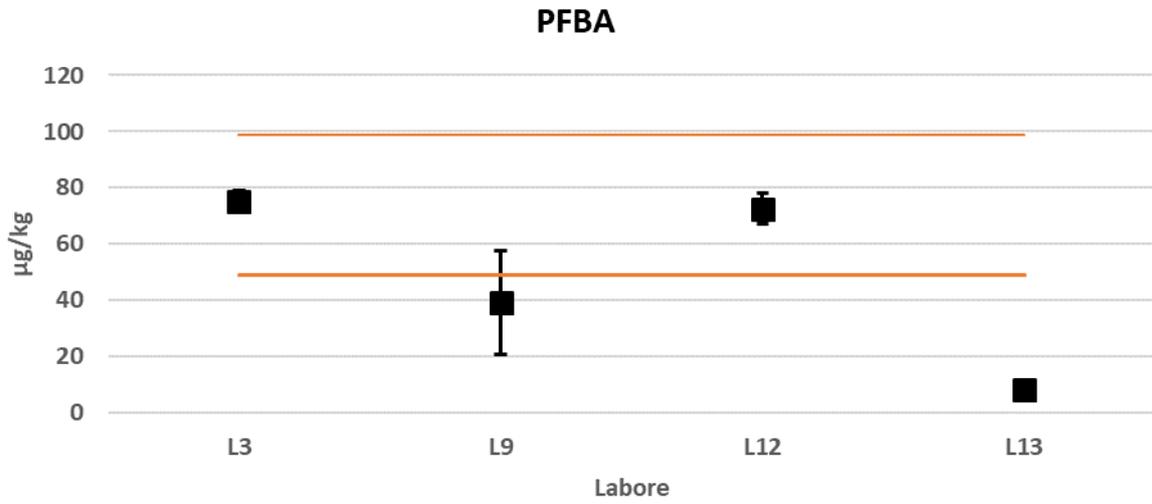


Abbildung 87: Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen: Topinamburknolle (nativ).

- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- Werte im Labortriplikat teilweise < BG
- I 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikate
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Gesamtmittelwert



- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- I 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikate
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Werte im Labortriplikat teilweise < BG
- Gesamtmittelwert



- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- Werte im Labortriplikat teilweise < BG
- I 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikate
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Gesamtmittelwert

