



PFC – Hintergrundgehalte in Böden

 Untersuchungen an Standorten des
Bodendauerbeobachtungs-Programms
Baden-Württemberg



PFC – Hintergrundgehalte in Böden

 Untersuchungen an Standorten des
Bodendauerbeobachtungs-Programms
Baden-Württemberg

BEARBEITUNG LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg
Postfach 100163, 76231 Karlsruhe
Referat 22 – Boden, Altlasten, S. Groh, T. Nöltner, P. Dreher

STAND November 2016

Nachdruck - auch auszugsweise - ist nur mit Zustimmung der LUBW unter Quellenangabe und Überlassung von Belegexemplaren gestattet.



ZUSAMMENFASSUNG	5
1 VERANLASSUNG UND ZIEL	6
2 UNTERSUCHUNGSKONZEPT UND METHODEN	6
2.1 Auswahl der Standorte	6
2.2 Probennahme und -aufbereitung	7
2.3 Untersuchungsumfang und Analysenmethode	8
3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	9
3.1 Feststoff	9
3.2 wässrige Eluate	11
3.3 Vergleich mit Depositionswerten aus der Literatur	16
3.4 Vergleich mit anderen Untersuchungen	17
4 FAZIT	18
5 LITERATUR	19
6 ANHANG	21

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Untersuchte per- und polyfluorierte Verbindungen.....	8
Tabelle 2: Untersuchungsergebnisse der Feststoffproben. Dargestellt sind nur die PFC-Einzelsubstanzen...	10
Tabelle 3: Ergebnisse der Eluatuntersuchungen.....	13
Tabelle 4: über Depositionsraten verallgemeinernd abgeschätzte und gemessene Feststoffgehalte.....	16
Tabelle 5: Informationen zu den Untersuchungsstandorten.....	21
Tabelle 6: Anreicherungsbedingungen.....	24
Tabelle 7: HPLC/MS-MS-Parameter.....	24
Tabelle 8: Masse/Ladungs-Verhältnis m/z der Precursor- und Produkt-Ionen.....	25
Tabelle 9: Abschätzung einer depositionsbedingten Bodenkonzentration.....	28

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Auf PFC untersuchte Standorte der Bodendauerbeobachtung.....	7
Abbildung 2: PFC-Summenkonzentrationen im Eluat.....	11
Abbildung 3: Quotientensummen der einzelnen Proben.....	11
Abbildung 4: prozentuale Verteilung der PFC-Einzelsubstanzen im wässrigen 2:1 Eluat, Acker.....	14
Abbildung 5: prozentuale Verteilung der PFC-Einzelsubstanzen im wässrigen 2:1 Eluat, Grünland.....	15
Abbildung 6: prozentuale Verteilung der PFC-Einzelsubstanzen im wässrigen 2:1 Eluat, Wald.....	15
Abbildung 7: prozentuale Verteilung der PFC-Einzelsubstanzen im wässrigen 2:1 Eluat, Waldauflage.....	15
Abbildung 8: Vergleich der prozentualen Verteilung der PFC-Einzelsubstanzen im wässrigen 2:1 Eluat.....	18
Abbildung 9: Probenvorbereitung zur Feststoffanalyse und für wässrige Eluate sowie Vergleich der analytischen Bestimmungsgrenzen.....	26
Abbildung 10: Verteilung der Carbonsäuren im Eluat in Abhängigkeit vom TOC-Gehalt, Oberböden.....	27
Abbildung 11: Verteilung der Carbonsäuren im Eluat in Abhängigkeit vom TOC-Gehalt, Waldauflage.....	27

Zusammenfassung

Um erste Anhaltspunkte zu erhalten, ob auch in unbelasteten Böden in Baden-Württemberg geringe Spuren an PFC nachgewiesen werden können, wurden insgesamt 28 Rückstellproben von landesweit verteilten Messflächen der Bodendauerbeobachtung auf 20 per- und polyfluorierte Verbindungen im Feststoff und im wässrigen Schütteleluat untersucht. Die Proben verteilten sich auf die Hauptnutzungsarten Acker (n=6), Grünland (n=6) und Wald (n=8). Analysiert wurde der obere mineralische Bodenhorizont sowie bei den Waldflächen zusätzlich die organische Auflage (n=8).

Im Feststoff der untersuchten Ackerböden waren keine PFC quantifizierbar. Auf einer Grünlandfläche wurde PFOS knapp über der analytischen Bestimmungsgrenze mit 1 µg/kg nachgewiesen. Die Gehalte aller weiteren 18 analysierten PFC lagen unter der analytischen Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg je Einzelstoff. In den Waldböden wurde durchgängig PFOS in geringen Konzentrationen sowohl in der organischen Auflage als auch im mineralischen Oberboden bis maximal 8 µg/kg bestimmt. In einzelnen Proben waren zusätzlich PFOA und PFDA quantifizierbar. Bei der Interpretation der Gehalte ist die geringe Lagerungsdichte und Horizontmächtigkeit der Waldböden und der organischen Auflagehorizonte zu berücksichtigen.

In allen wässrigen Schütteleluaten wurden die Carbonsäuren PFBA, PFPA, PFHxA, PFHpA und PFOA sowie mit Ausnahme von einer Probe PFNA bestimmt. Mit abnehmender Anzahl an Befunden größer Bestimmungsgrenze folgen PFDA > PFUnA und PFDoA. Von den Sulfonsäuren lag PFOS in allen Eluaten über der Bestimmungsgrenze von 0,001 µg/l. Mit abnehmender Anzahl folgen PFBS > PFHxS > PFPeS > PFHpS und H4PFOS. Die für die Messung im Hintergrundbereich notwendige niedrige Bestimmungsgrenze wurde durch Festphasenextraktion von 50 ml wässrigem Eluat gemäß DIN 38407-42 erreicht.

Die PFC-Summe im Eluat lag im Mittel bei 0,2 µg/l in den Ackerböden, bei 0,3 µg/l in den Grünlandböden und bei 0,6 µg/l in den Waldböden. Die Quotientensummen gemäß Erlass vom 17.06.2015 des Ministeriums für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg lagen bei 0,5, bzw. 0,4 und 0,7.

Die Ergebnisse weisen auf sehr geringe, möglicherweise ubiquitär in Böden vorhandene Hintergrundgehalte an PFC wahrscheinlich durch diffuse atmosphärische Deposition hin.

1 Veranlassung und Ziel

Mit der vorliegenden Untersuchung wird der Frage nachgegangen, ob es einen schadensfallunabhängigen, flächigen Hintergrund an PFC in Böden gibt, d.h. ob unbelastete Böden des ländlichen Raums messbare, sehr geringe PFC-Gehalte aufweisen, die ggfs. eine ubiquitär-diffuse atmosphärische Deposition als Ursache nahe legen.

Deshalb wurden insgesamt 28 bei der LUBW vorhandene Rückstellproben von landesweit verteilten Messflächen des Basismessnetzes der Bodendauerbeobachtung auf 20 per- und polyfluorierte Verbindungen im Feststoff und im wässrigen Schütteleluat untersucht. Die untersuchten Proben stammen von siedlungs- und industriiefernen Standorten, die eine Bewirtschaftungshistorie ohne Düngung oder ohne Verwendung abfallbürtiger Dünger wie Kompost oder Klärschlamm aufweisen. Sie eignen sich daher für die Untersuchung eines möglichen verbreiteten Hintergrunds in Böden.

Erste Hinweise in diesem Zusammenhang ergaben sich aus unterschiedlichen Studien zum atmosphärischen Transport von flüchtigen Vorläuferverbindungen wie beispielsweise Fluortelomeralkoholen (FTOH) [vgl. u.a. D'eon 2010]. Der atmosphärische Transport von PFC und der Abbau von Vorläuferverbindungen zu perfluorierten Carbon- und Sulfonsäuren sind nach Kwok et al. [2013] die wesentliche Ursache für das Vorkommen von PFC selbst in entlegenen Gebieten. Dreyer et al. [2010] untersuchten über sieben Monate Niederschlagsproben in Barsbüttel, nahe Hamburg. Die Depositionsraten (nur nasse Deposition) lagen für PFOS im Mittel bei 3,3 ng/m²d und für PFOA bei 4,0 ng/m²d. In einer Untersuchung des Bayerischen Landesamts für Umwelt wurden im Außenbezirk von Augsburg (städtischer Hintergrund) Gesamtdositionsraten in ähnlicher Größenordnung von 1,2 ng/m²d (PFHpA) bis 9,3 ng/m²d (PFOS) ermittelt [LfU 2010].

2 Untersuchungskonzept und Methoden

2.1 AUSWAHL DER STANDORTE

Bei der Auswahl der Standorte wurden folgende Aspekte berücksichtigt:

- Abdeckung aller Hauptnutzungsarten (Acker, Grünland, Wald),
- dokumentierte Flächennutzungshistorie, keine Düngung mit Klärschlamm oder Kompost,
- möglichst landesweite Verteilung der Untersuchungsflächen,
- verfügbare Probenmengen (aufgrund des hohen Bedarfs an Probenmaterial für die Eluatherstellung),
- aktueller Beprobungszyklus (hier: 3. Beprobung der Bodendauerbeobachtungsflächen).

Insgesamt wurden sechs Acker-, sechs Grünland- und acht Waldflächen ausgewählt. Untersucht wurde der erste mineralische Oberbodenhorizont sowie bei den Waldflächen zusätzlich die organische Auflage (Of/Oh). Abbildung 1 zeigt eine Übersicht der Untersuchungsstandorte. Details zu den Standorten sind im Anhang, Tabelle 5 aufgeführt. Die ackerbaulich genutzten Flächen wurden ausschließlich mineralisch und/oder organisch mit Jauche, Gülle oder Mist gedüngt. Auf den Grünlandflächen Nr. 23 erfolgt seit 1986,

auf Nr. 99 seit 2001 keine Aufbringung von Dünger. Fläche Nr. 71 liegt im Naturschutzgebiet „Viehweide auf Markung Michelbach“ (Schutzgebiet seit 1939) und wurde seither nicht gedüngt. Grünlandfläche Nr. 9 und Nr. 127 wurden ausschließlich organisch mit Gülle oder Mist gedüngt, Fläche Nr. 31 mineralisch und organisch.

