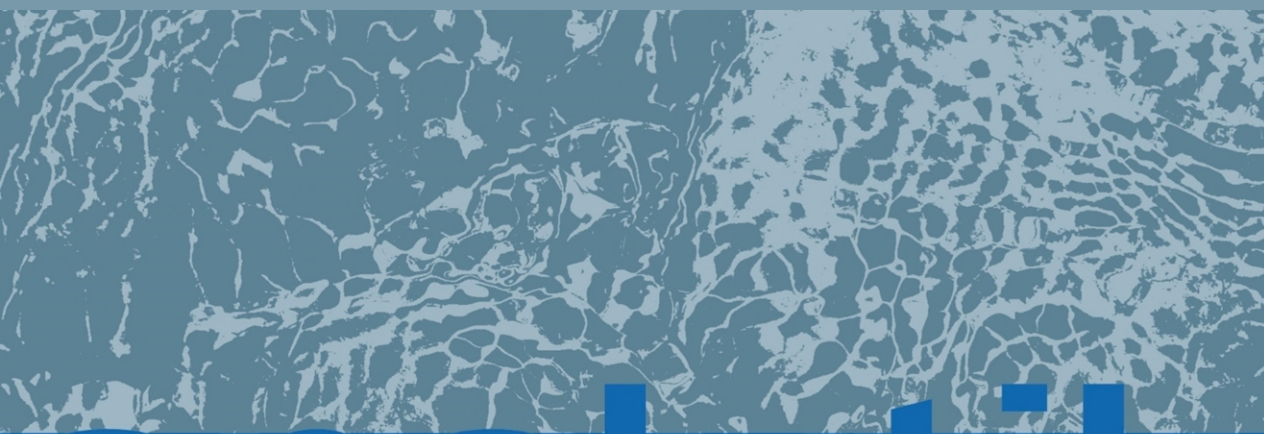




Abschlussbericht

**Untersuchungen zum
Transportverhalten von PFAS aus
Papierschlämmen in Großlysimetern**

Projekt: PFAS Precursor II



analytik



Abschlussbericht

Untersuchungen zum Transportverhalten von PFAS aus Papierschlämmen in Großlysimetern

Projekt: PFAS Precursor II



Impressum

Untersuchungen zum Transportverhalten von PFAS aus Papierschlämmen in Großlysimetern

Herausgeber:

Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)
Bürgermeister-Ulrich-Straße 160
86179 Augsburg
Tel.: 0821 9071-0
E-Mail: poststelle@lfu.bayern.de
Internet: www.lfu.bayern.de/

Konzept/Text:

LfU, Ann-Sophie Heldele, Dr. Michael Gierig
LUBW Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg
Regierungspräsidium Karlsruhe
Landratsamt Rastatt PFAS Geschäftsstelle
Stadt Baden-Baden, Fachgebiet Umwelt- und Arbeitsschutz
TZW DVGW-Technologiezentrum Wasser, Dr. Frank Sacher

Redaktion:

LfU, Ann-Sophie Heldele, Dr. Michael Gierig

Bildnachweis:

LfU

Stand:

Oktober 2023

Diese Publikation wird kostenlos im Rahmen der Öffentlichkeitsarbeit der Bayerischen Staatsregierung herausgegeben. Jede entgeltliche Weitergabe ist untersagt. Sie darf weder von den Parteien noch von Wahlwerbenden oder Wahlhelfern im Zeitraum von fünf Monaten vor einer Wahl zum Zweck der Wahlwerbung verwendet werden. Dies gilt für Landtags-, Bundestags-, Kommunal- und Europawahlen. Missbräuchlich ist während dieser Zeit insbesondere die Verteilung auf Wahlveranstaltungen, an Informationsständen der Parteien sowie das Einlegen, Aufdrucken und Aufkleben parteipolitischer Informationen oder Werbemittel. Untersagt ist gleichfalls die Weitergabe an Dritte zum Zweck der Wahlwerbung. Auch ohne zeitlichen Bezug zu einer bevorstehenden Wahl darf die Publikation nicht in einer Weise verwendet werden, die als Parteinahme der Staatsregierung zugunsten einzelner politischer Gruppen verstanden werden könnte. Den Parteien ist es gestattet, die Publikation zur Unterrichtung ihrer eigenen Mitglieder zu verwenden.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Alle Rechte sind vorbehalten. Die publizistische Verwertung der Veröffentlichung – auch von Teilen – wird jedoch ausdrücklich begrüßt. Bitte nehmen Sie Kontakt mit dem Herausgeber auf, der Sie – wenn möglich – mit digitalen Daten der Inhalte und bei der Beschaffung der Wiedergaberechte unterstützt.

Diese Publikation wurde mit großer Sorgfalt zusammengestellt. Eine Gewähr für die Richtigkeit und Vollständigkeit kann dennoch nicht übernommen werden. Für die Inhalte fremder Internetangebote sind wir nicht verantwortlich.



BAYERN | DIREKT ist Ihr direkter Draht zur Bayerischen Staatsregierung. Unter Tel. 089 12 22 20 oder per E-Mail unter direkt@bayern.de erhalten Sie Informationsmaterial und Broschüren, Auskunft zu aktuellen Themen und Internetquellen sowie Hinweise zu Behörden, zuständigen Stellen und Ansprechpartnern bei der Bayerischen Staatsregierung.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	8
1 Einleitung	9
2 Material und Methoden	11
2.1 Versuchsplanung	11
2.2 Lysimeterentnahme	11
2.3 Bodenbeschreibung	13
2.4 Lysimeterbetrieb	20
2.5 Tracer	20
2.6 Bepflanzung	20
2.7 Laborarbeiten	21
3 Ergebnisse	23
3.1 Feststoffbestimmung	23
3.2 Elutionen	27
3.3 KBr-Tracer	31
3.4 PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser	34
3.5 Precursor im Sickerwasser	43
3.6 PFAS Bilanz	45
3.7 PFAS Konzentration im Getreide	47
4 Schlussfolgerung	51

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Vorgang Lysimeterentnahme: Bild 1 Aufbau Lysimeterentnahmevorrichtung, Bild 2 Einfräsen des Lysimeterzylinders in den Boden, Bild 3 Verschließen des Zylinders zur Entnahme, Bild 4 Drehen des Zylinders, Bild 5 Einbau des Quarzsandfilters in die Lysimeterunterseite	12
Abb. 2:	Bodenprofil Standort Steinbach	13
Abb. 3:	Bodenprofil Steinbach 1 (Lysimeter Stein1)	15
Abb. 4:	Bodenprofil Steinbach 2 (Stein2)	16
Abb. 5:	Bodenprofil Standort Hügelsheim	17
Abb. 6:	Bodenprofil Standort Hügelsheim	19
Abb. 7:	Drahtgestellabdeckung der Lysimeter zum Schutz der Bepflanzung	21
Abb. 8:	PFAS-Konzentrationen gemessen im Feststoff der einzelnen Horizonte der beiden Lysimeter am Standort Steinbach (Stein 1 und Stein 2)	24
Abb. 9:	PFAS-Konzentrationen gemessen im Feststoff der einzelnen Horizonte der beiden Lysimeter am Standort Hügelsheim (Hüg 3 und Hüg 4)	25
Abb. 10:	Der EOF im Vergleich zu dem aus den gemessenen PFAS-Verbindungen berechneten Fluorgehalt des Oberbodens der Lysimeter Stein 1, Stein 2, Hüg 3 und Hüg 4	26
Abb. 11:	Ergebnisse der PFAS-Analytik im Eluat der einzelnen Horizonte für die beiden Steinbach Lysimeter Stein 1 und Stein 2	27
Abb. 12:	Ergebnisse der PFAS-Analytik im Eluat der einzelnen Horizonte für die beiden Hügelsheim Lysimeter Hüg 3 und Hüg 4	28
Abb. 13:	Vergleich der AOF-Konzentration und der berechneten organischen Fluor-Konzentration im Eluat der einzelnen Horizonte für die Steinbach Lysimeter Stein 1 und Stein 2	29
Abb. 14:	Vergleich der AOF-Konzentration und der berechneten organischen Fluor-Konzentration im Eluat der einzelnen Horizonte für die Hügelsheim Lysimeter Hüg 3 und Stein 4	30
Abb. 15:	Prozentualer Anteil an Bromid der mit dem Sickerwasser ausgetragen wurde und kumulierte Menge an Sickerwasser (SiWa) für alle 4 Lysimeter	32
Abb. 16:	Bromid Konzentration im Sickerwasser im Verhältnis zu der kumulierten Sickerwassermenge für alle 4 Lysimeter	33
Abb. 17:	PFAS-Konzentration im Sickerwasser des Lysimeters Stein 1 in $\mu\text{g/l}$, inklusive Menge an Niederschlag und Sickerwasser in mm	34
Abb. 18:	Zusammensetzung der PFAS-Konzentration im Sickerwasser des Lysimeters Stein 1	35
Abb. 19:	PFAS-Konzentration im Sickerwasser des Lysimeters Stein 2 in $\mu\text{g/l}$, inklusive Menge an Niederschlag und Sickerwasser in mm	36
Abb. 20:	Zusammensetzung der PFAS-Konzentration im Sickerwasser des Lysimeters Stein 2	37
Abb. 21:	PFAS-Konzentration im Sickerwasser des Lysimeters Hüg 3 in $\mu\text{g/l}$, inklusive Menge an Niederschlag und Sickerwasser in mm	38
Abb. 22:	Zusammensetzung der PFAS-Konzentration im Sickerwasser des Lysimeters Hüg 3	39
Abb. 23:	Konzentrationsverlauf für PFNA im Sickerwasser des Lysimeters Hüg 3	40