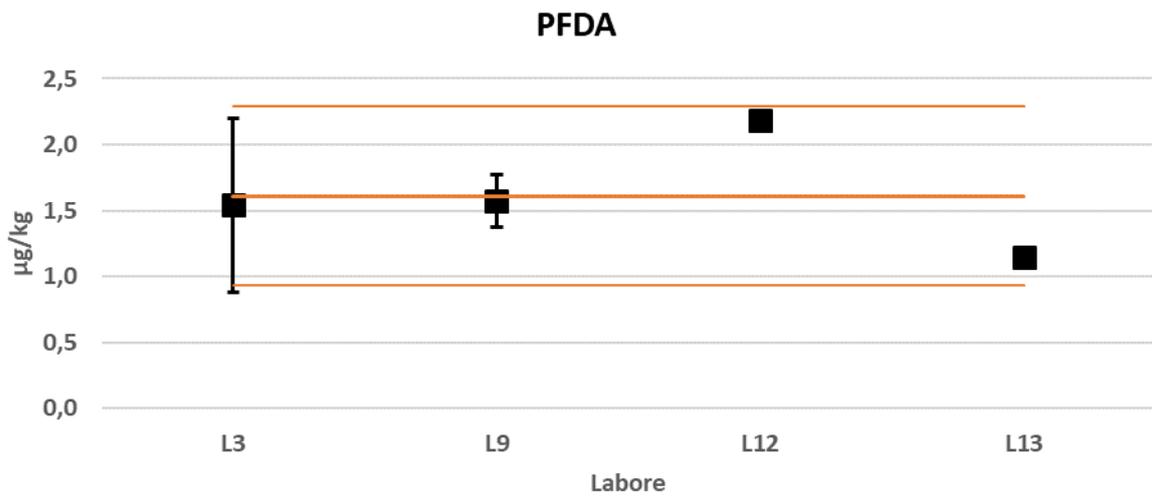
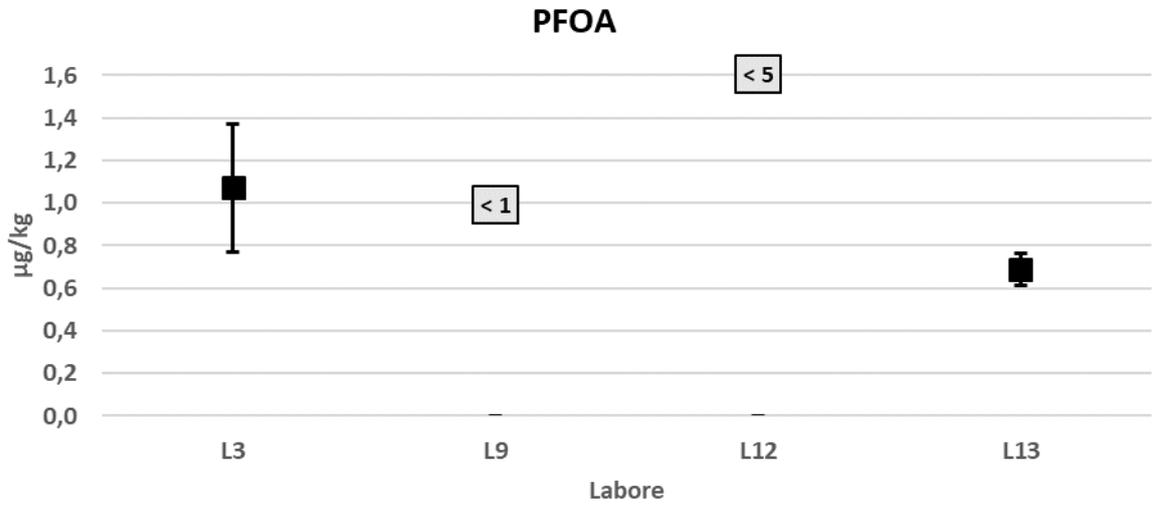
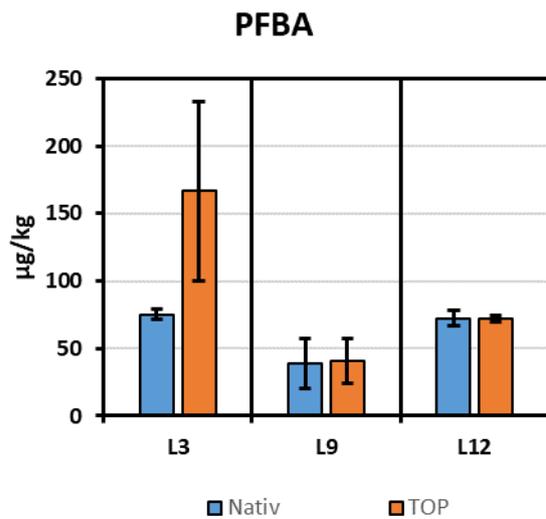
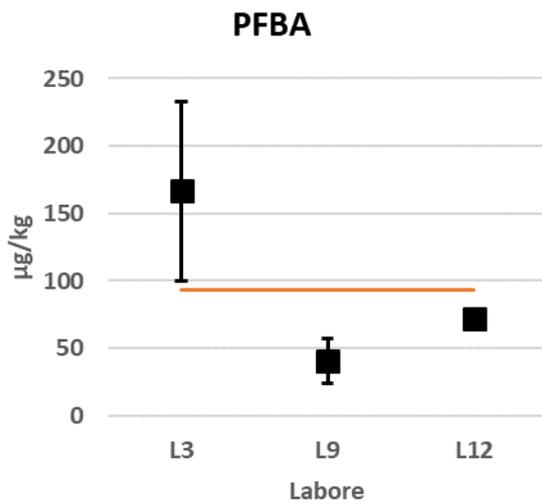
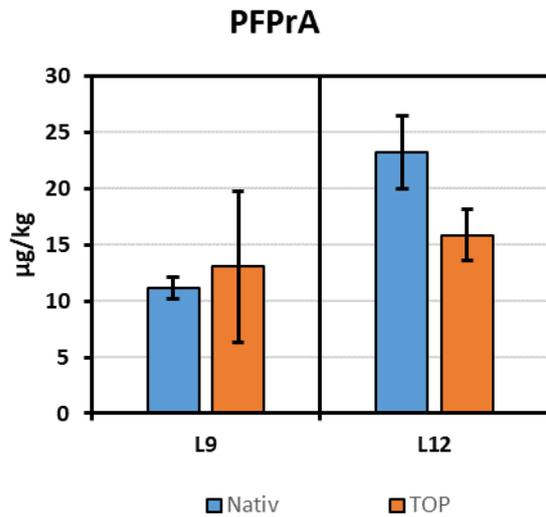
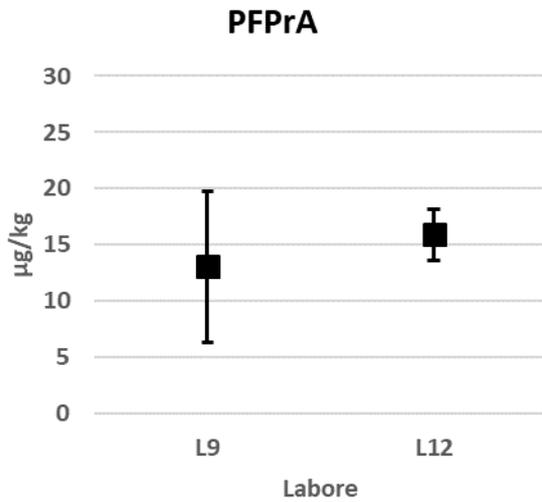