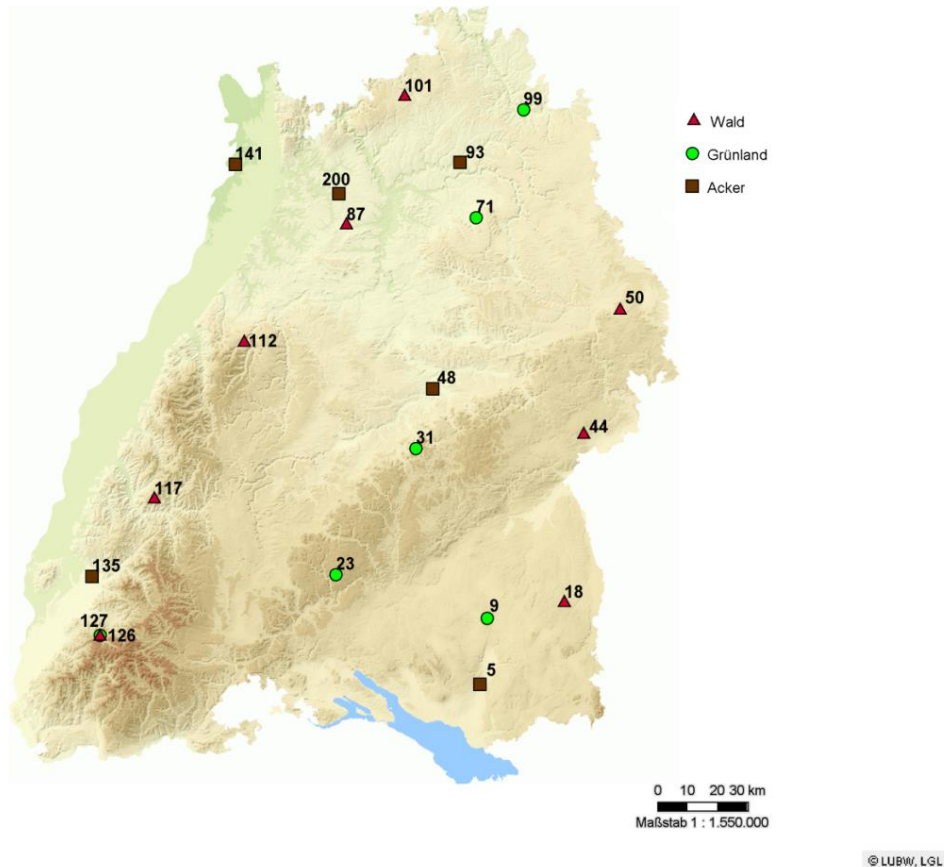


Abbildung 1: Auf PFC untersuchte Standorte der Bodendauerbeobachtung. Die Nummerierung entspricht der Flächennummer des Basismessnetzes.

2.2 PROBENNAHME UND -AUFBEREITUNG

Bei den ausgewählten Proben handelt es sich um Rückstellproben der 3. Beprobung der Basismessnetzflächen. Die Bodenproben wurden im Zeitraum von 2007-2013 entnommen und aufbereitet.

Die Proben wurden horizontbezogen im mineralischen Oberboden und auf Waldflächen zusätzlich aus den Auflagehorizonten entnommen. Beprobt wurde eine Fläche von insgesamt 384 m² je Standort (sechs Teilflächen mit je 8x8 m). Die Probennahmetiefe variiert je nach Horizontmächtigkeit bzw. Bearbeitungstiefe auf Ackerflächen und beträgt auf Acker- bis max. 39 cm, auf Grünland- bis max. 21 cm und auf Waldflächen bis max. 13 cm. Die maximale Mächtigkeit der beprobten organischen Waldauflagen beträgt 6 cm (Details siehe Tabelle 5 Anhang). Insgesamt wurden fünf Mischproben entnommen. Dazu wurde pro Teilfläche je ein Einstich mittels Split-Tube-Bohrer entnommen und zu einer Mischprobe vereinigt. In der Regel wurde die vollständige Probenmenge in Glasflaschen abgefüllt. Bei sehr großen Probenmengen (z. B. bei Auflagen) wurde die Gesamtprobe vor Ort gewogen, homogenisiert und mit dem Teilkreuz halbiert.

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

Für die Laborprobe zur Analyse wurde aus dem vorhandenen Probenmaterial je Standort und Horizont eine Teilmenge von ca. 110 g Bodenmaterial und ca. 140 g Auflage entnommen. Aufgrund der geringen Flüchtigkeit der untersuchten Substanzen wird davon ausgegangen, dass während der Lagerung keine Verluste auftraten.

2.3 UNTERSUCHUNGSUMFANG UND ANALYSENMETHODE

Die Analyse der Proben erfolgte durch das DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe. Die Proben wurden auf insgesamt 20 per- und polyfluorierte Verbindungen analysiert (Tabelle 1).

Tabelle 1: Untersuchte per- und polyfluorierte Verbindungen.

Substanz	Kürzel
Perfluorbutanoat	PFBA
Perfluorpentanoat	PFPA
Perfluorhexanoat	PFH _x A
Perfluorheptanoat	PFHpA
Perfluoroctanoat	PFOA
Perfluornonanoat	PFNA
Perfluordecanoat	PFDA
Perfluorundecanoat	PFUnA
Perfluordodecanoat	PFDoA
Perfluorbutansulfonat	PFBS
Perfluorpentansulfonat	PFPeS
Perfluorhexansulfonat	PFH _x S
Perfluorheptansulfonat	PFHpS
Perfluoroctansulfonat	PFOS
Perfluordecansulfonat	PFDS
Perfluoroctansulfonsäureamid	PFOSA
7H-Dodecafluorheptanoat	HPFHpA
2H,2H-Perfluordecanoat	H2PFDA
2H,2H,3H,3H-Perfluorundecanoat	H4PFUnA
1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonat	H4PFOS

Die Vorgehensweise bei der Probenaufbereitung und Analytik ist im Anhang detailliert beschrieben. Die analytische Bestimmung der PFC-Feststoffgehalte in den Bodenproben erfolgte in Anlehnung an DIN 38414-14 [DIN 2011a]. Die Proben wurden mit Methanol extrahiert, der Extrakt in eine wässrige Vorlage gegeben und nach Festphasenextraktion in Anlehnung an DIN 38407-42 mittels HPLC/MS-MS analysiert [DIN 2011b]. Die Bestimmungsgrenze der Einzelsubstanzen im Feststoff lag bei 1 µg/kg.

Die Herstellung der wässrigen Schütteleluate erfolgte in Anlehnung an DIN 19529 [DIN 2015] mit einem Wasser-Feststoff-Verhältnis (W/F-Verhältnis) von 2:1, die Analyse eines Teilvolumens der Eluate in Anlehnung an DIN 38407-42. Abweichend von der in DIN 19529 beschriebenen Vorgehensweise wurden 75 g luftgetrocknetes und gesiebtes Material < 2 mm eingewogen und unter Berücksichtigung des Trockenrückstands die entsprechende Wassermenge zugegeben. Für die Elution der Proben von Waldauflagen musste der Wasseranteil erhöht werden, da das organische Material die eingesetzte Wassermenge vollständig aufgenommen hatte und nicht das notwendige Volumen für die Festphasenextraktion entnommen werden konnte. Die Auflagehorizonte der Standorte Nr. 50, 87, 101, 112 und 126 wurden mit einem W/F-Verhältnis von 4:1, die Auflagehorizonte der Standorte Nr. 18, 44 und 117 mit einem W/F-Verhältnis von 8:1 eluiert. Teilweise erfolgte vor der Festphasenextraktion zusätzlich eine 2:1 Verdünnung, so dass sich die Bestimmungsgrenzen dieser Proben um einen Faktor 2 erhöhten (Waldauflagen der Standorte Nr. 101, 87, 50, 112, 117). Die Eluate wurden nicht filtriert, um mögliche Verluste zu vermeiden. Bei den Auflagehorizonten musste aufgrund der hohen Trübung eine Filtration durchgeführt werden (Celluloseacetat, 0,45 µm Porenweite). Die Bestimmungsgrenze der Einzelsubstanzen im Eluat lag bei 0,001 µg/l.

Zudem wurden, soweit möglich, für alle Schritte der Probenvorbereitung und der analytischen Bestimmung Gegenstände (z. B. Spatel, Siebe, Gefäße) aus Aluminium, Edelstahl oder Glas verwendet. Falls Hilfsmittel aus Kunststoff verwendet wurden, wurde in Vorversuchen sichergestellt, dass die Materialien keine PFC freisetzen. Darüber hinaus wurden Blindwerte von je zwei Braunglas- und PVC-Flaschen, die zur Lagerung der Bodenproben eingesetzt wurden, bestimmt. Dafür wurden die leeren Flaschen vollständig mit Reinstwasser befüllt und nach einer Standzeit von 24 Stunden ein Teilvolumen von 50 ml auf PFC analysiert. Im Ergebnis lagen in den Blindproben alle untersuchten PFC unter der analytischen Bestimmungsgrenze in wässrigen Proben von 0,001 µg/l für jeden Einzelstoff.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 FESTSTOFF

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Ergebnisse der Feststoffuntersuchungen. Dargestellt sind nur die Substanzen, deren Gehalte in mindestens einer Probe über der analytischen Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg lagen.

Auf den untersuchten **Ackerflächen** waren im Feststoff keine PFC quantifizierbar. In einer Probe der **Grünlandflächen** lag PFOS mit 1 µg/kg knapp über der analytischen Bestimmungsgrenze. Auf den **Waldflächen** wurde durchgängig PFOS in geringen Konzentrationen sowohl in der organischen Auflage als auch im Oberboden bis maximal 8 µg/kg bestimmt. In einzelnen Proben der Waldstandorte waren PFOA bis maximal 2 µg/kg sowie PFDA mit 1 µg/kg quantifizierbar.

Bei der Interpretation der Gehalte der Waldböden und -auflagen ist deren Lagerungsdichte zu berücksichtigen. Aus diesem Grund wurde beispielhaft der PFOS-Vorrat in g/ (ha und Horizontmächtigkeit) abgeschätzt, da PFOS auf allen Waldflächen über der Bestimmungsgrenze lag. Die Lagerungsdichte wurde hilfsweise über die Gesamttrockenmasse der Boden- bzw. Auflageprobe und das beprobte Volumen abgeschätzt. Im Vergleich mit dem obersten mineralischen Bodenhorizont sind die PFOS-Vorräte in der organischen Auflage, wie zu erwarten, deutlich geringer (Tabelle 2, rechte Spalte). Um Unterschiede zwischen den Hauptnutzungsarten Acker, Grünland und Wald zu ermitteln, müssten die Stoffvorräte über das gesamte Bodenprofil berechnet werden. Dies war im Rahmen der Untersuchung nicht vorgesehen.

Die PFC-Summen im Feststoff liegen insgesamt auf einem niedrigen Niveau. Bei Schadensfällen wie in Nordrhein-Westfalen wurden PFC-Feststoffgehalte im Oberboden bis zu 6300 µg/kg ermittelt [Delschen et al., 2007]. Auf den PFC-belasteten Ackerflächen im Landkreis Rastatt liegt die maximale Summe bei 1340 µg/kg (0-30 cm, eigene Auswertung UIS-Berichtssystem, Stand 02/2016).

Tabelle 2: Untersuchungsergebnisse der Feststoffproben. Dargestellt sind nur die PFC-Einzelsubstanzen, die in mindestens einer Probe über der Bestimmungsgrenze lagen. HM=Horizontmächtigkeit.