Abb. 24:	PFAS-Konzentration im Sickerwasser des Lysimeters Hüg 4 in µg/l, inklusive Menge an Niederschlag und Sickerwasser in mm	41
Abb. 25:	Zusammensetzung der PFAS-Konzentration im Sickerwasser des Lysimeters Hüg 4	42
Abb. 26:	Anteil unbekannter Fluorverbindungen im Sickerwasser der vier Lysimeter	43
Abb. 27:	PFAS Konzentrationen vor und nach TOP-Assay im Sickerwasser der vier Lysimeter	44
Abb. 28:	Vergleich zwischen dem Gehalt an mobileren PFAS Verbindungen im Eluat und der Fracht der mobileren Verbindungen im Sickerwasser über den Versuchszeitraum	46
Abb. 29:	Vergleich zwischen dem Gehalt an langkettigen PFAS Verbindungen im Feststoff und der Fracht der langkettigen Verbindungen über den Versuchszeitraum	47

Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Vorläufige Beurteilungswerte (BUW) für Lebensmittel für PFC bzw. PFAS des Ministerium für Ernährung, Ländlichen Raum und Verbraucherschutz Baden-Württemberg (MLR) (Regierungspräsidium Karlsruhe 2022)	47
Tab. 2:	PFAS-Konzentrationen im Korn der Gerste (2020)	48
Tab. 3:	PFAS-Konzentration im Korn des Winterweizens (2021)	49
Tab. 4:	PFAS-Konzentrationen im Stroh der Gerste (2020)	49
Tab. 5:	PFAS-Konzentrationen im Stroh des Winterweizens (2021)	50
Tab. 6:	GFS-Werte und GOW für PFAS im Grundwasser (BMUV 2022)	51

PFAS-Übersichtstabelle

Substanz	Abkürzung	CAS
Perfluorpropansäure	PFPrA	422-64-0
Perfluorbutansäure	PFBA	375-22-4
Perfluorpentansäure	PFPeA	2706-90-3
Perfluorhexansäure	PFHxA	307-24-4
Perfluorheptansäure	PFHpA	375-85-9
Perfluoroctansäure	PFOA	335-67-1
Perfluornonansäure	PFNA	375-95-1
Perfluordecansäure	PFDA	335-76-2
Perfluorundecansäure	PFUnA	2058-94-8
Perfluordodecansäure	PFDoA	307-55-1
Perfluorbutansulfonsäure	PFBS	375-73-5
Perfluorpentansulfonsäure	PFPeS	2706-91-4
Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS	355-46-4
Perfluorheptansulfonsäure	PFHpS	375-92-8
Perfluoroctansulfonsäure	PFOS	1763-23-1
Perfluordecansulfonsäure	PFDS	335-77-3
Perfluordodecansulfonsäure	PFDoS	79780-39-5
7H-Dodecafluorheptansäure	HPFHpA	1546-95-8
1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonsäure	H4PFOS (6:2 FTS)	27619-97-2
2H,2H-Perfluordecansäure	H2PFDA	27854-31-5
2H,2H,3H,3H-Perfluorundecansäure	H4PFUnA	34598-33-9
Perfluoroctansulfonsäureamid	PFOSA	754-91-6
N-Ethyl-perfluorooctanesulfonamid	EtFOSA	4151-50-2
N-Ethylperfluor-1-octansulfonamidoessigsäure	EtFOSAA	2991-50-6
Perfluorooctansulfonamidoessigsäure	FOSAA	2806-24-8
6:2 Fluortelomerphosphatdiester	6:2 diPAP	57677-95-9
8:2 Fluortelomerphosphatdiester	8:2 diPAP	678-41-1
Perfluoroktansulfonamidoethanol-basierte Phosphatester	diSAmPAP	2965-52-8
2H,2H,3H,3H-Perfluoroctansäure	5:3 FTA	914637-49-3
2H,2H,3H,3H-Perfluordecansäure	7:3 FTA	812-70-4
polyFT, Capstone B	6:2 FTAB	34455-29-3
2,3,3,3-Tetrafluoro-2-(heptafluoropropoxy)propansäure	HFPO-DA	13252-13-6

Vorwort

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) werden heutzutage in vielfältigen Anwendungen eingesetzt, sowohl im industriellen Bereich wie z.B. bei Galvaniken oder Feuerlöschschäumen, aber auch in konsumentennahen Produkten wie Lebensmittelverpackungen oder Textilien. Aufgrund dieser zahlreichen Einsatzbereiche sind die in der Umwelt kaum abbaubaren PFAS mittlerweile nahezu ubiquitär nachweisbar. Neben Punktquellen, wie z.B. Schadensbereiche aus dem Einsatz von Feuerlöschschäumen, gibt es in Baden-Württemberg durch die Ausbringung von PFAS-haltigen Papierschlämmen und in Bayern durch einen fluorpolymer-produzierenden Betrieb auch großflächige Schadensfälle. Vor allem bei der Ausbringung von Papierschlämmen wurden sog. PFAS-Precursor in die Umwelt ausgebracht, die als Einzelstoffe nicht routinemäßig untersucht werden, aber zu letztendlich persistenten Endstufen abgebaut werden. Zum Verhalten dieser Precursor in der Umwelt und insbesondere im Boden bestehen derzeit noch Wissensdefizite.

Da die Precursor wegen des Verbots einer Reihe von PFAS zunehmend eingesetzt werden, besteht ein großes Interesse, die Kenntnisdefizite beim Umweltverhalten durch entsprechende Untersuchungsprogramme zu verringern. Anlässlich des Schadensfalles in Rastatt / Baden-Württemberg wurde daher im Rahmen einer Kooperation des Regierungspräsidiums Karlsruhe (gemeinsam mit der Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg, LUBW) und dem Bayerischen Landesamt für Umwelt LfU die vorliegende Studie durchgeführt. An ausgewählten Standorten wurden ungestörte Bodensäulen entnommen und in der Lysimeteranlage des LfU die Sickerwasserflüsse analysiert. Die erforderliche PFAS-Analytik wurde durch das Regierungspräsidium Karlsruhe organisiert und finanziert.

An dieser Stelle gilt unser besonderer Dank allen Mitwirkenden für die stets sehr konstruktive Zusammenarbeit. Die Ergebnisse sind ein wertvoller Baustein für das Verständnis des Umweltverhaltens der PFAS-Precursor und für sich daraus ableitende Minimierungsstrategien.

Zusammenfassung

Im Raum Rastatt / Baden-Baden liegt – bedingt durch die Aufbringung von Komposten mit PFAS-haltigen Papierschlämmen als Bodenverbesserer – eine großräumige PFAS-Kontamination vor. Bei den nachgewiesenen PFAS handelt es sich im großen Umfang um Vorläuferverbindungen (Precursor), die unter Umweltbedingungen zu persistenten Endprodukten abgebaut werden.

Um Informationen zum Transport- und Mobilisierungsverhalten der PFAS-Vorläuferverbindungen im Sickerwasser unter natürlichen Witterungsverhältnissen zu erhalten, werden seit August 2019 Großlysimeterversuche durchgeführt. Dazu wurden vier Großlysimeter im Raum Rastatt/Baden Baden von zwei verschiedenen repräsentativ ausgewählten Ackerflächen bei Hügelsheim und Steinbach entnommen, die eine geeignete Bodenstruktur (geringer Skelettanteil und gute Durchlässigkeit) und eine hohe PFAS-Belastung aufwiesen.

Die Ergebnisse der PFAS-Feststoffbestimmung für die beiden Lysimeter des Standorts Hügelsheim unterscheiden sich sowohl in der Höhe der PFAS-Konzentrationen, als auch in der PFAS-Zusammensetzung stark von den Lysimetern aus Steinbach. Während in Steinbach nur die Precursor 8:2 diPAP und 6:2 diPAP nachgewiesen wurden, wurde in Hügelsheim zusätzlich diSAmPAP gefunden.

Ein Vergleich der EOF-Werte mit dem berechnetem Fluorgehalt des jeweils obersten Horizonts, zeigt in allen vier Lysimetern einen prozentualen Anteil an unbekanntem Fluorverbindungen zwischen 45 und 55 %. Grundsätzlich zeigt sich für die Lysimeter beider Standorte, dass im Feststoff hauptsächlich die langkettigen PFAS-Verbindungen gemessen werden, während im Sickerwasser aufgrund der höheren Mobilität überwiegend kurzkettige PFAS-Verbindungen (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA) sowie PFOA in größeren Konzentrationen vorkommen.

In allen vier Lysimetern ist ein stetiger Anstieg der PFOS- und PFNA-Konzentrationen im Sickerwasser zu verzeichnen. Die Ergebnisse der Eluate weisen insgesamt darauf hin, dass zumindest am Standort Steinbach bereits eine Verlagerung der langkettigen Verbindungen in tiefere Horizonte stattgefunden hat.

Die Ergebnisse zeigen auch, dass aufgrund der hohen Konzentrationen an Precursor im Oberboden die kurzkettigen Verbindungen stetig nachgeliefert werden. Tendenziell sind die Konzentrationen der kurzkettigen Verbindungen im Sickerwasser rückläufig, die längerkettigen Verbindungen wie PFOA und PFNA nehmen dagegen zu.

Zusätzlich wurden die generativen und vegetativen Pflanzenteile der auf den Lysimetern angebauten Getreidepflanzen auf ihre PFAS-Gehalte untersucht. Der Anteil an PFAS der über die Getreideernte dem System entnommen wurde, entspricht etwa 0,02 bis 0,03 % der PFAS-Gehalte in den Lysimetern.

1 Einleitung

Im Raum Rastatt/Baden-Baden liegt – bedingt durch die Aufbringung von Komposten mit PFAS-haltigen Papierschlämmen als Bodenverbesserer – eine großräumige PFAS-Verunreinigung von Boden und Grundwasser vor.