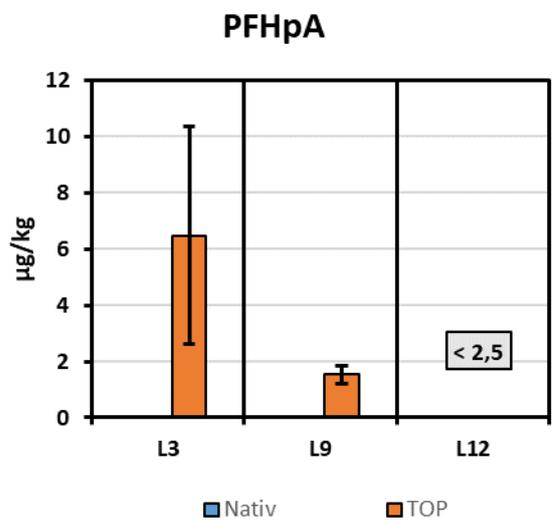
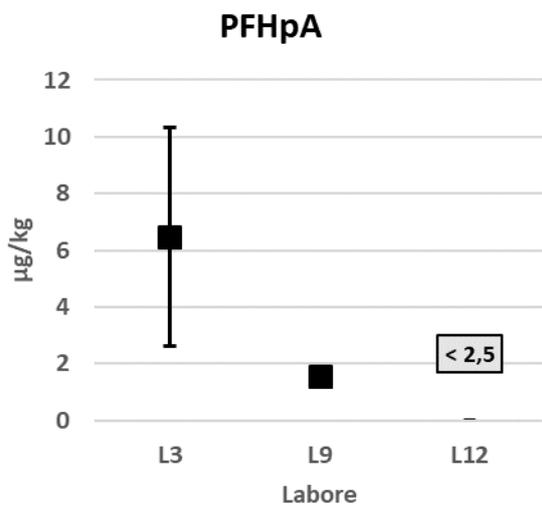
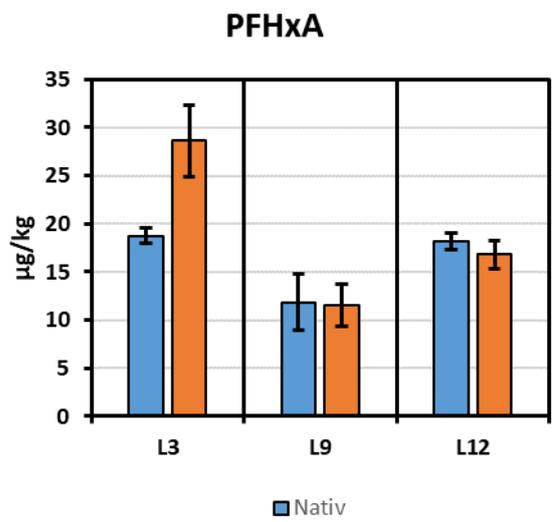
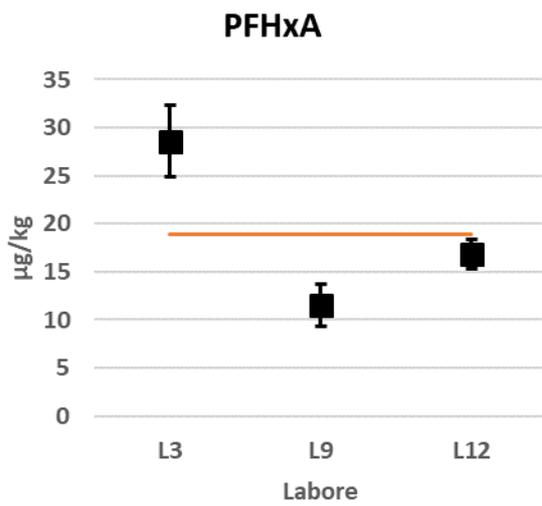
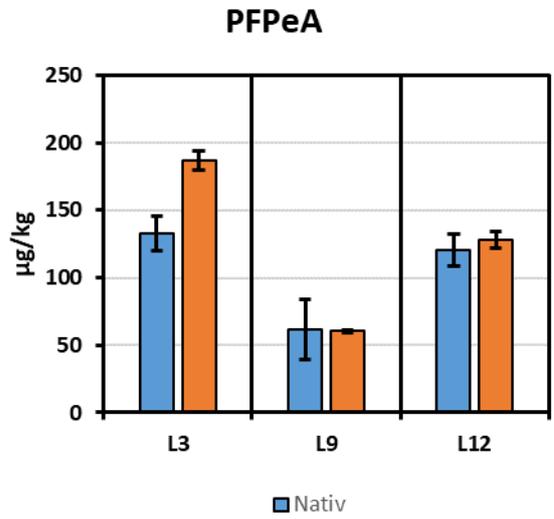
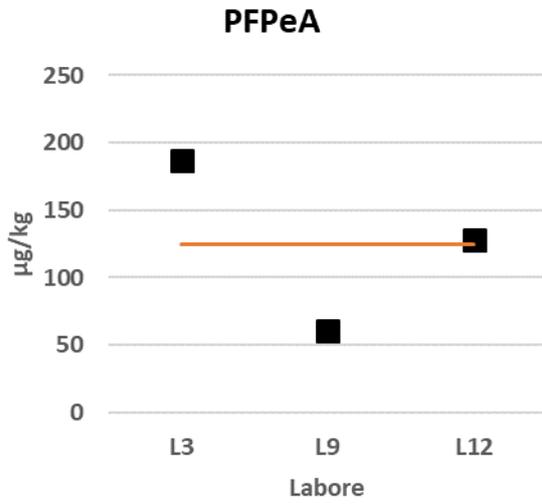