BDF-Standort Nr.	Standortname	Nutzung	Probenart	µg/kg				g/ha HM
				PFOA	PFDA	PFOS	Σ	PFOS
48	Tachenhausen	Acker	Boden	< 1	< 1	< 1		
135	Domäne Steckenhof 1	Acker	Boden	< 1	< 1	< 1		
200	SchlossNeuhaus	Acker	Boden	< 1	< 1	< 1		
5	Domäne Rahlenhof 2	Acker	Boden	< 1	< 1	< 1		
93	Domäne Neuhof	Acker	Boden	< 1	< 1	< 1		
141	Insultheimer Hof	Acker	Boden	< 1	< 1	< 1		
31	Domäne Lindenhof 8	Grünland	Boden	< 1	< 1	< 1		
71	Viehweide	Grünland	Boden	< 1	< 1	< 1		
99	Neuhaus	Grünland	Boden	< 1	< 1	< 1		
127	Schauinsland 2	Grünland	Boden	< 1	< 1	1	1	0,4
23	Irndorfer Hardt	Grünland	Boden	< 1	< 1	< 1		
9	Domäne Aulendorf 1	Grünland	Boden	< 1	< 1	< 1		
101	Buchen	Nadelwald	Boden	< 1	< 1	2	2	1,5
126	Schauinsland 1	Mischwald	Boden	1	< 1	2	3	0,8
44	Langenau	Nadelwald	Boden	1	< 1	4	5	2,3
87	Eppingen	Laubwald	Boden	< 1	< 1	2	2	1,6
117	Wolfach 2	Laubwald	Boden	2	< 1	4	6	1,0
50	Bopfingen	Nadelwald	Boden	< 1	< 1	4	4	1,2
112	Bad Herrenalb	Nadelwald	Boden	< 1	< 1	2	2	0,7
18	Ochsenhausen 2	Nadelwald	Boden	2	< 1	3	5	1,6
101	Buchen	Nadelwald	Auflage	< 1	< 1	6	6	0,2
126	Schauinsland 1	Mischwald	Auflage	< 1	< 1	2	2	0,0
44	Langenau	Nadelwald	Auflage	< 1	1	4	5	0,1
87	Eppingen	Laubwald	Auflage	< 1	< 1	2	2	0,0
117	Wolfach 2	Laubwald	Auflage	< 1	< 1	5	5	0,2
50	Bopfingen	Nadelwald	Auflage	< 1	< 1	6	6	0,3
112	Bad Herrenalb	Nadelwald	Auflage	< 1	< 1	2	2	0,1
18	Ochsenhausen 2	Nadelwald	Auflage	1	1	8	10	0,5

3.2 WÄSSRIGE ELUATE

Die Ergebnisse der **Eluatuntersuchungen** sind in Tabelle 3 und Abbildung 2 dargestellt. Die 4:1 und 8:1 Eluate wurden umgerechnet und sind angegeben bezogen auf ein W/F-Verhältnis von 2:1. Die höchste Konzentration wurde für PFBA mit 0,47 µg/l ermittelt. Die Konzentrationen der weiteren 19 PFC lagen zwischen < 0,001 µg/l und 0,19 µg/l. Die PFC-Summe im Eluat lag im Mittel bei 0,2 µg/l in den Ackerböden, bei 0,3 µg/l in den Grünlandböden und bei 0,6 µg/l in den Waldböden. Mit PFC-Summen von < 1 µg/l liegen die Eluatkonzentrationen ebenfalls auf einem niedrigen Niveau. Auf den PFC-belasteten Ackerflächen im Landkreis Rastatt wurde -zum Vergleich- eine maximale PFC-Summe von 32 µg/l ermittelt (0-30 cm, eigene Auswertung UIS-Berichtssystem, Stand 02/2016).

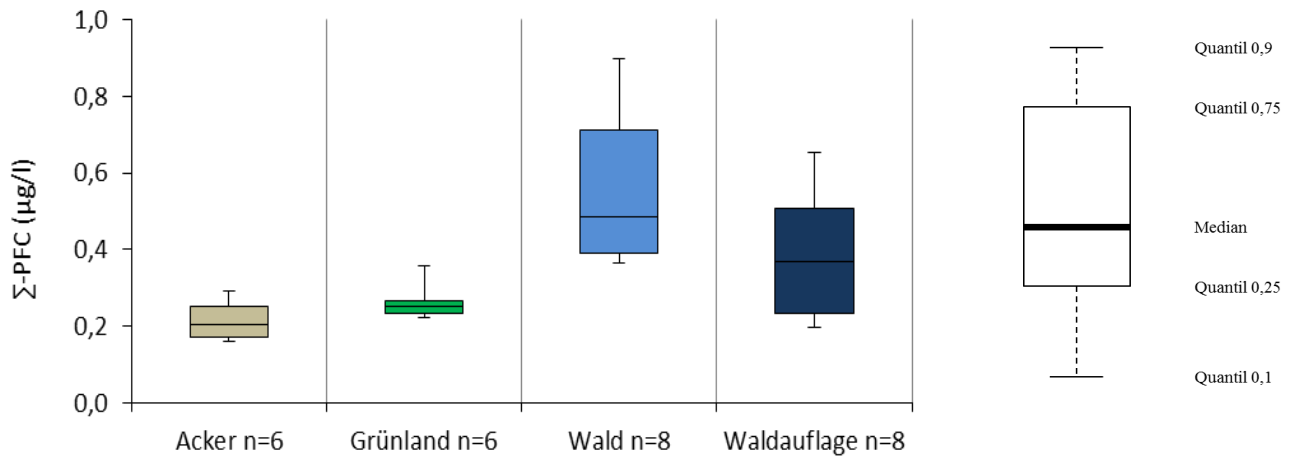


Abbildung 2: PFC-Summenkonzentrationen im Eluat

Die **Quotientensummen** gemäß Erlass vom 17.06.2015 [Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg, 2015] sind in Abbildung 3 und Tabelle 3 dargestellt. Für die Bodenproben der Ackerflächen liegen sie zwischen 0,32 und 0,65, für die der Grünlandflächen zwischen 0,26 und 0,51. Für die Waldböden ergeben sich 0,57 bis 0,98 und für die organischen Auflagen maximal 1,02 (Abbildung 3).

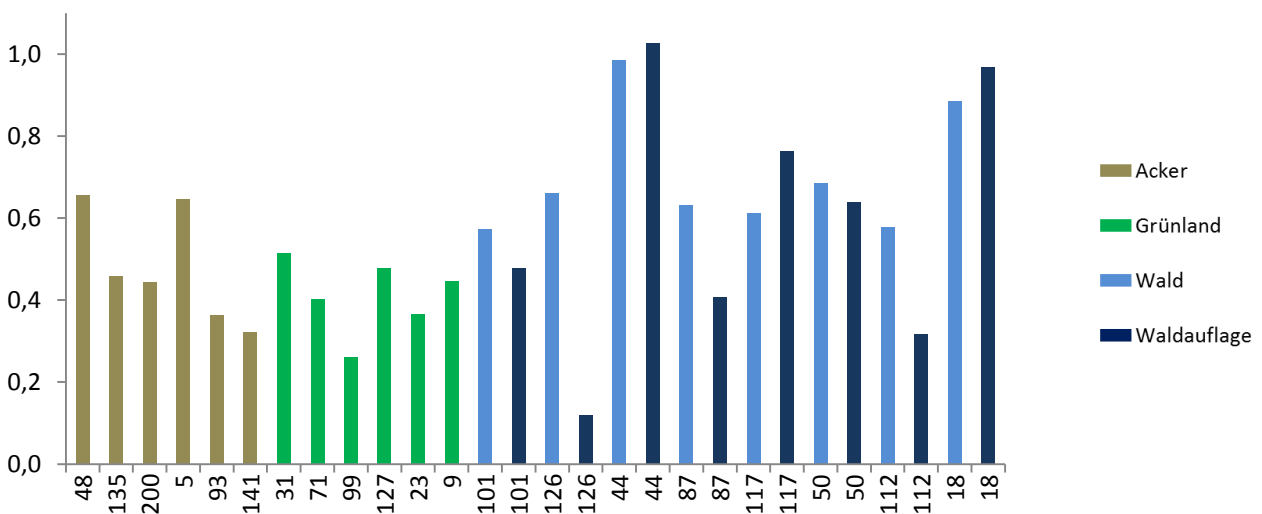


Abbildung 3: Quotientensummen der einzelnen Proben.

In allen wässrigen Eluaten lagen die perfluorierten Carbonsäuren mit einer Kettenlänge ≤ 8 Kohlenstoffatome sowie - mit Ausnahme von einer Probe - PFNA über der Bestimmungsgrenze von 0,001 $\mu\text{g/l}$. Mit abnehmender Anzahl an Befunden größer Bestimmungsgrenze folgen PFDA > PFUnA und PFDoA. Bei den Sulfonsäuren war nur PFOS in allen Eluaten quantifizierbar, mit abnehmender Anzahl folgen PFBS > PFHxS > PFPeS > PFHpS und H4PFOS (Tabelle 3).

Durch die unterschiedliche Aufbereitung der Proben für die Eluat- und die Feststoffanalysen ist die Bestimmung der PFC im wässrigen Eluat um einen Faktor bis zu 250 empfindlicher als im Feststoff (Abbildung 9, Anhang). Dadurch können PFC-Einzelsubstanzen in wässrigen Eluaten quantifizierbar sein, wobei der Gehalt im Feststoff unter der Bestimmungsgrenze liegt.

Tabelle 3: Ergebnisse der Eluatuntersuchungen. Die 4:1 und 8:1 Eluate wurden auf ein W/F-Verhältnis von 2:1 umgerechnet.

BDF- Stand- ortnr.	Nutzung	Probenart	$\mu\text{g/l}$																			Σ	$Q-\Sigma$	
			PFBA	PFPA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA	PFDoA	PFBS	PFPeS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFDS	PFOSA	HPFHpA	H2PFDA	H4PFUnA			H4PFOS
48	Acker	Boden	0,033	0,019	0,027	0,027	0,093	0,011	0,002	< 0,001	< 0,001	0,001	< 0,001	0,005	0,002	0,045	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,3	0,66
135	Acker	Boden	0,034	0,017	0,028	0,025	0,061	0,014	0,002	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,003	< 0,001	0,020	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,2	0,46
200	Acker	Boden	0,037	0,017	0,026	0,022	0,055	0,007	0,001	< 0,001	< 0,001	0,003	0,002	0,007	0,002	0,027	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,2	0,44
5	Acker	Boden	0,052	0,040	0,050	0,040	0,091	0,010	0,001	< 0,001	< 0,001	0,005	0,002	0,006	< 0,001	0,023	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,3	0,65
93	Acker	Boden	0,028	0,011	0,022	0,018	0,043	0,009	0,001	< 0,001	< 0,001	0,001	< 0,001	0,004	< 0,001	0,024	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,2	0,36
141	Acker	Boden	0,033	0,014	0,028	0,017	0,046	0,005	0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,015	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,2	0,32
31	Grünland	Boden	0,034	0,021	0,028	0,029	0,076	0,013	0,003	0,002	0,003	0,003	< 0,001	0,004	< 0,001	0,016	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,2	0,51
71	Grünland	Boden	0,078	0,032	0,044	0,033	0,046	0,004	0,001	< 0,001	< 0,001	0,009	0,002	0,006	< 0,001	0,009	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,3	0,40
99	Grünland	Boden	0,085	0,028	0,035	0,022	0,033	0,002	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,005	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,003	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,2	0,26
127	Grünland	Boden	0,18	0,070	0,073	0,056	0,038	0,005	< 0,001	0,005	0,002	0,010	0,001	0,002	< 0,001	0,004	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,4	0,48
23	Grünland	Boden	0,069	0,031	0,043	0,035	0,040	0,006	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,007	< 0,001	0,003	< 0,001	0,005	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,2	0,36
9	Grünland	Boden	0,069	0,029	0,051	0,035	0,057	0,008	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,005	< 0,001	0,003	< 0,001	0,008	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,3	0,44
101	Wald	Boden	0,058	0,027	0,050	0,034	0,070	0,005	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,036	0,001	0,009	0,002	0,027	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,3	0,57
126	Wald	Boden	0,260	0,120	0,120	0,061	0,051	0,006	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,013	0,003	0,005	< 0,001	0,010	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,003	0,7	0,66
44	Wald	Boden	0,160	0,059	0,092	0,058	0,140	0,011	0,003	< 0,001	< 0,001	0,007	0,002	0,009	0,001	0,031	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,6	0,98
87	Wald	Boden	0,130	0,041	0,058	0,038	0,081	0,005	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,009	0,001	0,008	< 0,001	0,026	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,002	0,4	0,63
117	Wald	Boden	0,470	0,160	0,140	0,055	0,034	0,002	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,020	0,002	0,004	< 0,001	0,007	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,9	0,61
50	Wald	Boden	0,110	0,029	0,057	0,042	0,100	0,009	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,003	0,006	< 0,001	0,001	0,026	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,4	0,68
112	Wald	Boden	0,150	0,036	0,052	0,042	0,064	0,012	0,002	< 0,001	< 0,001	0,006	0,002	0,006	< 0,001	0,020	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,4	0,58
18	Wald	Boden	0,390	0,140	0,190	0,079	0,079	0,004	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,018	0,002	0,005	< 0,001	0,008	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,9	0,89
101	Wald	Auflage	0,058	0,016	0,024	0,024	0,062	0,01	0,004	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,032	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,2	0,48
126	Wald	Auflage	0,070	0,012	0,018	0,010	0,008	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,006	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,1	0,12
44	Wald	Auflage	0,020	0,032	0,056	0,06	0,124	0,044	0,016	0,004	< 0,001	0,008	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,040	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,4	1,03
87	Wald	Auflage	0,172	0,014	0,034	0,024	0,042	0,006	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,012	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,026	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,3	0,41
117	Wald	Auflage	0,288	0,052	0,048	0,040	0,068	0,028	0,008	< 0,002	< 0,002	0,012	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,052	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,6	0,76
50	Wald	Auflage	0,240	0,030	0,040	0,038	0,060	0,012	0,006	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,050	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,5	0,64
112	Wald	Auflage	0,128	0,010	0,016	0,018	0,032	0,01	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,022	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,2	0,32
18	Wald	Auflage	0,360	0,076	0,100	0,064	0,100	0,024	0,008	< 0,001	< 0,001	0,016	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,040	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,8	0,97