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) werden in der Papierindustrie vor allem zur Herstellung von wasserabweisenden und fettgedichteten Papieren, wie zum Beispiel Butterbrotpapier, Backpapier und Pizzaschachteln, eingesetzt (UNEP 2011). Die PFAS tragen dabei vor allem zum Schutz des Papiers vor Flüssigkeiten wie zum Beispiel Fetten und Ölen bei (3M 1999). In der Vergangenheit wurden hierzu hauptsächlich Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) basierte Produkte wie z. B. SAMPAP verwendet: Vor 2000 entfielen 32 % des PFOS-Gesamtverbrauchs in der EU auf die Beschichtung von Papier (UNEP 2011). Seit der EU-weiten Beschränkung des Einsatzes von PFOS-basierten Produkten durch die ab 2008 geltende Richtlinie 2006/122/EG wird in vielen Bereichen der industriellen Produktion auf andere PFAS (insbesondere Precursor) zurückgegriffen.

PFAS im Boden können über das Sickerwasser ausgetragen werden und gelangen über diesen Weg in das Grundwasser. Die Zusammenhänge zwischen Bodeneigenschaften und dem Transport verschiedener PFAS sind sehr komplex. Für die Risikoabschätzung ist ein Verständnis über Abbau- und Transformationsprozesse, Akkumulation und Transportverhalten der PFAS im Boden notwendig. Generell gilt, kurzkettige PFAS weisen eine geringere Sorptionsneigung auf als langkettige Verbindungen und werden somit schneller aus dem Boden ausgetragen. Langkettige Verbindungen hingegen werden nur sehr langsam ausgewaschen (Gellrich et al. 2012). Negativ geladene PFAS sind mobiler als neutral oder positiv geladene PFAS. Die perfluorierten Carbon- oder Sulfonsäuren wie PFOS und PFOA weisen bei den in der Umwelt üblichen pH-Bedingungen eine negative Ladung auf, während Vorläuferverbindungen (Precursor) oft neutral (z.B. 6:2 diPAP), positiv oder zwitterionisch (z.B. 6:2 FTAB) sind (Lyu et al. 2022). Die Sorption von neutralen PFAS weist allerdings kaum einen Zusammenhang mit den Bodeneigenschaften auf (Nguyen et al. 2020). Precursor sind in der Regel weniger mobil als die perfluorierten Carbon- oder Sulfonsäuren, und werden kaum mit dem Sickerwasser ausgetragen. Die Precursor können aber im Boden zumindest zum Teil abgebaut werden, allerdings nur bis zu persistenten Endstufen, zumeist perfluorierten Carbon- oder Sulfonsäuren.

Im Schadensfall Rastatt/Baden-Baden ist die Belastung in großem Umfang auf Precursor zurückzuführen. Vor allem die Stoffe diSAMAP, 8:2 diPAP und 6:2 diPAP sind hier im Oberboden zu finden. DiSAMAP ist eine Verbindung aus einem Phosphatester und zwei EtFOSE-Ketten und nur schwer abbaubar. Bei 4 °C wurde eine Halbwertszeit von >3.400 Tagen bestimmt. Die Hauptabbauprodukte sind EtFOSAA, PFOS, EtFOSA, FOSAA und PFOSA (Benskin et al. 2013). Für 6:2 diPAP ergaben Untersuchungen eine Halbwertszeit von 12 Tagen (Liu & Liu 2016). Als Abbauprodukte wurden 5:3 FTA, PFBA, PFPeA und PFHxA gefunden (Lee et al. 2014). Der biologische Abbau im Boden von 8:2 diPAP findet mit einer Halbwertszeit von >1000 Tagen deutlich langsamer statt als der Abbau von 6:2 diPAP. Dies ist vermutlich auf die längere Kohlenstoffkette, die größere Molekülgröße und eine geringere Bioverfügbarkeit zurückzuführen. Als Hauptabbauprodukt wurde PFOA gefunden, in geringen Mengen konnten aber auch PFHxA, 7:3 FTA und PFHpA gefunden werden (Liu & Liu 2016).

Ziel der Großlysimeterversuche ist es, Informationen zum Transport- und Mobilisierungsverhalten der Precursor im Sickerwasser unter natürlichen Witterungsverhältnissen zu erhalten. Aus diesem Grund wurden vier Großlysimeter im Raum Rastatt/Baden Baden von zwei verschiedenen repräsentativ ausgewählten Ackerflächen entnommen, die eine geeignete Bodenstruktur (geringer Skelettanteil und gute Durchlässigkeit) und eine hohe PFAS-Belastung aufweisen.

Aufgrund der in Bayern wie auch in Baden-Württemberg entstandenen großflächigen PFAS-Verunreinigungen bestand ein großes Interesse, die vorliegende Studie im Rahmen einer länderübergreifenden Projektkooperation durchzuführen. Die Durchführung der Versuche fand am Bayerischen Landesamt für Umwelt (LfU) in Wielenbach statt, die PFAS Analytik erfolgte am DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe. Die Analytikkosten übernahm das Regierungspräsidium Karlsruhe.

2 Material und Methoden

2.1 Versuchsplanung

Um das Transportverhalten von PFAS im Boden unter weitgehend realitätsnahen Bedingungen zu untersuchen, werden Großlysimeterversuche durchgeführt. Im Mittelpunkt der Untersuchung steht dabei der Pfad Boden-Grundwasser. Dazu wurden vier Großlysimeter im Raum Rastatt/Baden Baden von zwei verschiedenen Ackerflächen entnommen, die eine geeignete Bodenstruktur (geringer Skeletanteil und gute Durchlässigkeit) und eine hohe PFAS-Belastung aufweisen.

Die monolithischen Bodenkörper der Lysimeter haben eine Fläche von 1 m² und eine Höhe von 2 m. Durch die Beprobung des Sickerwassers nach der Bodenpassage von 2 m kann eine mögliche Verlagerung der PFAS mit dem versickernden Niederschlagswasser erfasst werden. Im Vergleich mit den Gehalten dieser Stoffe im Boden können so Vorhersagen über mögliche Grundwasserkontaminationen gemacht werden. Ziel der Untersuchungen ist es, Kenntnisse über das Mobilitätsverhalten der PFAS und daraus möglicherweise resultierende Kontaminationspfade zu gewinnen. Die Ergebnisse der Versuche sollen auch als Grundlage für eine detaillierte Modellierung dienen.

Während der Lysimeterentnahme erfolgte an den Entnahmestellen eine Bodenansprache und eine horizontbezogene Bodenprobenahme für die Elutionen, die PFAS-Gesamtstoffanalyse im Feststoff und Korngrößenanalyse. Die Eluate und das Sickerwasser wurden auf folgende 20 PFAS-Einzelverbindungen untersucht: PFBA, PFBS, PFPeA, PFPeS, PFHxA, PFHxS, PFHpA, PFHpS, PFOA, PFOS, PFNA, PFDA, PFDS, PFOSA, PFUnA, PFDoA, HPFHpA, H4PFOS, H2PFDA, H4PFUnA. Zusätzlich wurde der Summenparameter AOF (adsorbierbares organisch gebundenes Fluor) bestimmt. In den Feststoffproben wurde zusätzlich zu den 20 PFAS Einzelverbindungen die Precursor 6:2 di-PAP, 8:2 di-PAP und diSAmPAP und der Summenparameter EOF (extrahierbares organisch gebundenes Fluor) bestimmt.

In der Lysimeterstation Wielenbach werden die Lysimeter mit einer für die Region typischen Fruchtfolge bewirtschaftet.

2.2 Lysimeterentnahme

Vom 5.8-9.8.2019 wurden vier Lysimeter entnommen. Für die Auswahl der Flächen wurden folgende Kriterien festgelegt:

- Zwei unterschiedliche Flächen mit jeweils für das Gebiet typische Bodentypen
- Nachgewiesene PFAS Belastung
- Möglichst geringer Tonanteil (bzw. kein wasserstauender Horizont)
- Grundwasserspiegel mehr als 2m unter GOK
- Für Tieflader und Kettenbagger gut zugängliche und für Kettenbagger befahrbare Fläche

Für die Lysimeterentnahme wurden zwei verschiedene Flächen ausgewählt. Fläche 1 ist eine landwirtschaftliche Fläche in der Nähe des Ortsteils Steinbach (Ortsteil der kreisfreien Stadt Baden-Baden), die zweite Fläche ist eine landwirtschaftliche Fläche in der Nähe der Gemeinde Hügelsheim (Landkreis Rastatt). Auf jeder Fläche wurden zwei Lysimeter entnommen.

Entsprechend der Kleinlysimeterentnahme (LfU 2021) erfolgte die Lysimeterentnahme durch die Firma UGT. Hierbei wurde ein Stahlzylinder mit einer speziellen Bodenfräse an den ausgewählten Standorten in den Boden getrieben. Durch die spezielle Technik werden die Bodenmonolithe dabei

nicht deformiert. Nach der Entnahme wurden die Lysimeter gedreht, um die Unterseite mit einem dreischichtigen Filter aus gestuften Quarzsandkörnungen zu befüllen. Dadurch wird die hydraulische Anbindung des Bodens an den Sickerwasserauslauf gewährleistet. An den Probenahmestandorten erfolgten anschließend die Bodenansprache und eine horizontbezogene Bodenprobenahme für die Elutionen, die Feststoff- und Korngrößenanalyse. Anschließend wurden die Bodenmonolithe in der Lysimeteranlage Wielenbach aufgestellt.