Abbildung 88: Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen: Topinamburknolle (TOP-Assay).

- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- Werte im Labortriplikat teilweise < BG
- I 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikate
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Gesamtmittelwert



- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- Werte im Labortriplikat teilweise < BG
- I 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikale
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Gesamtmittelwert



- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- Werte im Labortriplikat teilweise < BG
- I 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikate
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Gesamtmittelwert

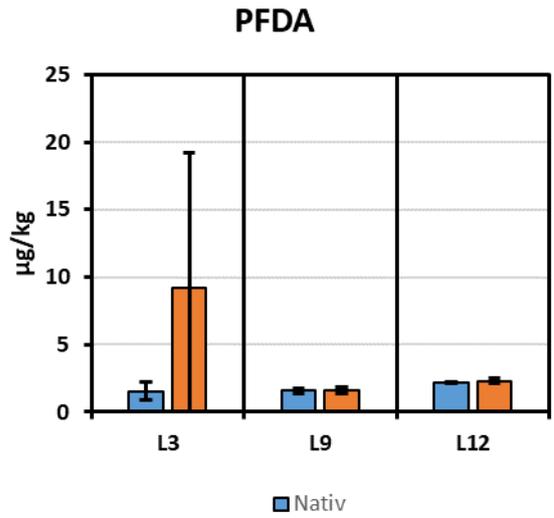
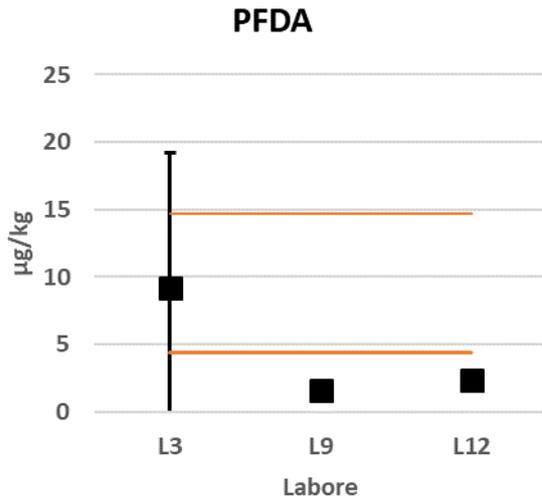
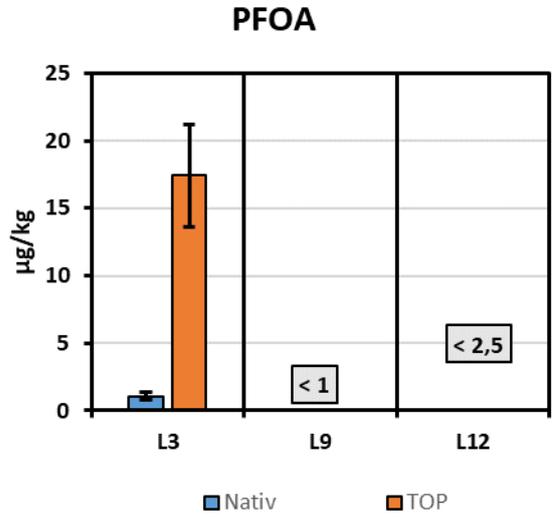
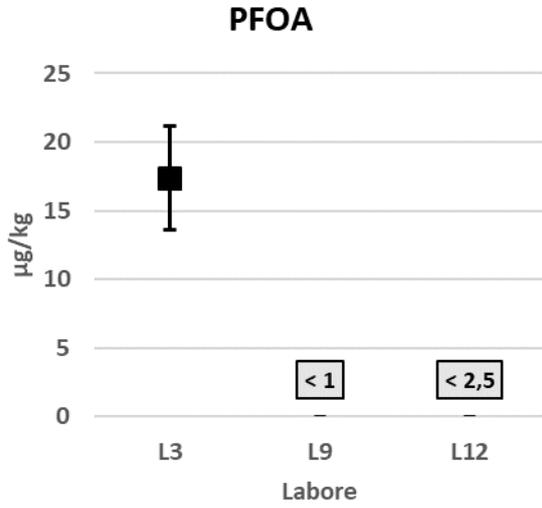
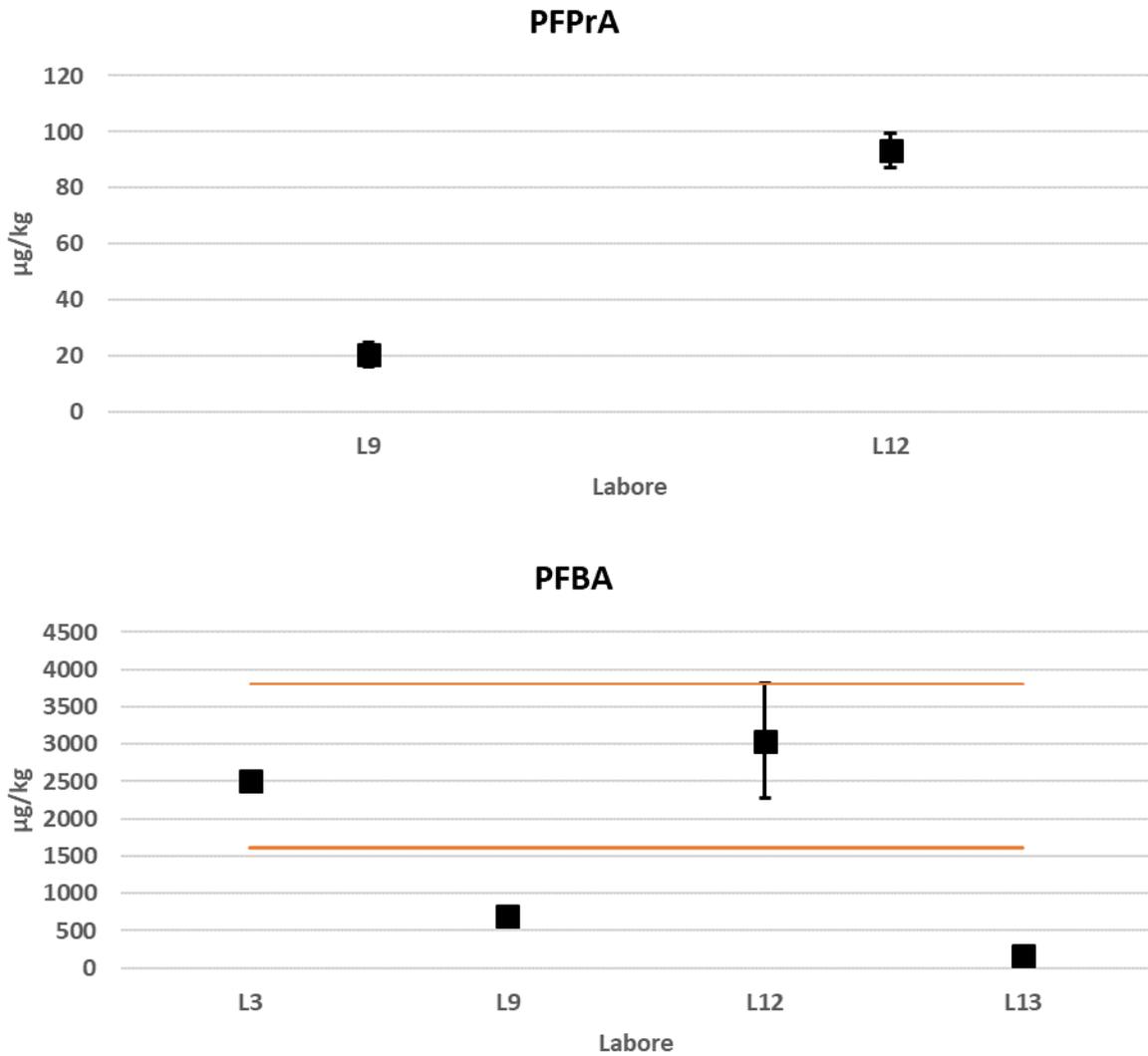
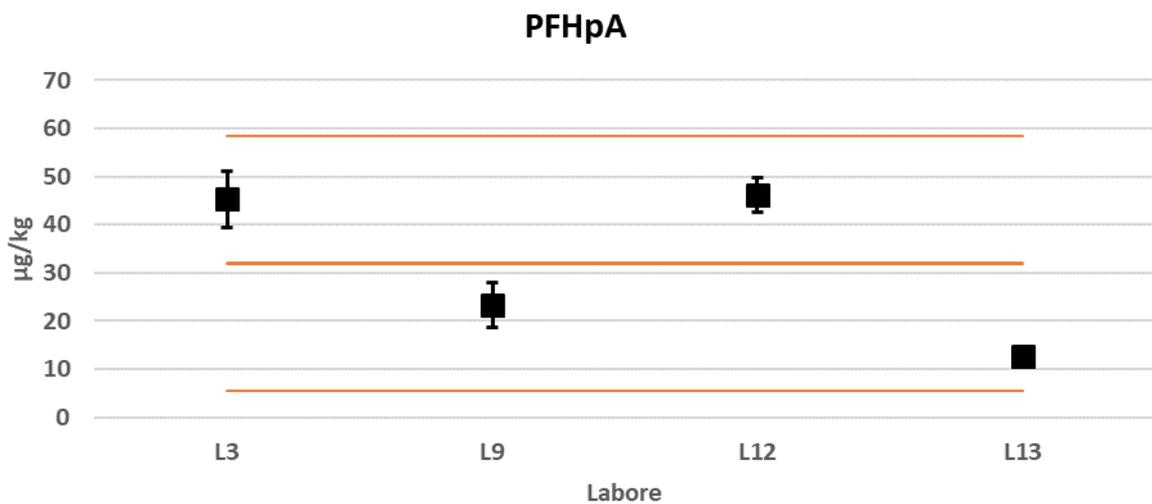
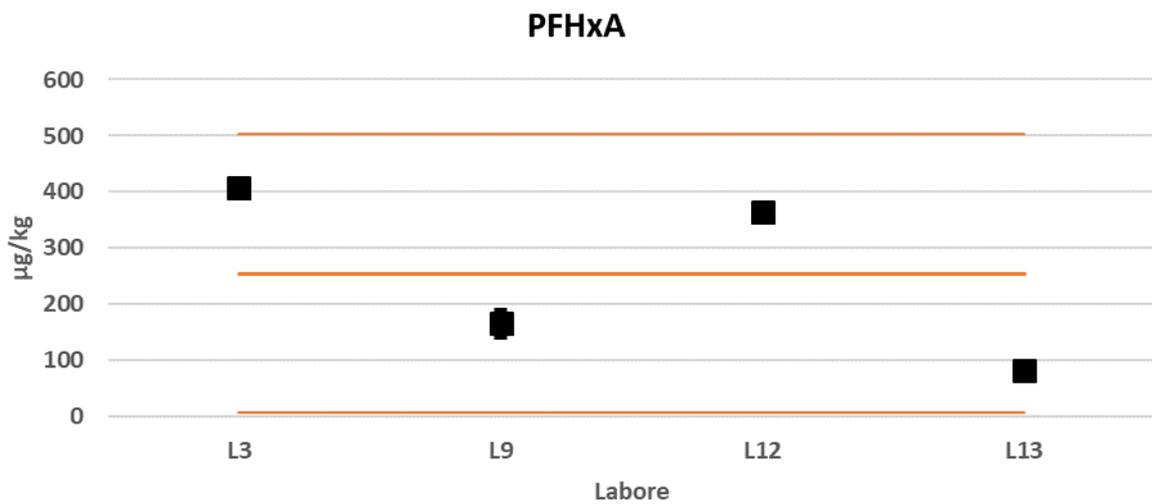
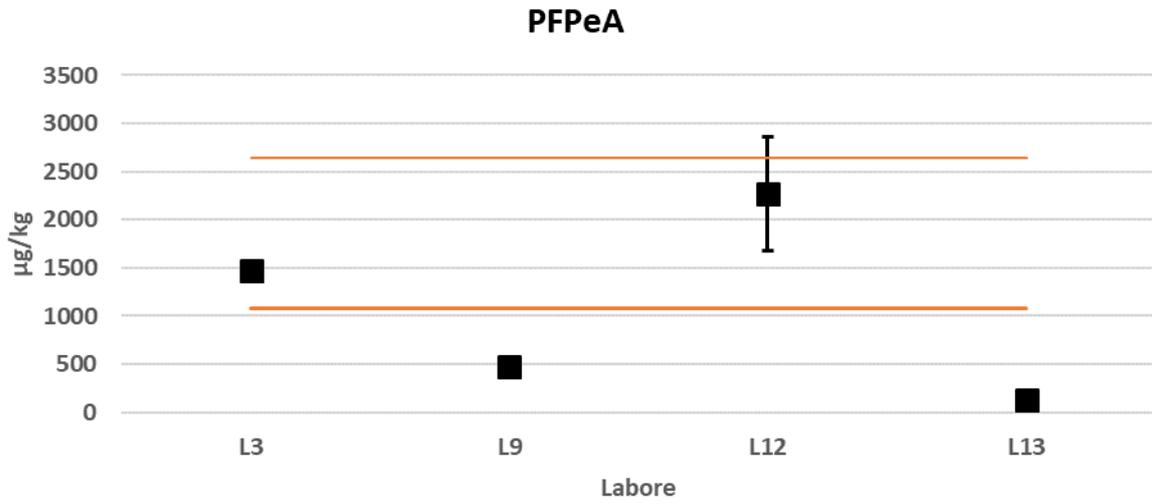