Die Abbildungen 4 bis 7 zeigen die prozentuale Verteilung der quantifizierbaren PFC-Einzelsubstanzen im wässrigen Eluat im Verhältnis zur Summenkonzentration der Proben (=100 %). Dargestellt sind die perfluorierten Carbonsäuren und Sulfonsäuren bis 10 Kohlenstoffatome. Mit einem Anteil an der Gesamtsumme von 76 % bis maximal 96 % dominieren die Carbonsäuren. Die Undecan- und Dodecansäure sowie H4PFOS waren mit wenigen Ausnahmen im Eluat nicht quantifizierbar.

Mit deutlich zunehmendem Kohlenstoffgehalt der Proben ist tendenziell eine Verschiebung der prozentualen Verteilung hin zu einem höheren Anteil der kurzkettigen Carbonsäuren¹, insbesondere PFBA und einem abnehmenden Anteil der langkettigen Carbonsäuren² erkennbar. Deutlich wird dies an den Proben der mineralischen Bodenhorizonte von Grünland und Wald, da sich hier die TOC-Gehalte der einzelnen Standorte deutlicher unterscheiden als in den Ackerböden. Bei sehr hohen TOC-Gehalten (hier: > 24 Gew%) wie in den Auflagehorizonten der Waldböden ist eine Verschiebung der prozentualen Anteile nicht mehr feststellbar (Abbildung 10 und 11, Anhang). Der Einfluss des TOC-Gehalts und der Kettenlänge auf die Sorption der PFC wurde auch in anderen Studien beschrieben [vgl. u.a. Reinhard und Held 2015]. Welche Variablen darüber hinaus das Verteilungsmuster beeinflussen, kann im Rahmen dieser Untersuchung nicht geklärt werden, da die Sorption der PFC von unterschiedlichen Faktoren bestimmt wird. Dazu gehören auch die von mineralischen Bodenbestandteilen geprägten Eigenschaften der Böden [vgl. u.a. Müßig 2012; Gellrich 2014 und Held 2015].

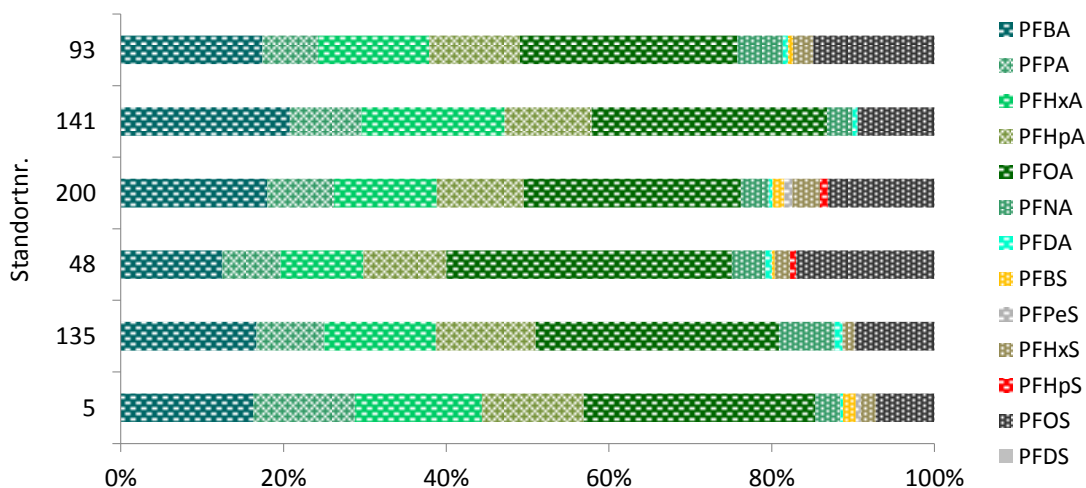


Abbildung 4: prozentuale Verteilung der PFC-Einzelsubstanzen im wässrigen 2:1 Eluat, **Acker**.

¹ Perfluorcarbonsäuren mit einer perfluorierten Kettenlänge $\leq C_5$ (PFHxA), von der Trenck, T. (2015)

² Perfluorcarbonsäuren mit einer perfluorierten Kettenlänge $\geq C_6$ (PFHpA), von der Trenck, T. (2015)

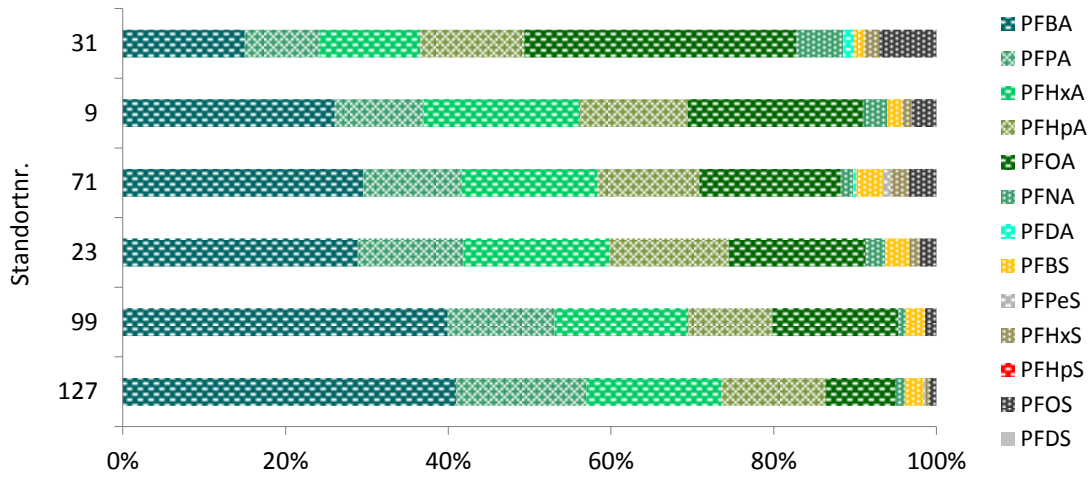


Abbildung 5: prozentuale Verteilung der PFC-Einzelsubstanzen im wässrigen 2:1 Eluat, **Grünland**. Der TOC-Gehalt nimmt von oben nach unten zu.

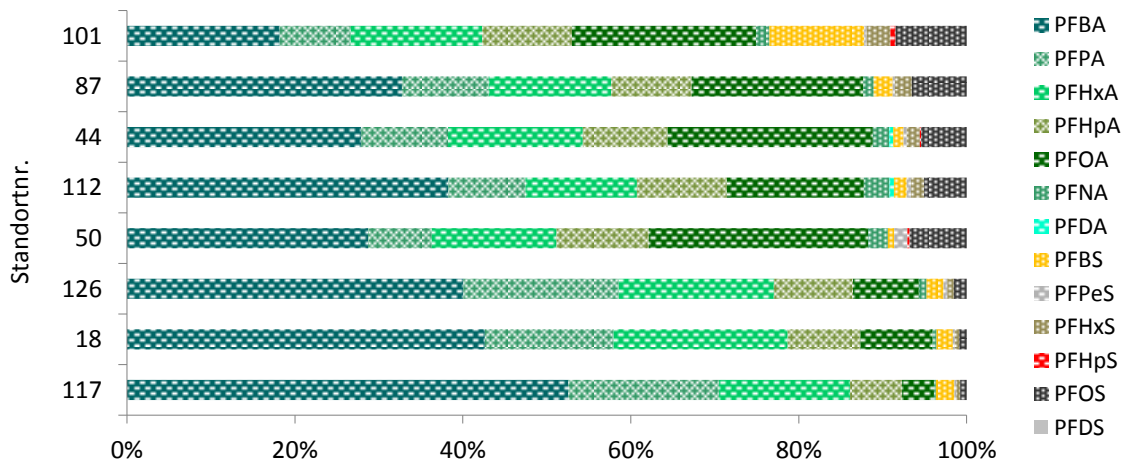


Abbildung 6: prozentuale Verteilung der PFC-Einzelsubstanzen im wässrigen 2:1 Eluat, **Wald**. Der TOC-Gehalt nimmt von oben nach unten zu.