Abb. 1: Vorgang Lysimeterentnahme: Bild 1 Aufbau Lysimeterentnahmevorrichtung, Bild 2 Einfräsen des Lysimeterzylinders in den Boden, Bild 3 Verschließen des Zylinders zur Entnahme, Bild 4 Drehen des Zylinders, Bild 5 Einbau des Quarzsandfilters in die Lysimeterunterseite

2.3 Bodenbeschreibung

Standort Steinbach

Die Lysimeterentnahme wurde auf einem Stoppelacker durchgeführt. Die Bodenform an diesem Standort ist eine flach pseudovergleyte Normvega aus Auenschluff über tiefen spätwürmzeitlichen Hochflutlehmen über sehr tiefem Niederterrassenschotter (siehe Abb. 2).



Abb. 2:
Bodenprofil Standort
Steinbach

Der humose Oberboden (aAp) und der unterlagernde aM-Horizont sind holozäne Auenschluffe die von den zum Rhein entwässernden Schwarzwaldbächen auf den Sedimenten der Niederterrasse abgelagert wurden. Es handelt sich um ein holozänes und fluviatiles Sediment, da das Bodenmaterial humos ist und einen schwachen Anteil gerundeten Grobboden enthält. Die holozänen Auenschluffe sind 90 bis 110 cm mächtig und bestehen hauptsächlich aus Lösslehm.

Unter den Auenschluffen liegen pleistozäne Hochflutlehme aus der späten Würmzeit. Sie bestehen aus sandigen und tonigen Lehmen und sind schwach bis stark kiesführend.

Im Untergrund, ab 190 cm (Lysimeter Stein 1) bzw. 145 cm (Lysimeter Stein 2) unter Geländeoberfläche, befinden sich Terrassenschotter der pleistozänen Niederterrasse. Die Kiese und Schotter sind von schwach bis mittel lehmigen Sanden umgeben.

Der Boden ist schwach bis mittel verfestigt. Die Lagerungsdichte ist gering, im Bereich der Hochflutlehme mittel. Die Durchwurzelbarkeit ist sehr tief.

Im Profil Steinbach 1 (Lysimeter Stein 1) sind deutliche hydromorphe Merkmale ab einer Tiefe von 110 cm unter Geländeoberfläche (Bv-Sw-Horizont) zu erkennen (siehe Abb. 3). Die Intensität der Merkmale nimmt nach unten zu. Im Anschluss befindet sich zwischen 140 und 190 cm unter Geländeoberfläche ein Sd-Horizont, auf dem sich das versickernde Wasser zeitweise staut.

Im Profil Steinbach 2 (Lysimeter Stein 2) treten Hydromorphiemerkmale bereits ab 90 cm auf (siehe Abb. 4). Von einer zeitweisen Wasserführung in den Bv-Swd-Horizonten ist daher auszugehen. Eine Stauschicht darunter ist allerdings nicht ersichtlich. Die Ursache des leichten Anstaus von Bodenwasser kann der Porensprung zum Untergrundmaterial sein sowie die leicht verfestigte und dichtere Lagerung der Hochflutlehme.

Die gesättigte Wasserleitfähigkeit liegt im Bereich der Auenschluffe bei 51 cm/d (hoch). In den darunterliegenden Horizonten der Hochflutsande ist mit ca. 15-30 cm/d (mittel) zu rechnen. Die Niederterrassenschotter im Untergrund werden eine gesättigte Wasserleitfähigkeit von >143 cm/d (sehr hoch) haben. Bei stärkerer Durchfeuchtung, wie es typischerweise im Winter und Frühling der Fall ist, wird das Bodenwasser schnell versickern, wobei es in der mittleren Horizontabfolge zu kurzzeitigen Stauungen kommt. Der Grundwasserspiegel liegt bei ca. 3-4 m unter GOK.

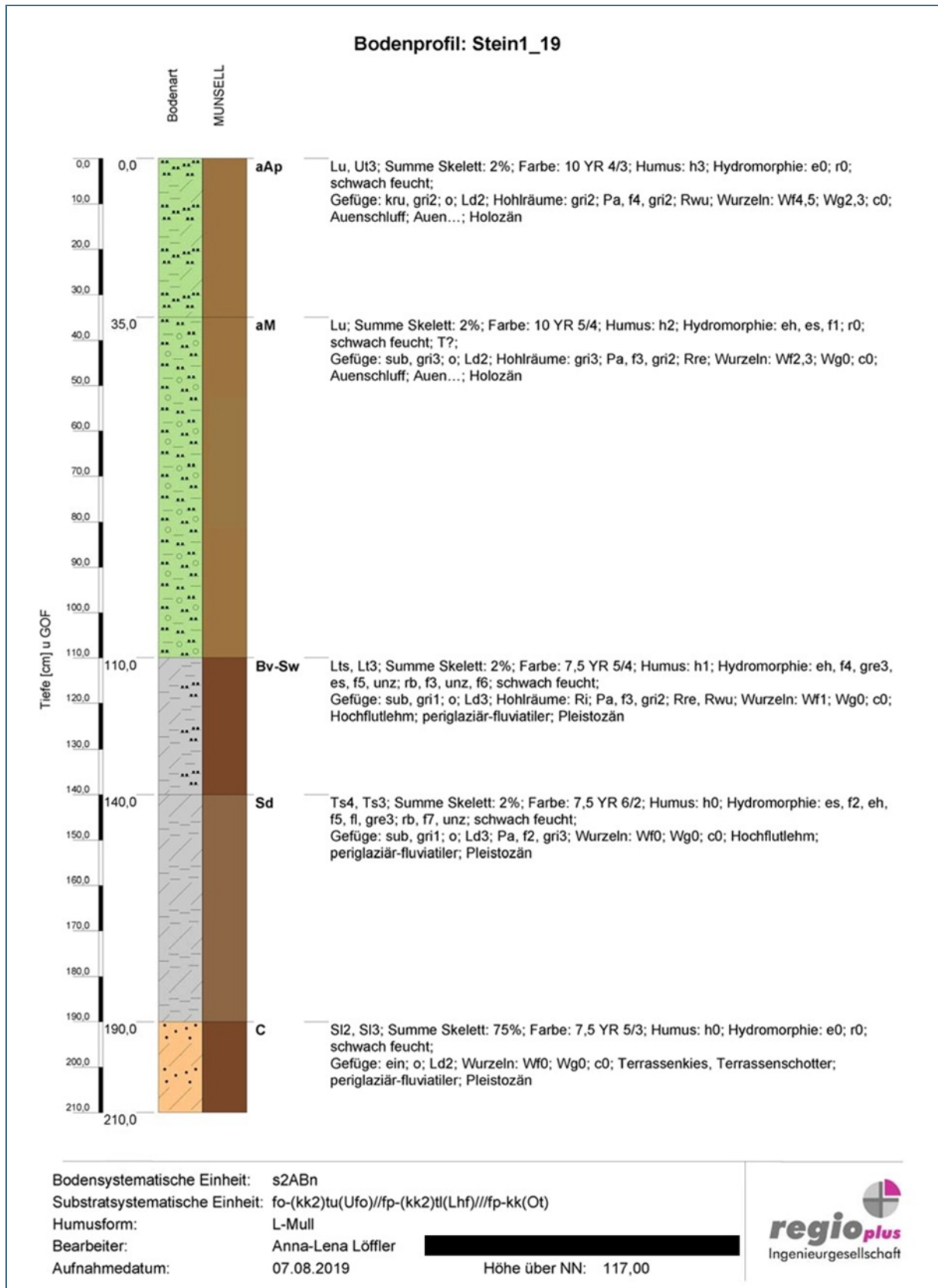


Abb. 3: Bodenprofil Steinbach 1 (Lysimeter Stein1)