Abbildung 89: Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen: Sojahülse (nativ).

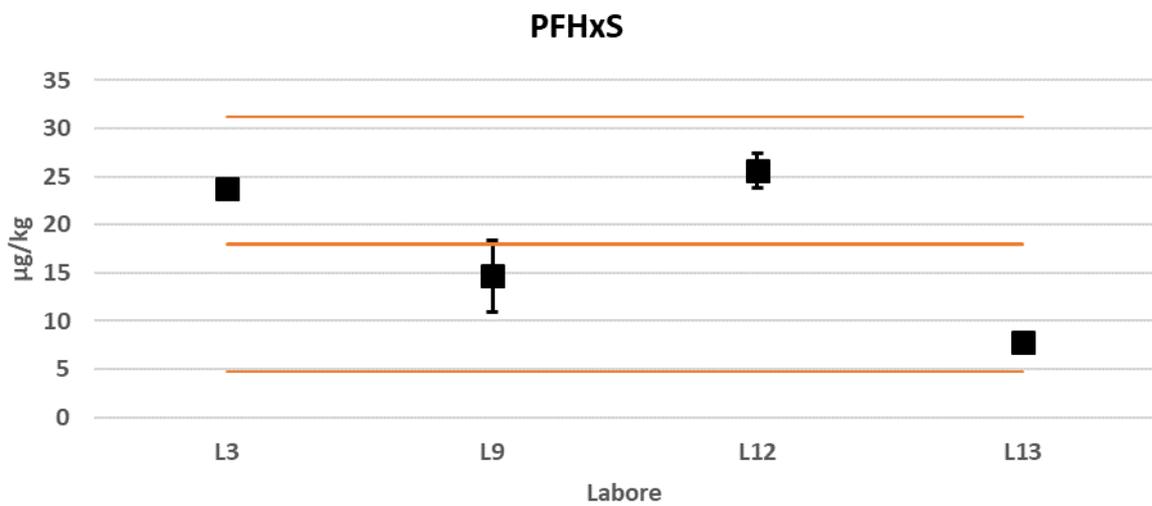
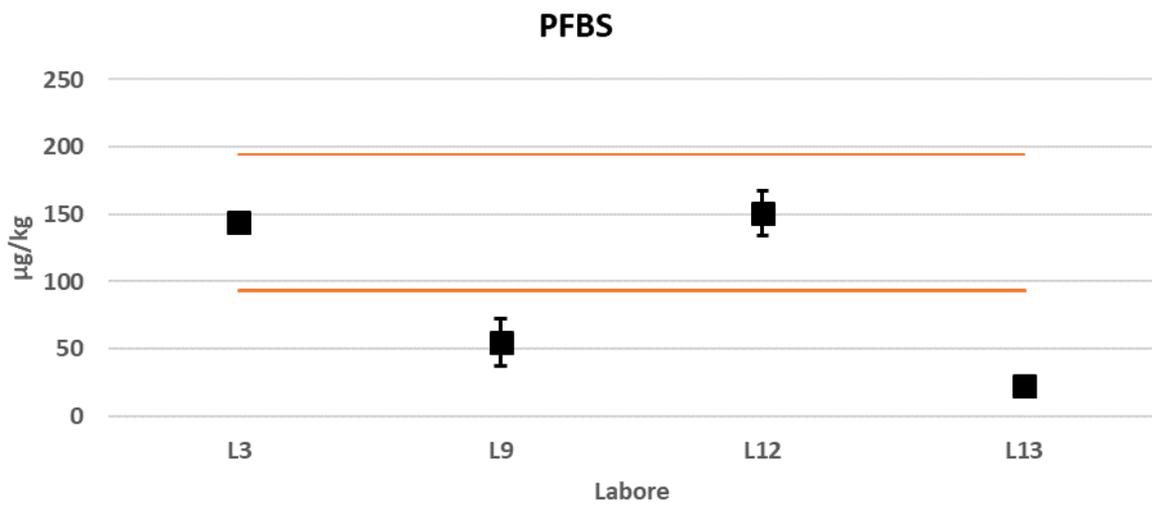
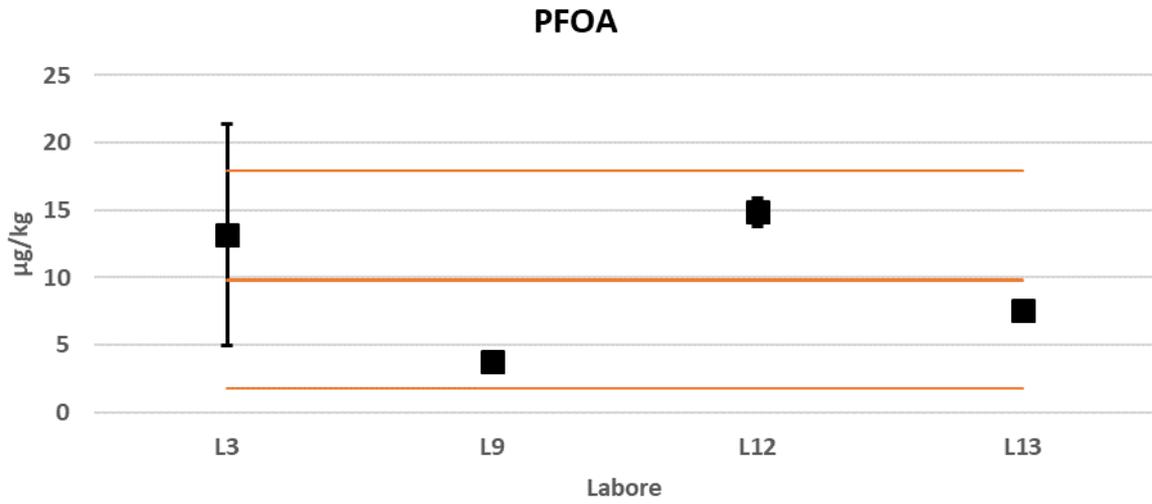
- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikate
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Werte im Labortriplikat teilweise < BG
- Gesamtmittelwert



- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- Werte im Labortriplikat teilweise < BG
- I 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikate
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Gesamtmittelwert



- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikate
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Werte im Labortriplikat teilweise < BG
- Gesamtmittelwert



- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- Werte im Labortriplikat teilweise < BG
- I 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikale
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Gesamtmittelwert