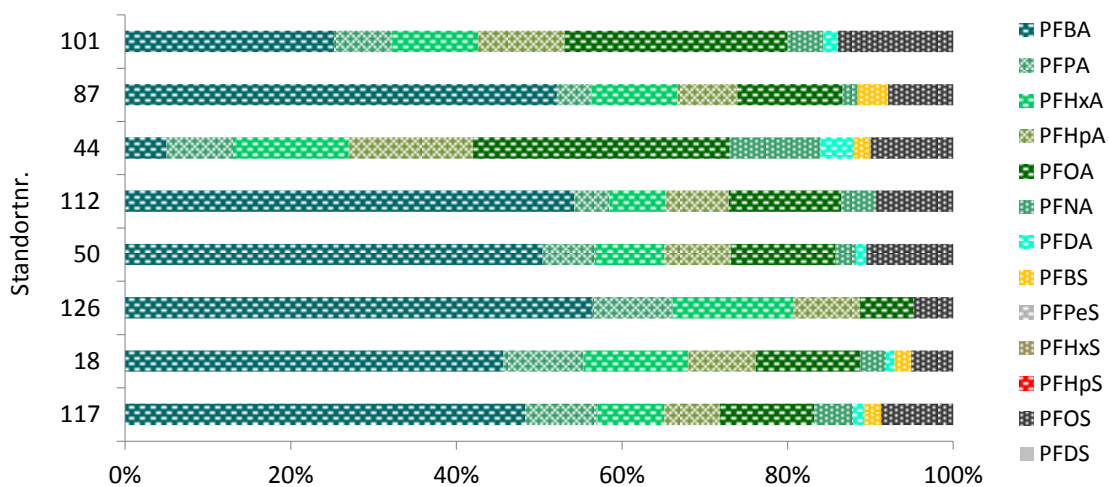


Abbildung 7: prozentuale Verteilung der PFC-Einzelsubstanzen im wässrigen 2:1 Eluat (umgerechnet), **Waldauflage**

3.3 VERGLEICH MIT DEPOSITIONSWERTEN AUS DER LITERATUR

Um zumindest einen ersten Anhaltspunkt dafür zu erhalten, ob die in den Böden gemessenen PFC-Gehalte auf atmosphärische Deposition zurückgeführt werden können, wurde zum Vergleich das Ergebnis einer Depositionsmessung aus Bayern herangezogen. Da im Feststoff überwiegend nur PFOS und PFOA bestimmbar waren, beschränkt sich der Vergleich auf die beiden Stoffe. In Untersuchungen auf dem Betriebshof des Bayerischen Landesamtes für Umwelt im Außenbezirk von Augsburg (städtischer Hintergrund) wurden mittlere Gesamtdepositionsraten (Freiland, Bergerhoff-Verfahren) von 7,5 ng/m²d für PFOS sowie 3,1 ng/m²d für PFOA ermittelt [LfU 2010]. Darüber hinaus wurden in ländlichen Regionen Untersuchungen mit einem anderen Messverfahren durchgeführt. Da dieses Verfahren im Gegensatz zum Bergerhoff-Verfahren nicht vorab validiert wurde, wurden ausschließlich die Daten der Messungen bei Augsburg herangezogen.

Diese Depositionsraten würden die Gehalte in den untersuchten Bodenproben des Basismessnetzes hypothetisch erklären (Tabelle 4, Details Tabelle 9, Anhang), wenn folgende verallgemeinernde Annahmen zugrunde gelegt werden:

- die bei Augsburg gemessenen Depositionsraten liegen in einer ähnlicher Größenordnung wie in Baden-Württemberg
- die mittlere Depositionsrate nach [LfU 2010] entspricht dem täglichen PFOS/PFOA-Eintrag in die Acker- und Grünlandböden des Basismessnetzes,
- für den täglichen PFOS/PFOA-Eintrag in die Waldböden des Basismessnetzes wird aufgrund des Auskämmeffekts die dreifache Freilanddeposition angenommen [LUBW 2008],
- aufgrund der Verwendung von PFOS seit den 1950er Jahren [Zangl et al. 2012] wird von einem konstanten Emissionszeitraum von 60 Jahren ausgegangen.

Die Verlagerung von PFOS/PFOA mit dem Sickerwasser in tiefere Bodenhorizonte wurde bei der Abschätzung nicht berücksichtigt.

Tabelle 4: über Depositionsraten verallgemeinernd abgeschätzte und gemessene Feststoffgehalte in den Rückstellproben des Basismessnetzes

Standortnummer	Hauptnutzung	PFOS		PFOA	
		µg/kg abgeschätzt	µg/kg gemessen	µg/kg abgeschätzt	µg/kg gemessen
48	Acker	0,6	< 1	0,3	< 1
135	Acker	0,5	< 1	0,2	< 1
200	Acker	0,5	< 1	0,2	< 1
5	Acker	0,4	< 1	0,2	< 1
93	Acker	0,4	< 1	0,2	< 1
141	Acker	0,3	< 1	0,1	< 1
31	Grünland	0,7	< 1	0,3	< 1
71	Grünland	1,4	< 1	0,6	< 1
99	Grünland	1,2	< 1	0,5	< 1
127	Grünland	2,5	1	1,0	< 1
23	Grünland	1,2	< 1	0,5	< 1
9	Grünland	1,4	< 1	0,6	< 1

Standortnummer	Hauptnutzung	PFOS		PFOA	
		µg/kg abgeschätzt	µg/kg gemessen	µg/kg abgeschätzt	µg/kg gemessen
101	Wald	5,9	2	2,4	< 1
126	Wald	8,4	2	3,5	1
44	Wald	8,7	4	3,6	1
87	Wald	6,1	2	2,5	< 1
117	Wald	12,5	4	5,2	2
50	Wald	13,1	4	5,4	< 1
112	Wald	12,9	2	5,4	< 1
18	Wald	9,2	3	3,8	2

3.4 VERGLEICH MIT ANDEREN UNTERSUCHUNGEN

In der Literatur sind bisher nur sehr wenige systematische Untersuchungen auf PFC in nicht spezifisch belasteten Böden beschrieben. Strynar et al. [2012] untersuchten jeweils 10 Bodenproben ohne mutmaßlichen Belastungseinfluss aus 6 verschiedenen Ländern (USA, China, Japan, Norwegen, Griechenland, Mexiko, Tiefe: 0-15 cm). PFOS wurde in 48 % der Fälle über der Bestimmungsgrenze von 0,5 µg/kg mit einer mittleren Konzentration von 1,2 µg/kg und einer maximalen von 10,1 µg/kg gemessen. PFOA war in 28 % der Fälle quantifizierbar mit einer mittleren Konzentration von 2,8 µg/kg und einer maximalen von 31,7 µg/kg. Wässrige Eluate wurden von Strynar et al. nicht untersucht. In den Proben des Basismessnetzes mit quantifizierbaren Feststoffgehalten lag PFOS im Mittel bei 2,6 µg/kg (n = 9) und PFOA bei 1,5 µg/kg (n = 4, Einzelwerte siehe Tabelle 2). Die Maximalkonzentrationen lagen deutlich unter den von Strynar et al. ermittelten Gehalten.

Im Auftrag des Umweltministeriums Baden-Württemberg führte Referat 35 Kreislaufwirtschaft, Chemikaliensicherheit der LUBW eine Untersuchungskampagne zur Ermittlung der PFC-Belastung ackerbaulich genutzter Böden durch, auf die Komposte unterschiedlicher Herkunft aufgebracht wurden. Insgesamt wurden 43 Flächen beprobt und die Tiefenstufe 0-30 cm auf 20 per- und polyfluorierte Verbindungen sowohl im Feststoff als auch in wässrigen 2:1 Schütteleluaten untersucht. Erste Zwischenergebnisse sind im Bericht „Untersuchung des PFC-Eintrags in Böden durch Kompost - Zwischenbericht über die Probennahme- und Analysenkampagne 2015“ [LUBW 2015] dargestellt.

In 37 der untersuchten 43 Ackerböden konnten keine PFC-Feststoffgehalte über der analytischen Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg nachgewiesen werden. In sechs Proben wurden Gehalte knapp über der Bestimmungsgrenze festgestellt (maximal 4 µg/kg), wobei es sich ausschließlich um PFOS handelt.

In den untersuchten Proben des Basismessnetzes war PFOS auf keiner Ackerfläche im Feststoff quantifizierbar (Tabelle 2).

In den wässrigen 2:1 Schütteleluaten der 43 Proben der Untersuchungskampagne von Referat 35 waren die perfluorierten Carbonsäuren PFBA, PFPA, PFHxA, PFHpA und PFOA und die perfluorierte Sulfonsäure PFOS ebenfalls in allen Proben bestimmbar. Auch PFNA, PFBS und PFHxS waren mit Ausnahme weniger Proben quantifizierbar. Abbildung 8 zeigt den Median der prozentualen Verteilung der PFC-Einzelsubstanzen in den untersuchten 43 Ackerböden im Vergleich zu den 6 untersuchten Ackerflächen des

Basismessnetzes. Die Verteilungsmuster sind tendenziell ähnlich. Mit einem Anteil von knapp 90% (Median) dominieren ebenfalls die Carbonsäuren. PFOS macht bei den Sulfonsäuren den größten Anteil aus. Die PFC-Summe im Eluat variiert zwischen 0,07 µg/l und 0,57 µg/l, die Quotientensumme zwischen 0,08 und 0,99.

In den Ackerproben des Basismessnetzes betragen die PFC-Summen im Eluat 0,15 µg/l bis 0,32 µg/l, die Quotientensummen 0,32 bis 0,65 (Tabelle 3) und liegen damit in ähnlicher Größenordnung.

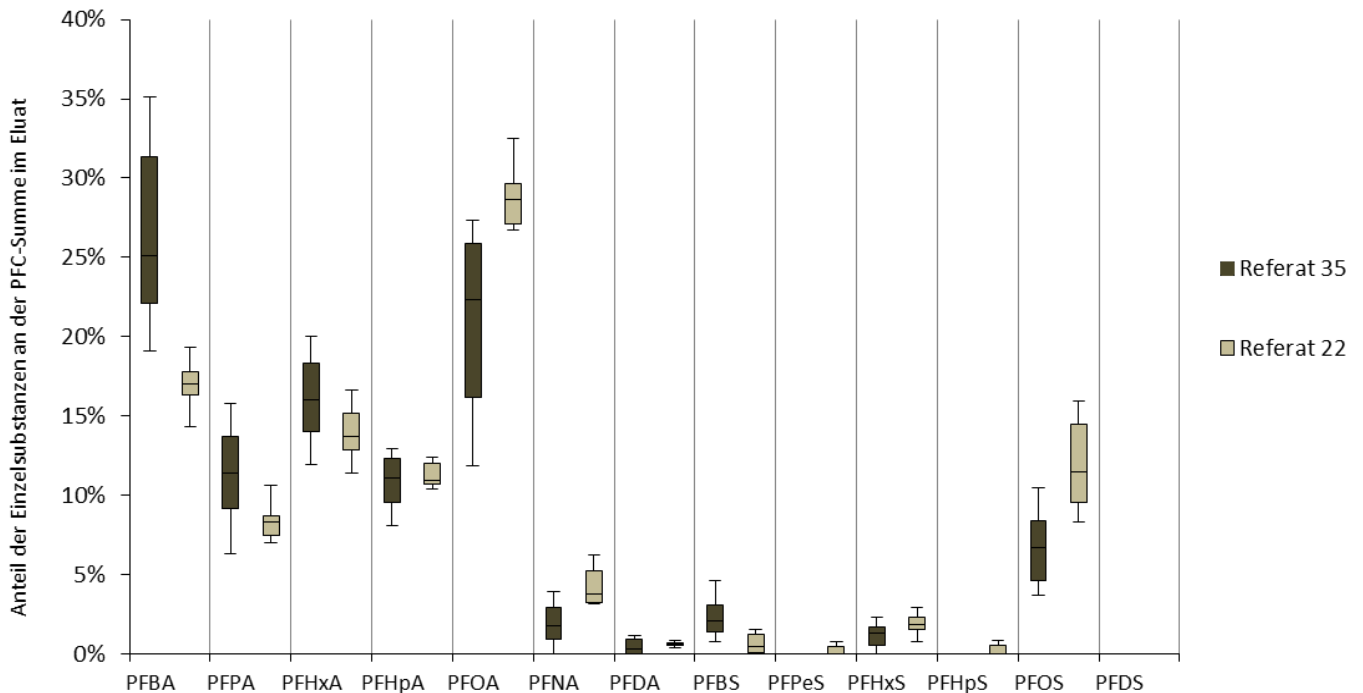


Abbildung 8: Vergleich der prozentualen Verteilung der PFC-Einzelsubstanzen im wässrigen 2:1 Eluat der Ackerflächen des Basismessnetzes (Ref. 22, n=6) mit dem Median der von Ref. 35 untersuchten Ackerböden (n=43).