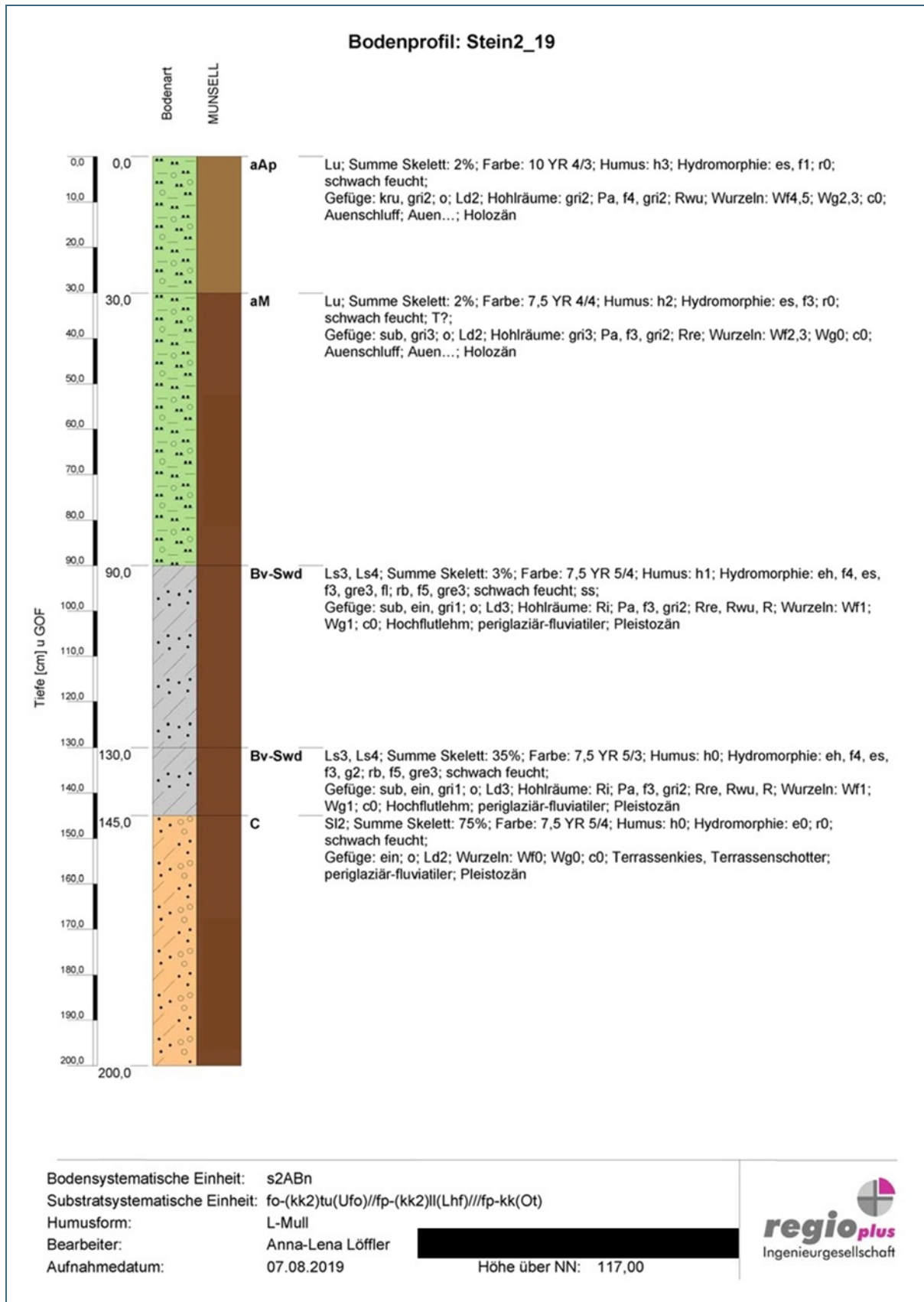


Abb. 4: Bodenprofil Steinbach 2 (Stein2)

Hügelsheim

Auf der Ackerfläche war zum Zeitpunkt der Lysimeterentnahme Mais angebaut. Ein Teil der Fläche wurde am Tag vor der Entnahme abgemäht und untergepflügt.

Die Bodenform ist eine tief reliktsch vergleyte Braunerde aus schwach kiesführenden, spätwürmzeitlichen Hochflutsanden (Lehmsanden) über (tiefen) stark kiesführenden Lehmsanden über sehr tiefen, carbonhaltigen Kieslehmsanden (Niederterrasse). Abb. 5 zeigt das Bodenprofil des Standorts Hügelsheim.



Abb. 5:
Bodenprofil Standort
Hügelsheim

Der bis 40 cm unter Geländeoberfläche reichende Oberboden ist für einen Pflughorizont (Ap) relativ mächtig. Auch die sehr dunkle Farbe hebt sich von dem unterlagernden Unterbodenhorizont (Bv) stark ab, was auf die Einbringung von bodenfremdem organischem Material zurückzuführen sein kann. Der ungleichmäßige Übergang von dem Ap- zum Bv-Horizont zeigt, dass der Boden über den Pflug hinaus bearbeitet wurde, möglicherweise mit einem Tiefengrubber.

Die zungen- bzw. taschenförmigen Horizontübergänge in den B- und C-Horizonten sind durch Kryotur-
bation im Periglazialgebiet während der letzten Eiszeit ausgebildet worden.

Durch die hohen Sandanteile im Boden sind die Gefügemerkmale nur sehr schwach ausgebildet. Die
Lagerungsdichte ist gering und der Boden ist nur schwach verfestigt. Die Durchwurzelbarkeit ist sehr
tief und die Luftkapazität hoch.

Ab 130 cm unter Geländeoberfläche (rGo-Cv-Horizont) treten hydromorphe Grundwassermerkmale in
Form von Mangan- und Eisenhydroxiden auf. Bis 170 cm sind diese Merkmale allerdings nur sehr
schwach ausgeprägt. Ab 170 cm unter Geländeoberfläche (rGro-Horizont) treten deutliche oxidative
und reduzierende Merkmale auf. In diesem Bereich lag zu einem früheren Zeitpunkt der Grundwasser-
schwankungsbereich, so dass ein Wechsel zwischen oxidierenden und reduzierenden Verhältnissen
im Jahresverlauf bestand. Innerhalb des rGo-Cv-Horizonts und des rGro-Horizonts wird sich der da-
malige Grundwasserspiegel befunden haben.

Ab 190 cm kommt der crGr-Horizont zu Tage. Hier herrschten durchgängig nasse, reduzierende Ver-
hältnisse.

Bei den Grundwassermerkmalen in diesen Horizonten handelt es sich um reliktsche Merkmale. Durch
das Einschneiden des Flusses nach den pleistozänen Sedimentationsphasen und der Reinbegradi-
gung sank der Grundwasserspiegel und liegt mittlerweile in einer Tiefe von ca. 5 -7 m.

Die gesättigte Wasserleitfähigkeit an diesem Standort ist sehr hoch und liegt nach der Schätztabelle
der bodenkundlichen Kartieranleitung (KA5) bei Annahme einer geringen Lagerungsdichte im Ober-
und Unterboden bei 143 cm/d und im rGo-Cv-Horizont bei >300 cm/d. Nach stärkerer Durchflutung
kann das Bodenwasser damit sehr schnell versickern.

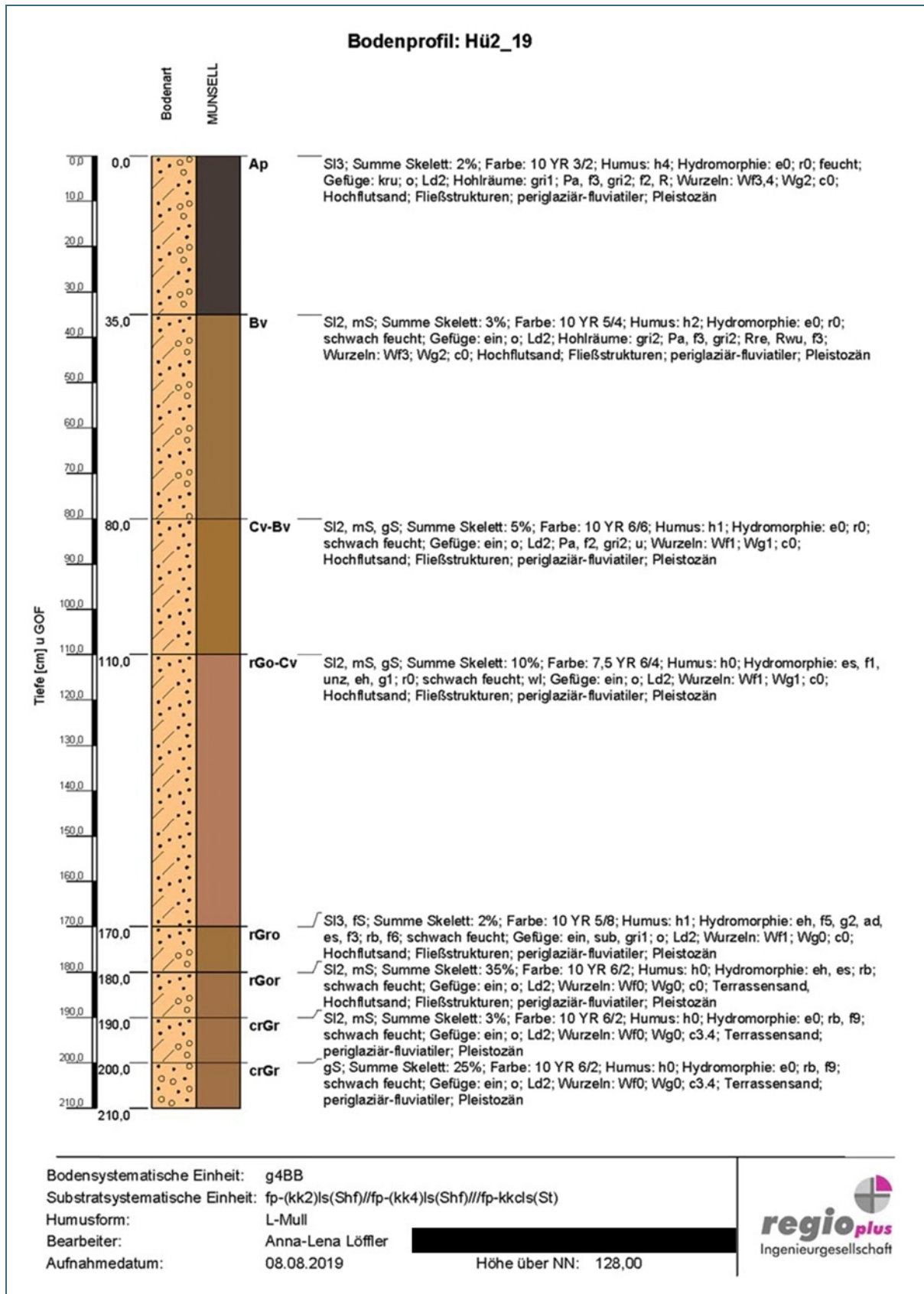


Abb. 6: Bodenprofil Standort Hügelsheim

2.4 Lysimeterbetrieb

In der Lysimeteranlage Wielenbach werden die Lysimeter unter natürlichen Niederschlagsverhältnissen betrieben. Die Lysimeter stehen auf je drei Wägezellen, eine Ablaufvorrichtung bestehend aus einem Edelstahlrohr und einem Silikonschlauch führt das anfallende Sickerwasser zur Quantifizierung in die Probenbehälter aus PP, die auf Waagen stehen. Um Randablauffeffekte (d. h. der Niederschlag läuft entlang des Lysimeterzylinders herunter ohne den Bodenkern zu passieren) ausschließen zu können, werden der Hauptablauf und die Seitenabläufe getrennt aufgefangen. Für die Analytik wird eine Teilprobe in PP-Flaschen abgefüllt.

Alle vier Wochen wird im Sickerwasser die PFAS-Konzentration bestimmt. Des Weiteren werden Metalle, Anionen und der TOC-Gehalt bestimmt.