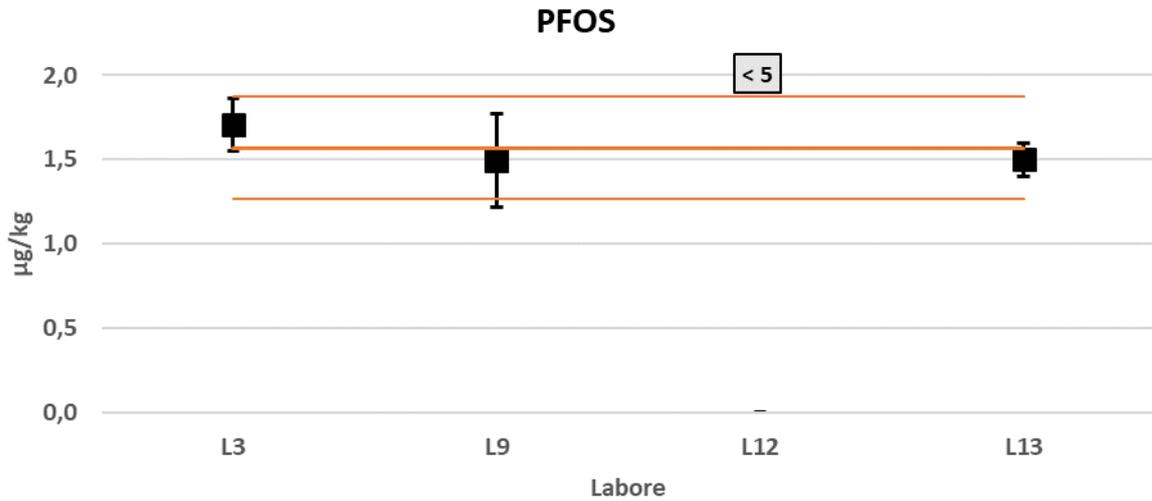
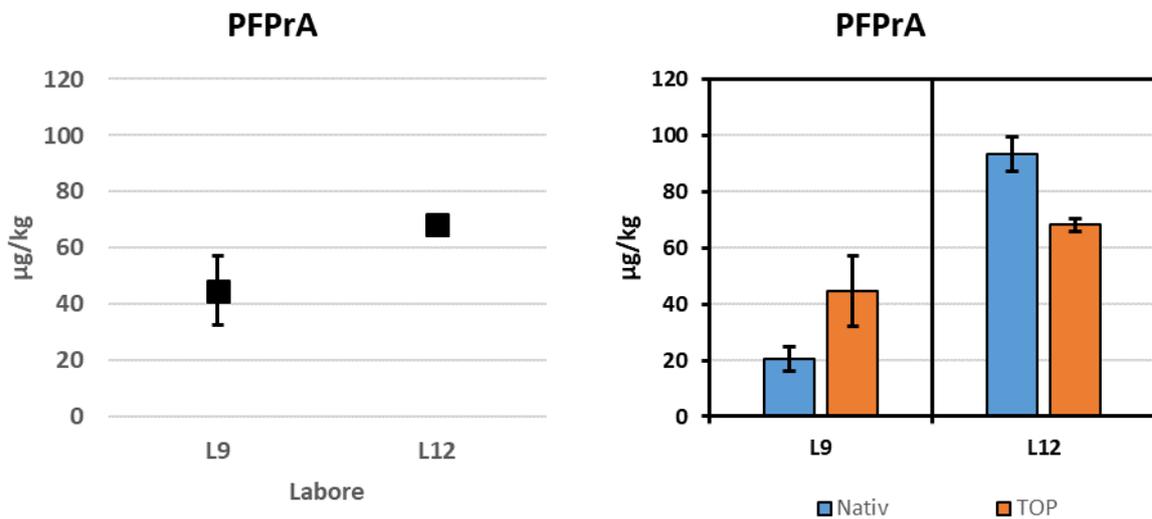
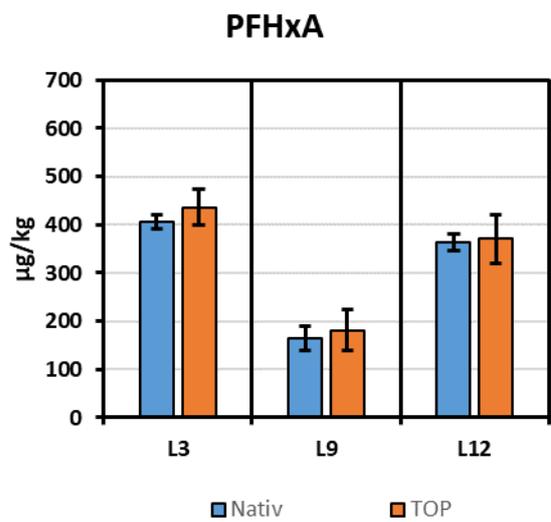
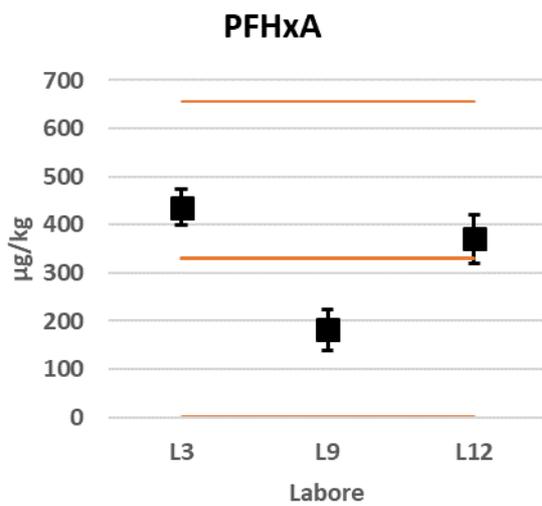
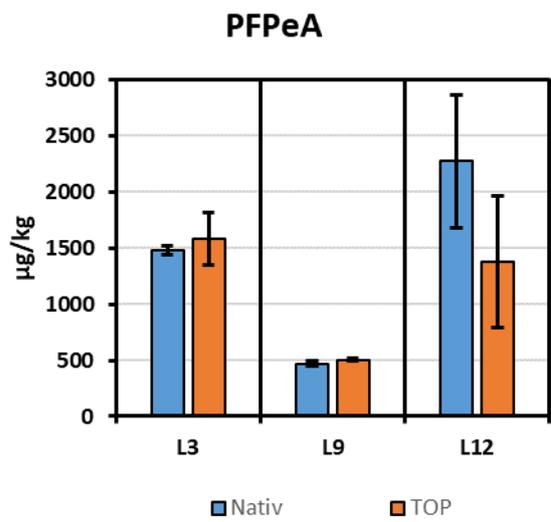
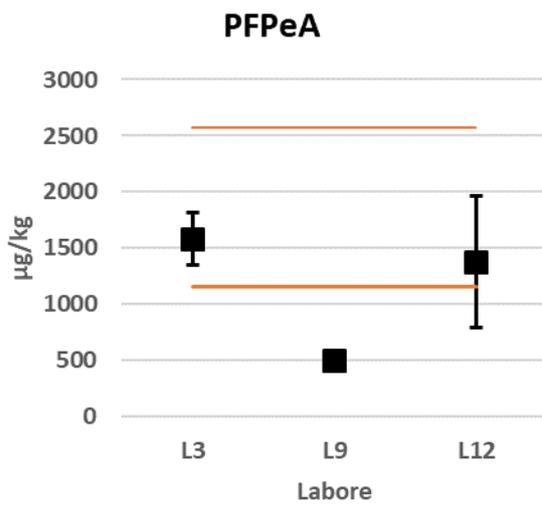
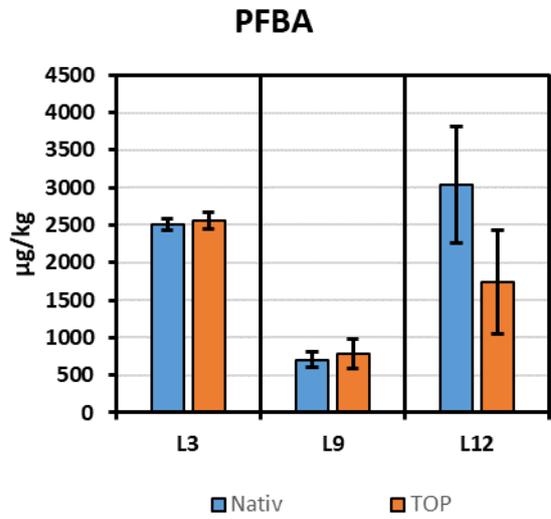
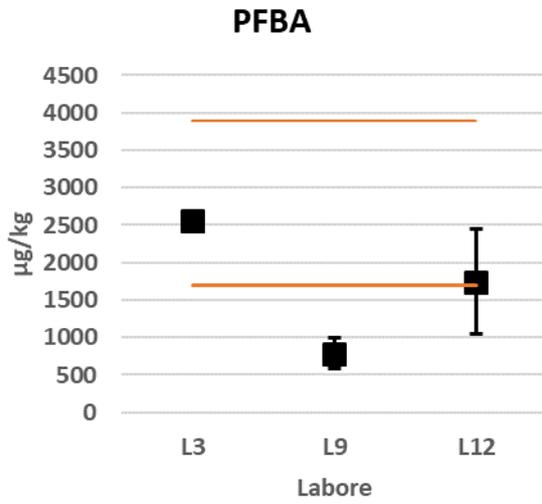


Abbildung 90: Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen: Sojahülse (TOP-Assay).