4 Fazit

In allen untersuchten Proben des Basismessnetzes konnten sehr geringe Spuren an PFC im Eluat nachgewiesen werden. Dabei dominierten die Carbonsäuren mit einem Anteil an der Gesamtsumme von maximal 96%. Mit zunehmendem TOC-Gehalt war in den Grünland- und Waldoberböden tendenziell eine Zunahme der kurzkettenigen Carbonsäuren, insbesondere PFBA erkennbar. Eine Erklärung könnte in den unterschiedlichen Humusgehalten und damit einer unterschiedlichen Sorptionsfähigkeit der Böden liegen.

Im Feststoff war PFOS in 17 der 28 Proben über der Bestimmungsgrenze nachweisbar, in fünf Proben PFOA und zwei Proben PFDA. Mit Ausnahme von einem Grünlandstandort lagen die PFOS-Gehalte im Feststoff in den untersuchten Waldböden und ihren Auflagehorizonten durchgehend über der Bestimmungsgrenze. Dies legt zumindest den Schluss nahe, dass ein ubiquitärer atmosphärischer Eintrag von PFC stattfindet oder stattgefunden hat. Dafür sprechen auch die gegenüber Acker- und Grünlandböden etwas höheren PFC-Gehalte der untersuchten Waldböden, die, unter Berücksichtigung der Lagerungsdichte, auch auf einen höheren Stoffeintrag durch den Auskämmeffekt des Waldes zurückgeführt werden können.

5 Literatur

Delschen, T., Barkowski, D., Hachen, J., Jungmann, A., Leuchs, W., Pape, R., Raecke, F., Schroers, S. und Susset, B. (2007): Bodenbelastungen nach Aufbringung PFT-haltiger Abfälle in Nordrhein-Westfalen, Bodenschutz 3/07, S. 65-70.

D'eon, J. C. (2010): Exploring sources of human and environmental fluorochemical contamination. Thesis for the degree of Doctor of Philosophy. Department of Chemistry University of Toronto.

Dreyer, A., Matthias, V., Weinberg, I., Ebinghauset R. (2010): Wet deposition of poly- and perfluorinated compounds in Northern Germany. In: Environmental Pollution 158, 2010, 1221–1227.

DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (2011a): DIN 38414-14. 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). Normenausschuss Wasserwesen (NAW). Berlin.

DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (2011b): DIN 38407-42. Bestimmung von ausgewählten Perfluoroalkyl- und Polyfluoroalkyl-Verbindungen (PFASs) mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit Massenspektrometrie (HPLC-MS/MS) nach Festphasenextraktion (F42). Normenausschuss Wasserwesen (NAW). Berlin.

DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (2015): DIN 19529. Elution von Feststoffen - Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg. Normenausschuss Wasserwesen (NAW). Berlin.

Gellrich, V. (2014): Sorption und Verbreitung per- und polyfluorierter Chemikalien (PFC) in Wasser und Boden. Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.) an der Justus-Liebig-Universität Gießen.

LUBW (2008): 20 Jahre Bodendauerbeobachtung in Baden-Württemberg - von klassischen Bodenuntersuchungen zu medienübergreifenden Umweltbilanzen. LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, Bodenschutz Band 21, 78 S.; Karlsruhe.

LUBW (2015): Untersuchung des PFC-Eintrags in Böden durch Kompost - Zwischenbericht über die Probenahme- und Analysenkampagne 2015, LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe.

Held (2015): Boden- und Grundwasserkontaminationen mit PFC bei altlastverdächtigen Flächen und nach Löschmitteleinsätzen - Arbeitshilfe zur flächendeckenden Erfassung, standortbezogenen historischen Erkundung und zur Orientierenden Untersuchung (Projektstufe 1). LFP-Projekt-Nr. B 4.14.

Kwok, K. Y. et al. (2013): Transport of Perfluoroalkyl substances (PFC) from an arctic glacier to downstream locations: Implications for sources. In: Science of the Total Environment, 447, 2013, 46–55.

LfU Bayerisches Landesamt für Umwelt (Hrsg.) (2010): Bestimmung persistenten, bioakkumulierender Perfluoroalkylverbindungen in verschiedenen Umweltmatrices.

Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg (UM) (2015): Vorläufige GFS-Werte PFC für das Grundwasser und Sickerwasser aus schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten. Stuttgart.

Müßig, S. (2012): Mobilität von perfluorierten Tensiden im Boden. Masterarbeit zur Erlangung des akademischen Grades Master of Science (M.Sc.) im Studiengang Umweltplanung und Ingenieurökologie in Zusammenarbeit mit ARCADIS Deutschland GmbH

Reinhard, M. und Held, T. (2015): Modellstudie zur Untersuchung des Eintrags von PFC aus belasteten Böden in das Grundwasser im Raum Rastatt und Baden-Baden, Projekt: PFC-Belastungen im Raum Rastatt/Baden-Baden im Auftrag des Regierungspräsidiums Karlsruhe.

Strynar, M. J., Lindstrom A. B., Nakayama S.F., Egeghy P.P., Helfant, L.J.: (2011): Pilot scale application of a method for the analysis of perfluorinated compounds in surface soils. Chemosphere 86, 2012, 252–257.

von der Trenck, T. (2015): mündliche Mitteilung.

Zangl, S., Blepp, M., Marquardt, M., Moch, K., Wirth, O., Homburg, B., Temme, C. (2012): Nationale Umsetzung des Stockholmer Übereinkommens zu persistenten organischen Schadstoffen (POPs) – PBDE und PFOS in Erzeugnissen und im Recyclingkreislauf, Förderkennzeichen (UFOPLAN) 3710 63 415

6 Anhang

Tabelle 5: Informationen zu den Untersuchungsstandorten, k.A.= keine Angaben.

Proben ID LUBW	Standortnr.	Horizont	Probenart	Nutzung	Probenah- medatum	Tiefe von (Mittel)	Tiefe bis (Mittel)	Trockenrück- stand (Mittel)	W/F- Verhältnis	TOC Gew. % (Mittel)	TRD g/cm ³ (Mittel)	Skelettanteil Gew % (Mittel)	pH-Wert CaCl ₂ (Mittel)	Ø Nieder- schlag mm/a	m ü. NN	Bodentyp	Sand %	Schluff %	Ton %
4	48	Ap	Boden	Acker	18.05.2010	0,0	23,7	97,0	2	1,2	1,1	0,3	6,9	k.A.	339	Parabraunerde	4	71	25
8	135	Ap	Boden	Acker	22.07.2010	0,0	30,0	98,3	2	1,6	1,2	8,5	6,1	k.A.	215	Auengley Brauner Auenboden	35	45	20
9	200	Ap	Boden	Acker	22.07.2010	0,0	26,8	98,0	2	1,1	1,2	0,6	7,5	700	243	Parabraunerde	k.A.	k.A.	k.A.
10	5	Ap	Boden	Acker	06.04.2011	0,0	30,2	98,8	2	1,7	1,3	13,7	7,1	925	446	Braunerde Pararendzina	28	41	31
14	93	SAP	Boden	Acker	06.05.2011	0,0	28,3	98,6	2	1,0	1,4	0,1	6,8	725	324	Parabraunerde Pseudogley	3	77	20
16	141	Ap	Boden	Acker	24.03.2011	0,0	39,8	98,5	2	1,0	1,4	2,1	7,6	600	96	Auenlehm	47	34	19
3	31	Ah1/Ah2	Boden	Grünland	18.08.2010	0,0	21,0	95,8	2	2,2	1,1	1,8	5,5	k.A.	712	Braunerde Terra Fusca	15	53	33
5	71	Ah/Aeh	Boden	Grünland	05.10.2010	0,0	15,2	96,8	2	3,4	0,8	9,5	4,1	k.A.	461	Pseudogley	52	32	15
6	99	Ah	Boden	Grünland	21.06.2010	0,0	18,6	95,6	2	4,6	0,7	13,8	7,3	k.A.	319	Terra fusca Rendzina	k.A.	k.A.	k.A.
7	127	Ah	Boden	Grünland	06.07.2010	0,0	11,6	95,2	2	12,3	0,6	34,3	4,5	2000	1212	Braunerde	58	27	15
11	23	Ah	Boden	Grünland	22.11.2011	0,0	15,8	97,7	2	3,5	0,9	0,1	4,7	950	877	Braunerde Terra fusca	8	65	28
17	9	Ah	Boden	Grünland	08.12.2011	0,0	11,8	98,5	2	2,6	1,0	6,9	5,7	800	675	Parabraunerde	36	48	16
21	101	Ah	Boden	Wald	11.10.2007	0,0	9,1	98,1	2	k.A.	0,9	12,8	3,3	775	416	Braunerde	21	61	17
22	126	Ah	Boden	Wald	15.10.2008	0,0	11,3	95,4	2	8,7	0,5	32,5	3,5	2000	1190	Braunerde	54	24	23
23	44	Ah	Boden	Wald	11.08.2011	0,0	9,7	97,9	2	6,3	0,6	0,4	3,4	700	572	Terra fusca Parabraunerde	6	77	17
24	87	Ah	Boden	Wald	11.05.2011	0,0	9,4	98,8	2	3,3	0,9	0,0	3,7	725	240	Parabraunerde	4	88	12
25	117	Ahe	Boden	Wald	03.11.2011	0,0	13,5	94,2	2	21,5	0,3	34,4	34,4	1350	643	Podsol Braunerde	64	23	14
26	50	Ahe	Boden	Wald	19.06.2012	0,0	5,5	97,0	2	7,9	0,7	17,7	3,4	875	504	Braunerde	70	18	12
27	112	Ah	Boden	Wald	22.10.2013	0,0	6,7	97,3	2	7,1	0,6	9,5	4,0	1050	637	Braunerde	50	34	16
28	18	Ah	Boden	Wald	25.11.2013	0,0	10,9	96,2	2	10,5	0,5	3,0	3,1	825	680	Pseudogley	20	56	23
1	101	Of/Oh	Auflage	Wald	11.10.2007	3,3	0,0	92,3	4	k.A.	0,1	-	-	775	416	-	-	-	-
2	126	Of/Oh	Auflage	Wald	15.10.2008	1,9	0,0	92,4	4	37,7	0,1	-	-	2000	1190	-	-	-	-
12	44	Of/Oh	Auflage	Wald	10.08.2011	3,3	0,0	91,3	8	45,3	0,1	0,2	-	700	572	-	-	-	-
13	87	Of/Oh	Auflage	Wald	12.05.2011	2,1	0,0	95,0	4	31,0	0,1	0,0	-	725	240	-	-	-	-
15	117	Of/Oh	Auflage	Wald	03.11.2011	6,3	0,0	89,4	8	50,7	0,1	-	-	1350	643	-	-	-	-
18	50	Of/Oh	Auflage	Wald	19.06.2012	3,7	0,0	91,0	4	32,8	0,1	4,1	-	875	504	-	-	-	-
19	112	Of/Oh	Auflage	Wald	22.10.2013	3,4	0,0	93,7	4	24,3	0,1	-	-	1050	637	-	-	-	-
20	18	Of/Oh	Auflage	Wald	14.11.2013	6,0	0,0	90,5	8	46,1	0,1	-	-	825	680	-	-	-	-