2.5 Tracer

Um die Sickerwassergeschwindigkeit in den Lysimetern zu bestimmen, wurde im November 2019 auf allen vier Lysimetern ein Kaliumbromid-Tracer (KBr) aufgegeben. Die Br-Konzentration im Sickerwasser wird wöchentlich in einer Wochenmischprobe mittels Ionenchromatographie (IC) bestimmt

Für die Herstellung der Lösung wurden 800 g KBr in 2 l destilliertem Wasser gelöst. Von der Stammlösung wurden pro Lysimeter 0,5 l Aliquot (400g KBr/l) entnommen und in einer Gießkanne (mit Brauseaufsatz) mit 4,5 l Wasser verdünnt. Somit wurden pro Lysimeter 5 l KBr-Lösung aufgetragen. Pro angesetzter Lösung wurde ein Sarstedt-Röhrchen abgefüllt und mittels IC auf den Br-Gehalt analysiert. Die Analytik zeigte das die aufgebrachte Lösung 24 g/l Br enthielt.

2.6 Bepflanzung

Die Lysimeter sollten mit einer für die Region typischen Fruchtfolge bewirtschaftet werden. Da für die mit PFAS belasteten Flächen eine reine Bewirtschaftung mit Mais empfohlen wird, diese aber den Betrieb auf den Lysimetern einschränkt, fiel die Entscheidung auf eine Standardfruchtfolge: erstes Jahr Wintergerste, zweites Jahr Winterweizen, drittes Jahr Brache.

Im Oktober 2019 wurde auf den vier Lysimetern Wintergerste ausgesät. Im März 2020 wurden die Lysimeter Hüg 3 und Hüg 4 allerdings von einer Katze komplett umgegraben, die Bepflanzung der Lysimeter war damit vollständig zerstört. Aus diesem Grund wurde auf diesen beiden Lysimetern im April 2020 Sommergerste ausgesät. Die Lysimeter wurden zum Schutz der Pflanzen mit einem Netz überspannt. Zu unterschiedlichen Zeitpunkten im Juli 2020 wurden die Wintergerste auf den Steinbach Lysimetern und die Sommergerste auf den Hügelsheim Lysimetern geerntet. Das Erntegut wurde zur Untersuchung auf PFAS-Gehalte an das LTZ übermittelt.

Im Oktober 2020 wurde auf allen vier Lysimetern Winterweizen ausgesät. Um eine Wiederholung der Geschehnisse des vorigen Jahres zu vermeiden, wurden die Lysimeter mit einem Gestell aus Draht abgedeckt (Abb. 7).

Im dritten Jahr lagen die Lysimeteroberflächen brach. Es wurde keine Untersuchung der Pflanzen durchgeführt.



Abb. 7:
Drahtgestellabdeckung
der Lysimeter zum
Schutz der Bepflan-
zung

2.7 Laborarbeiten

Elutionen

Die Elutionen wurden nach DIN 19529 (Wasser/Feststoff-Verhältnis 2:1) mit feldfrischen Bodenproben durchgeführt. Hierzu wurde der Boden entsprechend einer Trockensubstanz von 400 g eingewogen und mit Reinstwasser für 24 Stunden auf einem Überkopfschüttler geschüttelt. Anschließend wurde der Überstand über einen 0,45 µm Membranfaserfilter aus Cellulosenitrat filtriert. Es wurde jeweils eine Doppelbestimmung durchgeführt und ein Blindwert (Reinstwasser mit Quarzsand) mitgeführt.

Vor-Ort-Parameter

Der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit der Eluate und des Sickerwassers wurden vor Ort nach DIN EN ISO 10523:2012-04 und DIN EN ISO 27888:1993-11 mit Hilfe eines Multimessgerätes gemessen.

Organischer Kohlenstoff (TOC)

Die Bestimmung des TOC-Gehalts erfolgte nach DIN EN 1484-H3:2019-04 (H3).

Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen (PFAS)

Die PFAS-Analytik in wässrigen Proben erfolgte nach DIN 38407-42 (F42) durch das TZW in Karlsruhe. Die Eluate und das während des Versuchszeitraums anfallende Sickerwasser wurden auf folgende 20 PFAS-Einzelverbindungen untersucht: PFBA, PFBS, PFPeA, PFPeS, PFHxA, PFHxS, PFHpA, PFHpS, PFOA, PFOS, PFNA, PFDA, PFDS, PFOSA, PFUnA, PFDaA, HPFHpA, H4PFOS, H2PFDA und H4PFUnA. Mit dem genormten Verfahren lassen sich Bestimmungsgrenzen von 1 ng/l erreichen. Aus Validierungsversuchen lässt sich ableiten, dass bei der Einzelstoffanalytik auf PFAS aus wässrigen Proben mit Messunsicherheiten in der Größenordnung von 20 bis 30 % gerechnet werden muss. Zusätzlich wurde der Summenparameter AOF mittels CIC (Combustion Ion Chromatography) bestimmt.

Die PFAS-Feststoffanalysen erfolgten nach DIN 38414-14:2011-08 durch das TZW in Karlsruhe. In den Proben wurden zusätzlich zu den gängigen genannten 20 PFAS Einzelverbindungen die Precursor 6:2 di-PAP, 8:2 di-PAP und diSAmPAP sowie der Summenparameter EOF bestimmt. Die Bestimmungsgrenzen für die Einzelstoffe liegen jeweils bei 1 µg/kg. Die Messunsicherheiten liegen aufgrund der komplexeren Analytik etwas höher als bei Wasserproben und lassen sich zu 30 bis 40 % abschätzen.

AOF/EOF

Der AOF ist ein Summenparameter, mit dem organisch gebundenes Fluor aus wasserlöslichen organischen Fluorverbindungen in Wasserproben oder Eluaten erfasst werden kann (Lange et al. 2017). Hierbei werden die organischen Fluorverbindungen an eine synthetische Aktivkohle adsorbiert und dann mittels der Combustion Ion Chromatography (CIC) das Fluor gemessen (Wagner et al. 2013). Durch einen Vergleich mit dem aus der Einzelsubstanzanalytik berechneten organischen Fluor kann dann der Anteil an unbekanntem Fluor in einer Probe abgeschätzt werden. Für bestimmte PFAS (PFBA, PFBS, PFPeA, PFPeS, PFHxA, PFHxS, PFHpA, PFHpS, PFOA und PFOS) sind die Fluorwiederfindungsraten auf der Aktivkohle bekannt und können mit einberechnet werden. Für andere PFAS, insbesondere Precursor, sind diese Wiederfindungsraten allerdings nicht bekannt. Dadurch kann der Anteil an nicht erklärtem AOF/EOF unterschätzt werden.

Der EOF ist analog zum AOF ein Summenparameter, der den Gesamtgehalt an extrahierbarem organisch gebundenem Fluor aus Feststoffproben erfasst. Bei der Bestimmung werden die organischen Fluorverbindungen mittels Methanol aus dem Feststoff extrahiert. Die Ermittlung des Fluorgehalts erfolgt dann wie beim AOF mittels CIC.

TOP-Assay

Für den TOP-Assay wurden 120 ml einer Probe in 125-ml-HDPE-Flaschen eingefüllt. Die Proben wurden mit 60 mM Kaliumperoxodisulfat und 125 mM NaOH versetzt und über Nacht in ein Wasserbad bei 85°C gegeben. Nach dem Oxidationsprozess wurden die Flaschen auf Raumtemperatur abgekühlt und die Proben mit 15%-iger HCl neutralisiert. Die Proben wurden bis zur Analytik gefroren gelagert.

3 Ergebnisse

3.1 Feststoffbestimmung

Für beide Standorte unterscheiden sich, wie bereits in Kapitel 2.3 erwähnt, die Bodenprofile in den jeweiligen Lysimetern leicht, aus diesem Grund befinden sich in den Lysimetern eine unterschiedliche Anzahl an Horizonten. Außerdem wurden die Bodenproben für die Feststoff- und Eluatuntersuchungen nach einer ersten groben Bodenansprache entnommen. Anschließend wurde eine detaillierte Bodenansprache durchgeführt, bei welcher einzelne Horizonte nochmals in weitere Horizonte zusammengefasst, beziehungsweise unterteilt wurden. In der Bodenprobe wurden für den Lysimeter Stein 1 der Sd-Horizont (140 bis 190 cm) in zwei Horizonte unterteilt, während im Lysimeter Hüg 4 die beiden Horizonte rGor (180 bis 190 cm) und crGr (190 bis 200 cm) zusammengefasst wurden:

Abb. 8 zeigt die Ergebnisse der PFAS Feststoffbestimmung der einzelnen Horizonte für die beiden Lysimeter des Standorts Steinbach, die zu Versuchsbeginn durchgeführt wurden. Die Bestimmungsgrenzen (BG) der PFAS Feststoffbestimmung liegen für die Standard PFAS bei 1 µg/kg und für die Precursor bei 5 µg/kg. Messwerte kleiner der BG werden mit der halben BG angegeben. Parallel zu den Ergebnissen der Kleinlysimeter (LfU 2021) befindet sich der größte Anteil an PFAS jeweils im Oberboden. Die Konzentrationen der beiden Steinbach Lysimeter unterscheiden sich allerdings deutlich. Während der Lysimeter Stein 1 eine PFAS-Gesamtkonzentration von 126 µg/kg aufweist, ist im Lysimeter Stein 2 mit 266 µg/kg ungefähr die doppelte Konzentration zu finden. Die PFAS-Zusammensetzung hingegen ist in beiden Lysimetern vergleichbar. An Precursor konnten nur 8:2 diPAP und 6:2 diPAP gefunden werden, wobei die Konzentration an 8:2 diPAP deutlich höher ist. Der Precursor diSAmPAP wurde nicht gefunden. Ansonsten wurden die PFAS-Verbindungen PFPeA, PFHxA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnA und PFDoA gefunden, wobei vor allem für die langkettigen Verbindungen PFDA (20 bzw. 48 µg/kg), PFUnA (5 bzw. 10 µg/kg) und PFDoA (8 bzw. 16 µg/kg) erhöhte Konzentrationen gemessen wurden. Im Oberboden des Lysimeter Stein 2 finden sich zusätzlich Konzentrationen an PFHpA.