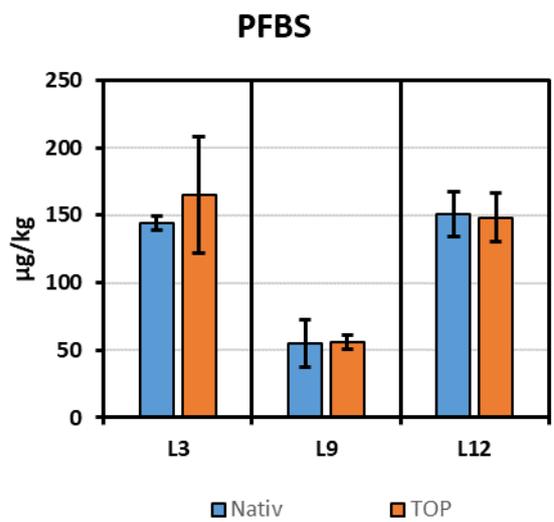
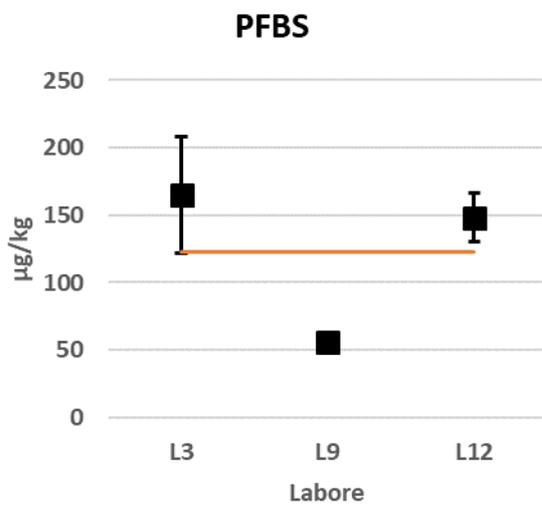
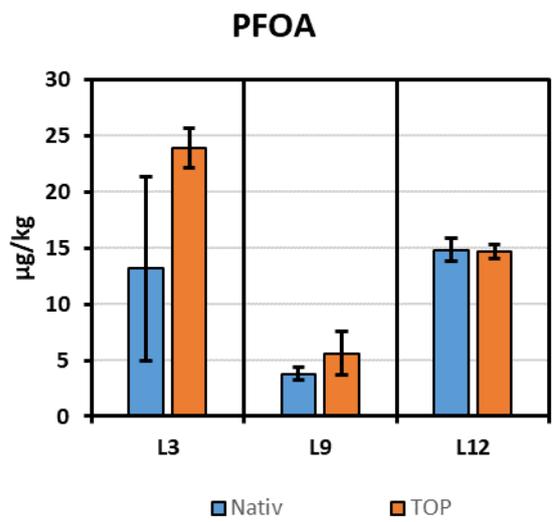
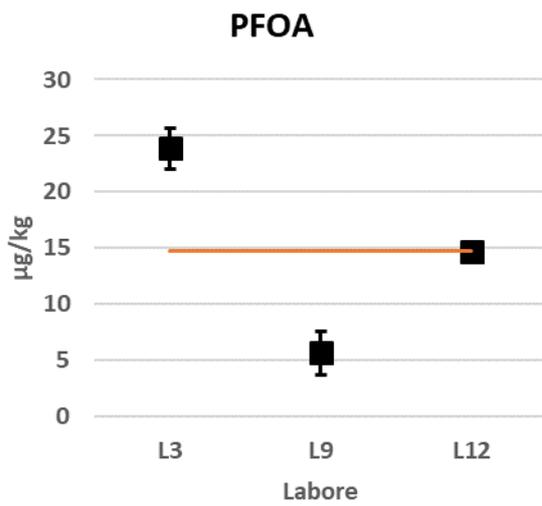
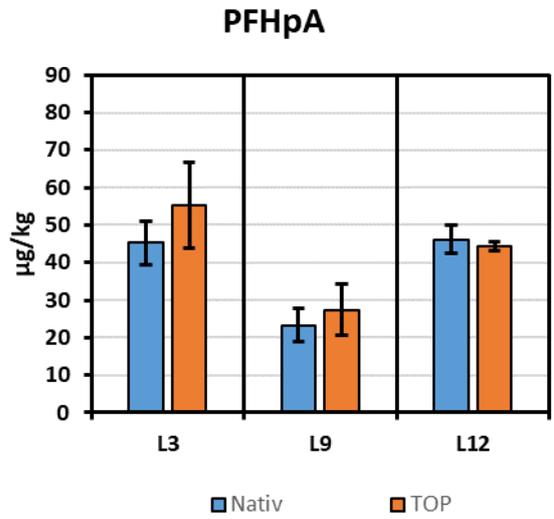
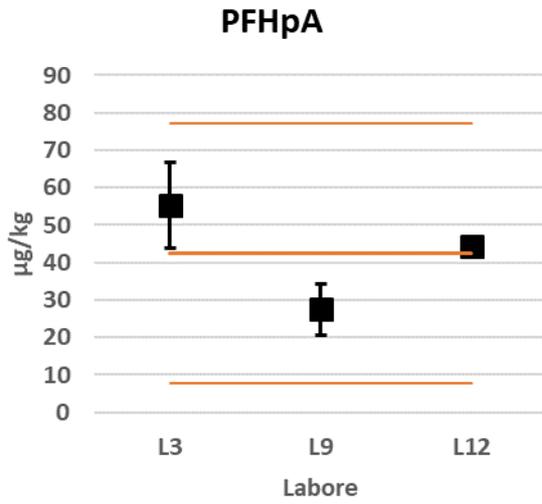
- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- Werte im Labortriplikat teilweise < BG
- I 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikale
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Gesamtmittelwert



- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- Werte im Labortriplikat teilweise < BG
- I 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikate
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Gesamtmittelwert



- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- Werte im Labortriplikat teilweise < BG
- I 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikale
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Gesamtmittelwert



- Datenpunkt für Berechnung vom Gesamtmittelwert
- Ausreißer nach Grubbs-Test
- Werte im Labortriplikat teilweise < BG
- I 95 %-Konfidenzintervalle Labortriplikate
- 95 %-Konfidenzintervall Gesamtmittelwert
- Gesamtmittelwert