Fortsetzung Tabelle 5

Proben ID LUBW	Proben Nr. TZW Feststoff	Proben Nr. TZW Eluat	Standort	Standortnr.	Horizont	Probenart	Nutzung	Düngung	Hinweise
4	2015016111	2015016139	Tachenhausen	48	Ap	Boden	Acker	1986-2012: mineralisch, 2003: organisch; Jauche Schwein	
8	2015016115	2015016143	Domäne Steckenhof 1	135	Ap	Boden	Acker	1986-2013: mineralisch	
9	2015016116	2015016144	SchlossNeuhaus	200	Ap	Boden	Acker	1996-2012: mineralisch, 2010: organisch; Gülle	
10	2015016117	2015016145	Domäne Rahlenhof 2	5	Ap	Boden	Acker	1995-2014: organisch; Mist, Gülle, Jauche Rind	
14	2015016121	2015016149	Domäne Neuhof	93	SAP	Boden	Acker	1999-2013: mineralisch, 2006/2007/2012: organisch; Geflügelmist	
16	2015016123	2015016151	Insultheimer Hof	141	Ap	Boden	Acker	1994-2001: mineralisch und organisch (Jauche), ab 2002 nur mineralisch	
3	2015016110	2015016138	Domäne Lindenhof 8	31	Ah1/Ah2	Boden	Grünland	1986-2013: mineralisch, 2006/2011/2012: organisch; Gülle Rind/Schwein/Geflügel	
5	2015016112	2015016140	Viehweide	71	Ah/Aeh	Boden	Grünland	seit 1939 keine Düngung	
6	2015016113	2015016141	Neuhaus	99	Ah	Boden	Grünland	seit 2001 keine Düngung, ggf. auch vor 2001 nicht (Wechsel des Bewirtschafters)	
7	2015016114	2015016142	Schauinsland 2	127	Ah	Boden	Grünland	2007-2014: organisch; Rindergülle	
11	2015016118	2015016146	Irdorfer Hardt	23	Ah	Boden	Grünland	1986-2013: keine Düngung	
17	2015016124	2015016152	Domäne Aulendorf 1	9	Ah	Boden	Grünland	2000-2010: keine Düngung, 2011-2013: organisch; Pferdemist	
21	2015016128	2015016156	Buchen	101	Ah	Boden	Wald	Kalkung 1991: Dolomit + 3% P ₂ O ₅	
22	2015016129	2015016157	Schauinsland 1	126	Ah	Boden	Wald	Kalkung: keine	
23	2015016130	2015016158	Langenau	44	Ah	Boden	Wald	Kalkung 2012: Dolomit + Holzasche (Beprobung bereits 2011)	
24	2015016131	2015016159	Eppingen	87	Ah	Boden	Wald	Kalkung: keine	
25	2015016132	2015016160	Wolfach 2	117	Ahe	Boden	Wald	Kalkung: keine	
26	2015016133	2015016161	Bopfingen	50	Ahe	Boden	Wald	Kalkung: keine	
27	2015016134	2015016162	Bad Herrenalb	112	Ah	Boden	Wald	Kalkung 2013: Dolomit + Holzasche auf benachbarten Flächen (BDF ausgespart, Verwehungen aber möglich)	
28	2015016135	2015016163	Ochsenhausen 2	18	Ah	Boden	Wald	Kalkung: keine	
1	2015016108	2015016136	Buchen	101	Of/Oh	Auflage	Wald		1:2 verdünnt
2	2015016109	2015016137	Schauinsland 1	126	Of/Oh	Auflage	Wald		
12	2015016119	2015016147	Langenau	44	Of/Oh	Auflage	Wald		
13	2015016120	2015016148	Eppingen	87	Of/Oh	Auflage	Wald		1:2 verdünnt
15	2015016122	2015016150	Wolfach 2	117	Of/Oh	Auflage	Wald		1:2 verdünnt
18	2015016125	2015016153	Bopfingen	50	Of/Oh	Auflage	Wald		1:2 verdünnt
19	2015016126	2015016154	Bad Herrenalb	112	Of/Oh	Auflage	Wald		1:2 verdünnt
20	2015016127	2015016155	Ochsenhausen 2	18	Of/Oh	Auflage	Wald		

Aufbereitung und Analyse der Proben³

Extraktion der Bodenproben

Die Extraktion der luftgetrockneten und homogenisierten Bodenproben erfolgte in enger Anlehnung an das in DIN 38414-14 beschriebene Verfahren [DIN 2011a]. 0,5 g des trockenen Bodens wurden mit 5 ml Methanol, welches 16 isopenmarkierte interne Standards enthielt, über 20 Minuten im Ultraschallbad (Bandelin Sonorex RK 255 H der Firma Schalltech GmbH, Mörfelden-Walldorf) extrahiert. Anschließend wurde der Überstand mit einer Pipette abgetrennt. Der feste Rückstand wurde ein zweites Mal mit 5 ml Methanol und den internen Standards versetzt und im Ultraschallbad extrahiert. Die beiden Überstände wurden nach der Extraktion vereinigt. Von dem Extrakt wurden 2 ml entnommen und zu 50 ml Trinkwasser, welches zuvor auf pH 5 eingestellt worden war, gegeben.

Herstellung von wässrigen Eluaten

Die Herstellung wässriger Eluate aus den Bodenproben erfolgte nach dem Schüttelverfahren in Anlehnung an die in DIN 19529 beschriebene Vorgehensweise [DIN 2015]. Die DIN 19529 beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung der Eluierbarkeit von anorganischen und organischen Stoffen aus Feststoffen bei einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 L pro kg. 75 g wurden in Kunststoffgefäßen mit selbstdichtendem Schraubverschluss mit demineralisiertem Wasser im Verhältnis 2:1 bzw. bei organischen Auflagen im Verhältnis 4:1 und 8:1 versetzt. Anschließend wurden die Proben für 24 Stunden bei 5 bis 10 Umdrehungen pro Minute langsam in einem Überkopfschüttler RA 20 der Firma Gerhardt geschüttelt. Nach 24 Stunden wurde der Überstand in einen Zentrifugenbecher dekantiert und für 30 Minuten bei 8000 g in einer Laborzentrifuge (8 KS, Firma Sigma) zentrifugiert. Nach der Zentrifugation wurde der wässrige Überstand in Braunglasflaschen abgefüllt. 50 ml Eluat (pH 5) wurden in Anlehnung an DIN 38407-42 auf PFC analysiert.

Bestimmung der PFC mittels HPLC/MS-MS

Anreicherungsverfahren:

Die Bestimmung der 20 PFC erfolgte weitestgehend gemäß den Vorgaben in DIN 38407-42 (DEV F 42) [DIN 2011b]. Die Wasserprobe (wässriges Eluat bzw. Trinkwasser mit methanolischen Bodenextrakt) wurde an einem schwach basischen Anionenaustauscher Strata-X-AW (200 mg, Firma Phenomenex, Aschaffenburg) angereichert. Die Festphase wurde im Stickstoffstrom für 30 Minuten getrocknet und anschließend mit 2 x 2 ml Methanol und 3 x 2 ml 0,1 % ammoniakalischer Methanollösung eluiert. Das Eluat wurde im Stickstoffstrom bis zur Trocknung eingengt. Der Trockenrückstand wurde mit 150 µL Methanol/Wasser (V 1/1) aufgenommen.

³ Die Beschreibung der Probenaufarbeitung und Analyse basiert auf dem Bericht „Untersuchung des PFC-Eintrags in Böden durch Kompost“ [LUBW, 2015].

Analytik:

Die Analyse erfolgte mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Elektrospray-Tandem-Massenspektrometrie (HPLC-ESI-MS/MS). Hierfür wurden ein HPLC-System 1200 der Firma Agilent Technologies (Waldbronn) und ein API 4000 Tandem-Massenspektrometer der Firma AB Sciex (Darmstadt) eingesetzt. Anreicherungsbedingungen, HPLC-MS-MS-Parameter und substanzspezifische Detektionsbedingungen sind in Tabelle 6 bis 8 zusammengefasst. Bei Anwendung des beschriebenen analytischen Verfahrens auf Bodenproben liegt die Bestimmungsgrenze für alle untersuchten Einzelsubstanzen bei 1 µg/kg. Die Bestimmungsgrenze der Eluatuntersuchungen beträgt 0,001 µg/l.

Tabelle 6: Anreicherungsbedingungen.

Wasservolumen	50 ml Trinkwasser + 2 ml methanolischer Bodenextrakt bzw. 50 ml wässriges Feststoffeluat
pH-Wert	5
Interne Standards	Mischung verschiedener ¹³ C-markierter perfluorierter Verbindungen (jeweils 0,1 µg/l)
Festphasenmaterial	200 mg Strata X-AW (Phenomenex)
Elutionsmittel	Methanol, Methanol + 0,1 % Ammoniak
Elutionsvolumen	2 x 2 ml, 3 x 2 ml
Endvolumen	0,15 ml

Tabelle 7: HPLC/MS-MS-Parameter.

HPLC-System	HPLC 1200 (Agilent Technologies)		
MS-MS-System	API 4000 (AB Sciex)		
Interface	Elektrospray (ESI)		
Injektionsvolumen	5 µl		
Trennsäule	Gemini C18, 250 mm x 2 mm, 5 µm (Phenomenex)		
Eluenten	A: HPLC-Wasser + 10 mM Ammoniumacetat B: Methanol + 10 mM Ammoniumacetat		
Eluentenprogramm	0 min:	55 % A	45 % B
	24 min:	3 % A	97 % B
	31 min:	3 % A	97 % B
	32 min:	55 % A	45 % B
Fluss	0,2 ml/min		
Ionisierungsmodus	negativ		
Ionisierungsspannung	-4500 V		

Tabelle 8: Masse/Ladungs-Verhältnis m/z der Precursor- und Produkt-Ionen.

Verbindung	Precursor-Ion	Produkt-Ion I	Produkt-Ion II
Perfluorbutanoat	213,1	168,8	-
Perfluorpentanoat	262,9	218,8	196,8
Perfluorhexanoat	312,9	268,8	119,0
Perfluorheptanoat	362,9	318,7	168,9
Perfluoroctanoat	412,9	368,8	168,9
Perfluornonanoat	463,0	418,9	218,9
Perfluordecanoat	513,0	469,0	218,9
Perfluorundecanoat	563,0	518,8	268,8
Perfluordodecanoat	613,0	568,9	168,8
Perfluorbutansulfonat	298,9	98,9	79,9
Perfluorpentansulfonat	349,1	99,0	79,7
Perfluorhexansulfonat	399,0	98,8	79,9
Perfluorheptansulfonat	449,2	99,2	79,8
Perfluoroctansulfonat	499,0	98,9	79,9
Perfluordecansulfonat	599,0	98,7	80,0
Perfluoroctansulfonsäureamid	498,0	77,8	63,7
7H-Dodecafluorheptanoat	345,0	280,7	39,1
2H,2H-Perfluordecanoat	477,0	392,7	62,8
2H,2H,3H,3H-Perfluorundecanoat	491,0	386,9	366,9
1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonat	427,0	406,8	80,8

Vergleich der Probenvorbereitung zur Feststoffanalyse und für wässrige Eluate

Beispiel für PFOA

Annahmen: Feststoffgehalt Boden: $0,5 \mu\text{g}/\text{kg}$ ($<$ Bestimmungsgrenze BG)