Auch in dem zweiten Horizont der Lysimeter konnten die Verbindungen PFPeA, PFHxA, PFOA, PFNA und PFDA in niedrigen Konzentrationen gemessen werden, im Lysimeter Stein 2 liegt PFDA allerdings noch mit einer erhöhten Konzentration von 11 µg/kg vor.

In den nachfolgenden Horizonten wurden nur vereinzelte PFAS-Verbindungen mit niedrigen Konzentrationen gemessen.

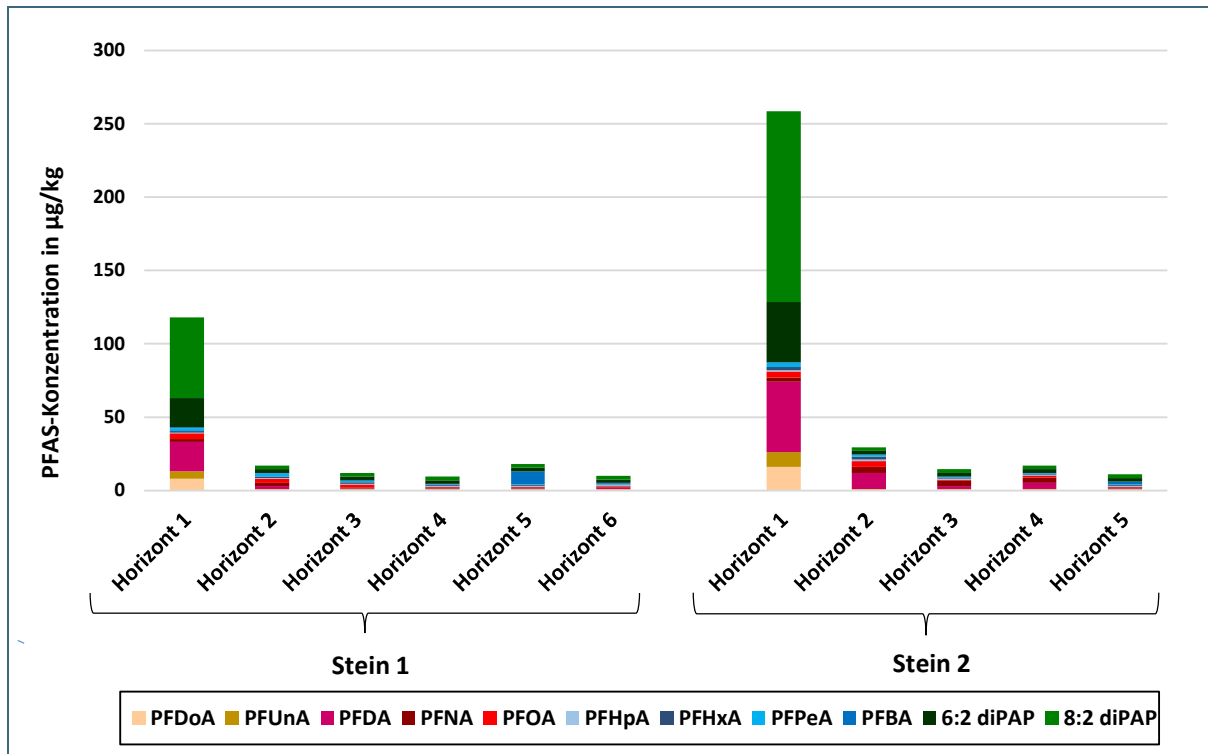


Abb. 8: PFAS-Konzentrationen gemessen im Feststoff der einzelnen Horizonte der beiden Lysimeter am Standort Steinbach (Stein 1 und Stein 2)

Die Ergebnisse der PFAS Feststoffbestimmung für die beiden Lysimeter des Standorts Hügelsheim (Abb. 9) unterscheiden sich sowohl in der Höhe der PFAS-Konzentrationen, als auch in der PFAS Zusammensetzung stark von den Lysimetern aus Steinbach.

Allerdings variieren auch hier die beiden Lysimeter Hüg 3 und Hüg 4 stark untereinander. Während Hüg 3 im Oberboden eine PFAS-Konzentration von 594 µg/kg aufweist, liegt die Konzentration in Hüg 4 mit 443 µg/kg deutlich niedriger. In den Oberböden der beiden Lysimetern konnten alle drei Precursor (6:2 diPAP, 8:2 diPAP und diSAmPAP) gefunden werden. Im Gegensatz zu dem Standort Steinbach, macht am Standort Hügelsheim diSAmPAP den größten Anteil aus. Im Oberboden wurden ansonsten nur Konzentrationen langkettiger Verbindungen gemessen (PFOA, PFOS, PFNA, PFDA, PFUnA, PFDaA und PFOSA). Den größten Anteil machen PFOS (73 bzw. 64 µg/kg) und PFDA (86 bzw. 54 µg/kg) aus, aber auch PFUnA (12 bzw. 8 µg/kg), PFDaA (27 bzw. 18 µg/kg) und PFOSA (10 µg/kg) weisen hohe Konzentrationen auf.

Auch im zweiten Horizont des Lysimeters Hüg 3 finden sich mit 26 µg/kg für PFOS und 13 µg/kg für PFDA noch hohe Konzentrationen, ansonsten konnten hier allerdings nur die Verbindungen PFOA und PFNA gemessen werden. Interessanterweise wurden im vierten und fünften Horizont des Lysimeters Hüg 3 mit 12 µg/kg und 8 µg/kg noch hohe PFOA Werte gemessen. Ansonsten konnten parallel zu den Steinbach Lysimetern in den folgenden Horizonten nur einzelne PFAS-Verbindungen in niedrigen Konzentrationen gemessen werden.

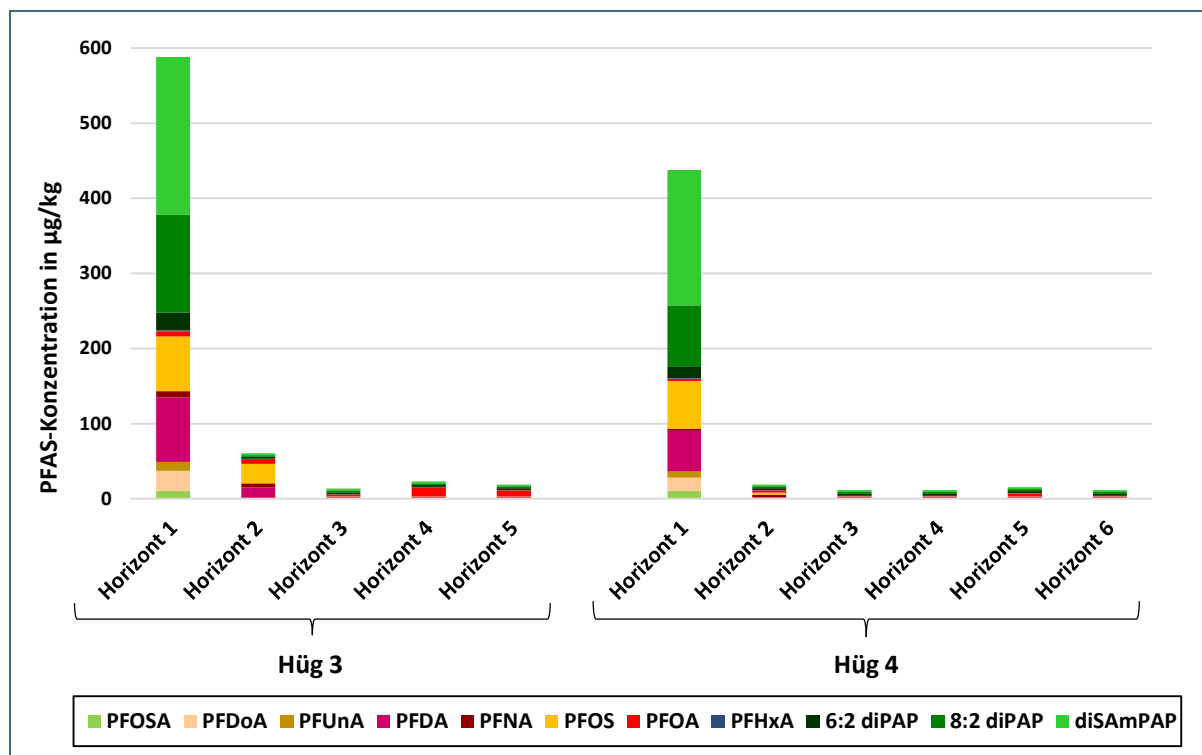


Abb. 9: PFAS-Konzentrationen gemessen im Feststoff der einzelnen Horizonte der beiden Lysimeter am Standort Hügelsheim (Hüg 3 und Hüg 4)

Abb. 10 zeigt den gemessenen EOF im Vergleich zu dem aus den im Feststoff gemessenen PFAS-Einzelverbindungen berechnetem Fluorgehalt jeweils für den obersten Horizont der Lysimeter Stein 1, Stein 2, Hüg 3 und Hüg 4. Der Vergleich zeigt, dass der prozentuale Anteil an unbekanntem Fluorverbindungen in allen vier Lysimetern zwischen 45 und 55 % liegt. Die unterschiedliche PFAS-Zusammensetzung auf den beiden Standorten scheint somit keinen Einfluss auf die Menge an unbekanntem Fluorverbindungen zu haben.