PFOA wird sowohl mit Methanol als auch mit Wasser vollständig extrahiert

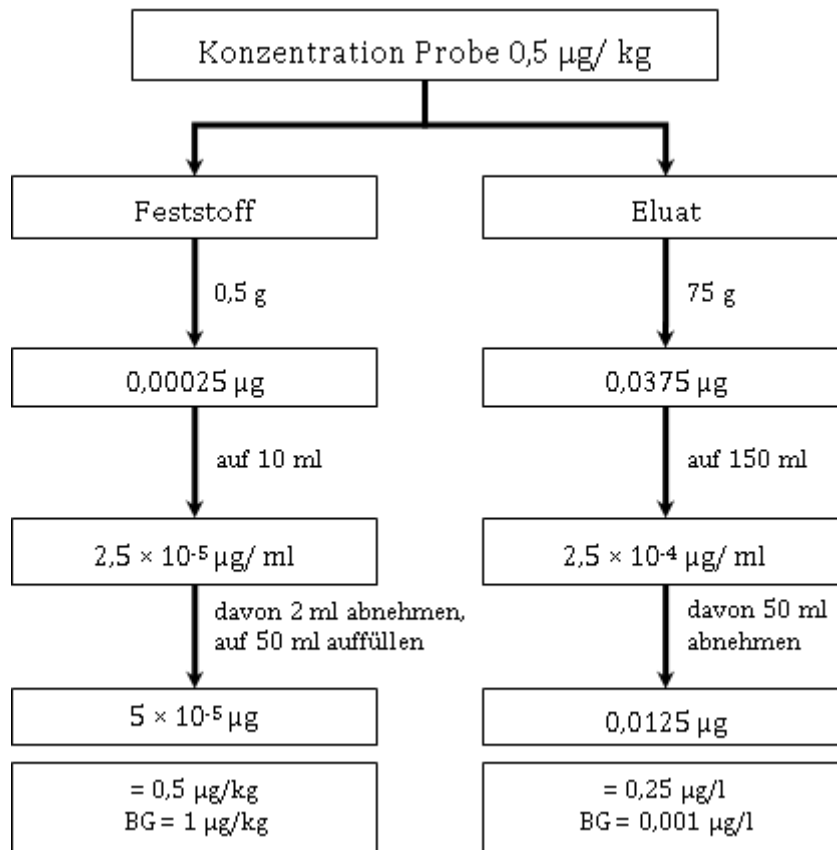


Abbildung 9: Probenvorbereitung zur Feststoffanalyse und für wässrige Eluate sowie Vergleich der analytischen Bestimmungsgrenzen.

Verteilung der Carbonsäuren im Eluat in Abhängigkeit vom TOC-Gehalt

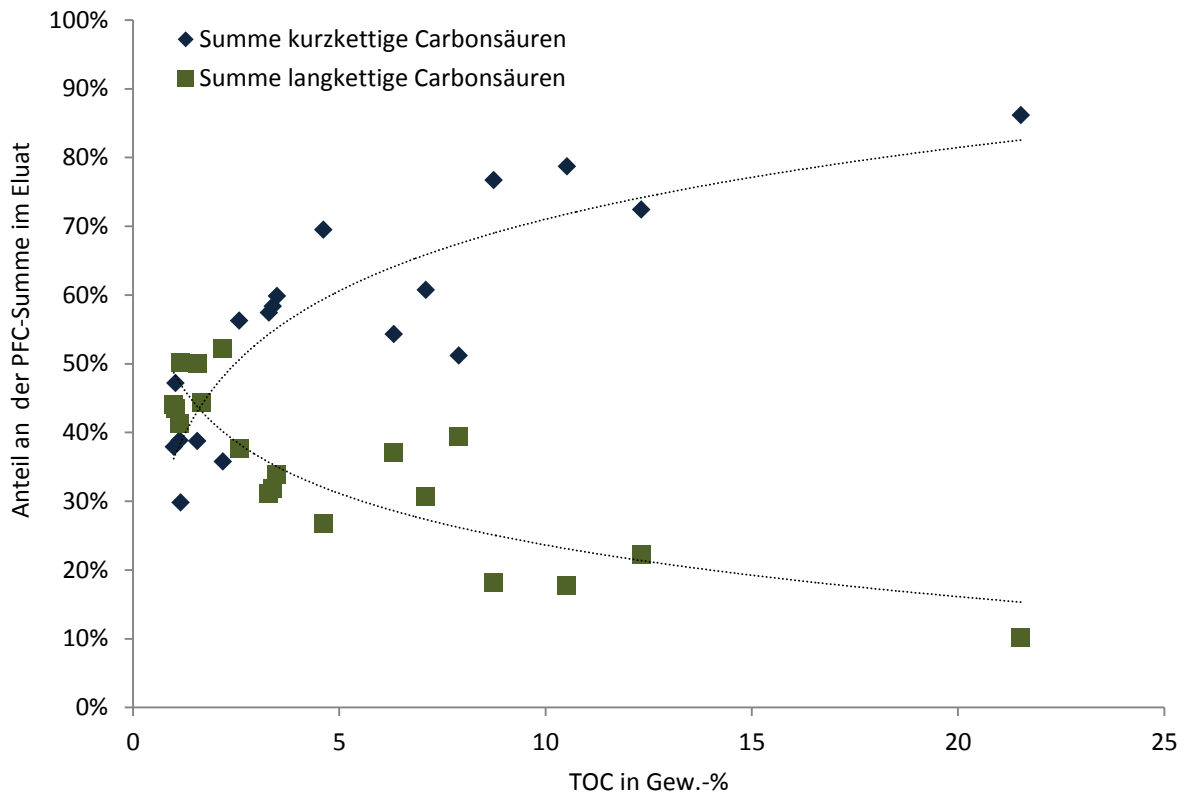


Abbildung 10: Verteilung der Carbonsäuren im Eluat in Abhängigkeit vom TOC-Gehalt, Oberböden

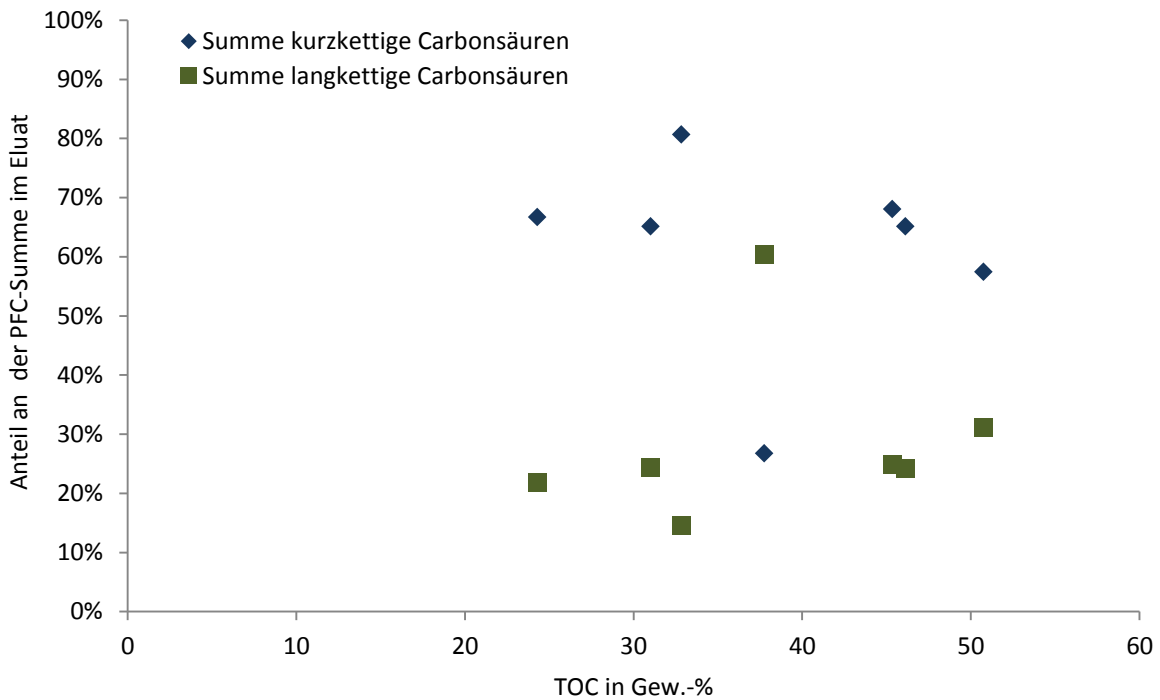


Abbildung 11: Verteilung der Carbonsäuren im Eluat in Abhängigkeit vom TOC-Gehalt, Waldauflage

Abschätzung einer depositionsbedingten Bodenkonzentration

Tabelle 9: Abschätzung einer depositionsbedingten Bodenkonzentration

Standort	Standortnr.	Nutzung	HM (cm)	TRD (t/m ³)	Masse (t/ha)	PFOS				PFOA			
						ng/m ² *d	g/ha in 60 Jahren	µg/kg abgeschätzt	µg/kg gemessen	ng/m ² *d	g/ha in 60 Jahren	µg/kg abgeschätzt	µg/kg gemessen
Tachenhausen	48	Acker	23,7	1,1	2683	7,5	1,6	0,6	< 1	3,1	0,7	0,3	< 1
Steckenhof	135	Acker	30,0	1,2	3600	7,5	1,6	0,5	< 1	3,1	0,7	0,2	< 1
Schloss Neuhaus	200	Acker	26,8	1,2	3338	7,5	1,6	0,5	< 1	3,1	0,7	0,2	< 1
Rahlenhof	5	Acker	30,2	1,3	3779	7,5	1,6	0,4	< 1	3,1	0,7	0,2	< 1
Neuhof	93	Acker	28,3	1,4	3964	7,5	1,6	0,4	< 1	3,1	0,7	0,2	< 1
Insultheimerhof	141	Acker	39,8	1,4	5686	7,5	1,6	0,3	< 1	3,1	0,7	0,1	< 1
Lindenhof	31	Grünland	21,0	1,1	2338	7,5	1,6	0,7	< 1	3,1	0,7	0,3	< 1
Viehweide	71	Grünland	15,2	0,8	1140	7,5	1,6	1,4	< 1	3,1	0,7	0,6	< 1
Neuhaus	99	Grünland	18,6	0,7	1334	7,5	1,6	1,2	< 1	3,1	0,7	0,5	< 1
Schauinsland	127	Grünland	11,6	0,6	661	7,5	1,6	2,5	1	3,1	0,7	1,0	< 1
Irndorfer Hardt	23	Grünland	15,8	0,9	1392	7,5	1,6	1,2	< 1	3,1	0,7	0,5	< 1
Aulendorf	9	Grünland	11,8	1,0	1175	7,5	1,6	1,4	< 1	3,1	0,7	0,6	< 1
Buchen	101	Wald	9,1	0,9	839	22,5	4,9	5,9	2	9,3	2,0	2,4	< 1
Schauinsland	126	Wald	11,3	0,5	588	22,5	4,9	8,4	2	9,3	2,0	3,5	1
Langenau	44	Wald	9,7	0,6	567	22,5	4,9	8,7	4	9,3	2,0	3,6	1
Eppingen	87	Wald	9,4	0,9	812	22,5	4,9	6,1	2	9,3	2,0	2,5	< 1
Wolfach	117	Wald	13,5	0,3	394	22,5	4,9	12,5	4	9,3	2,0	5,2	2
Bopfingen	50	Wald	5,5	0,7	376	22,5	4,9	13,1	4	9,3	2,0	5,4	< 1
Bad Herrenalb	112	Wald	6,7	0,6	381	22,5	4,9	12,9	2	9,3	2,0	5,4	< 1
Ochsenhausen	18	Wald	10,9	0,5	537	22,5	4,9	9,2	3	9,3	2,0	3,8	2