Da bis auf den zweiten Horizont des Lysimeter Hüg 3 der EOF für die unteren Horizonte kleiner der Bestimmungsgrenze von 10 µg/kg war, konnten für diese Horizonte keine Anteile an unbekanntem Fluorverbindungen berechnet werden. Im zweiten Horizont des Hüg 3 konnte der EOF vollständig über die gemessenen PFAS-Verbindungen erklärt werden.

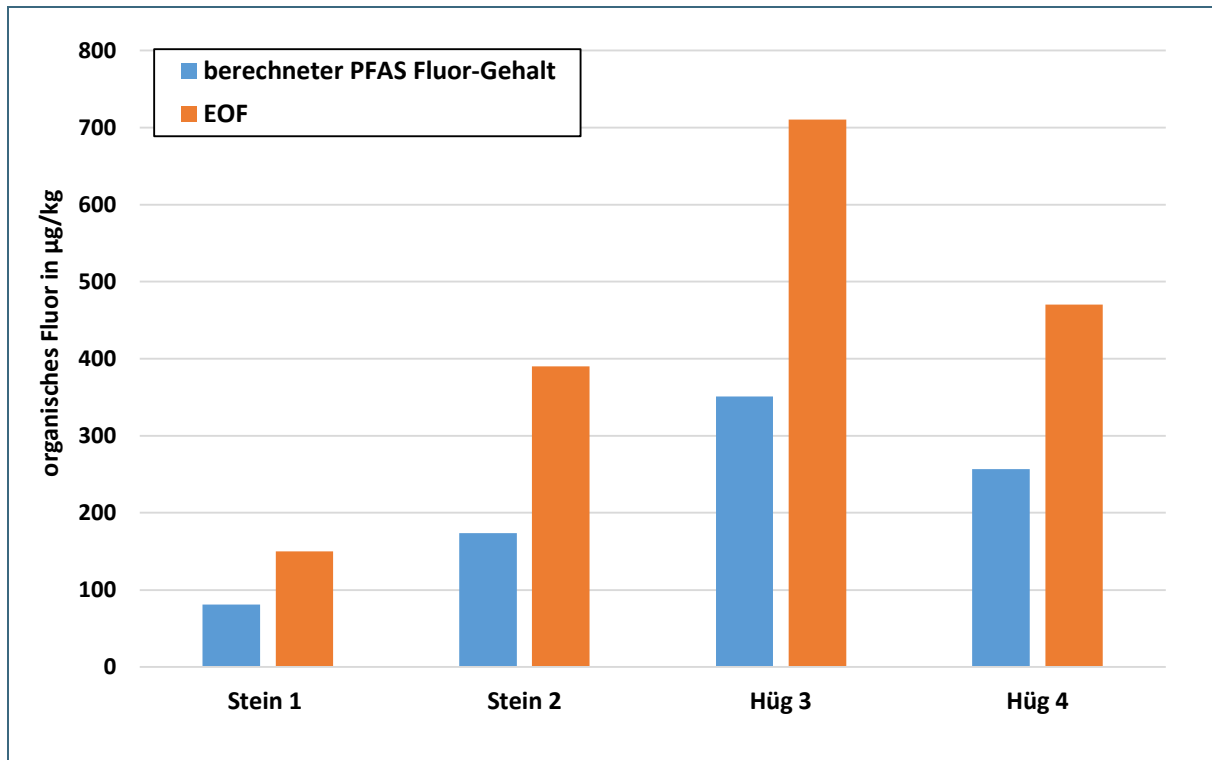


Abb. 10: Der EOF im Vergleich zu dem aus den gemessenen PFAS-Verbindungen berechneten Fluorgehalt des Oberbodens der Lysimeter Stein 1, Stein 2, Hüg 3 und Hüg 4

3.2 Elutionen

Abb. 11 zeigt die PFAS Konzentration im Eluat für die einzelnen Horizonte der beiden Lysimeter des Standorts Steinbach, die zu Versuchsbeginn ermittelt wurden. Parallel zu den Ergebnissen der Feststoffbestimmung weist der Lysimeter Stein 2 deutlich höhere Konzentrationen auf als Stein 1. Für beide Lysimeter finden sich die höchsten Konzentrationen im Oberboden (7,7 µg/l in Stein 1 und 14,8 µg/l für Stein 2), diese nehmen mit zunehmender Tiefe ab. In allen Horizonten überwiegt der Anteil an langkettigen PFAS Verbindungen. Auffällig sind die hohen PFNA und PFDA Konzentrationen im Lysimeter Stein 2, die bis in den vierten Horizont zu finden sind. Die höchste PFNA Konzentration wurde mit 3,4 µg/l in Horizont drei gemessen. Selbst in Horizont vier finden sich noch 2,4 µg/l PFNA, im fünften Horizont nimmt die Konzentration dann stark auf 0,134 µg/l ab. Die höchsten Konzentrationen an PFDA finden sich im ersten und zweiten Horizont mit 5,6 bzw. 5,7 µg/l. Im dritten und vierten Horizont konnten noch 1,8 bzw. 1,6 µg/l gemessen werden. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass am Standort Steinbach eine Verlagerung der langkettigen Verbindungen in tiefere Horizonte bereits stattgefunden hat.

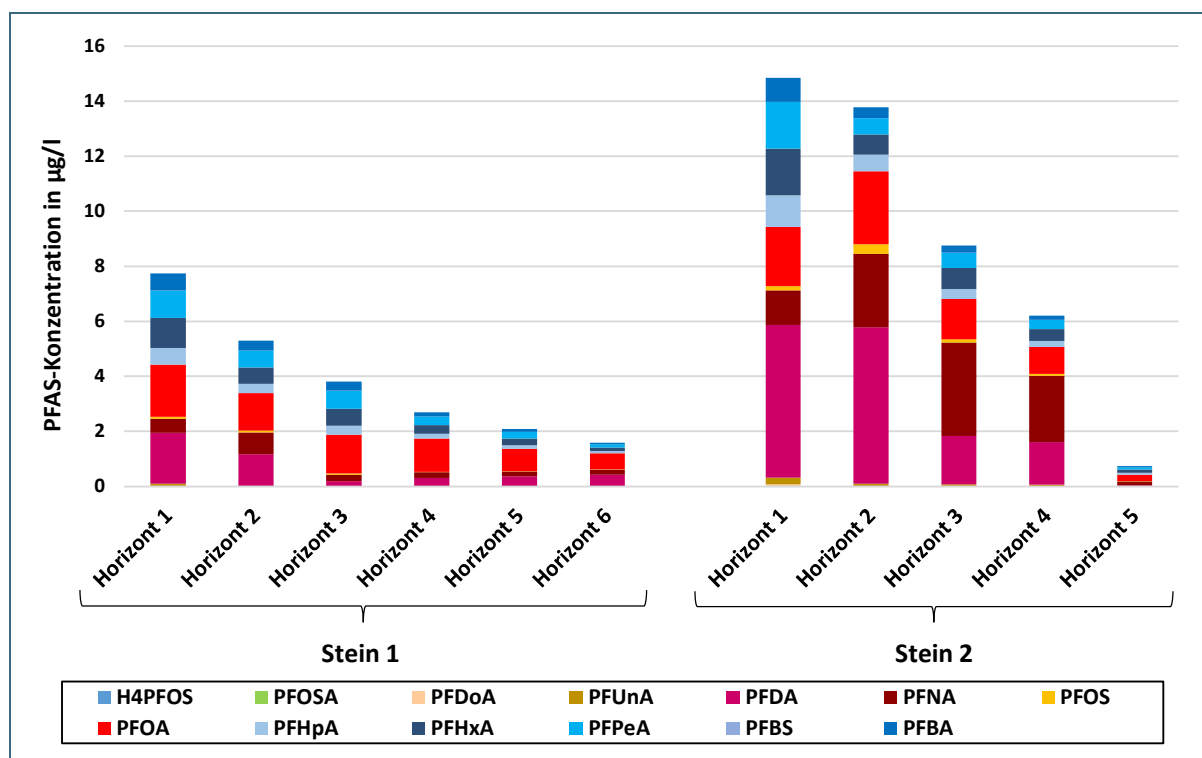


Abb. 11: Ergebnisse der PFAS-Analytik im Eluat der einzelnen Horizonte für die beiden Steinbach Lysimeter Stein 1 und Stein 2

Die PFAS Konzentrationen im Eluat der Lysimeter Hügelsheim (Abb. 12) unterscheiden sich deutlich von denen des Standorts Steinbach, sowohl in der Höhe der gemessenen Konzentrationen, als auch im Konzentrationsverlauf und in der PFAS Zusammensetzung. Die Konzentrationen im Oberboden liegen mit 27,8 µg/l in Hüg 3 und 19,5 µg/l in Hüg 4 deutlich über den Konzentrationen der Steinbach Lysimeter, allerdings zeigt sich auch am Standort Hügelsheim ein deutlicher Konzentrationsunterschied zwischen den beiden Lysimetern. Eine gleichmäßige graduelle Abnahme der Konzentrationen mit zunehmender Tiefe ist aber nicht zu erkennen. Im Lysimeter Hüg 3 nimmt die PFAS Konzentration im Eluat des zweiten Horizonts auf 56,5 µg/l deutlich zu, nimmt dann im dritten Horizont ab und macht einen großen Sprung auf 6,3 µg/l. Im vierten Horizont ist dann wieder eine leichte Zunahme auf 11,2 µg/l zu verzeichnen. Im fünften Horizont liegt die Konzentration dann wieder bei 5,3 µg/l.

Im Lysimeter Hüg 4 hingegen sinkt die Konzentration im zweiten Horizont leicht auf 15,8 µg/l. Im dritten Horizont ist dann eine deutliche Abnahme der Konzentration auf 2,5 µg/l zu verzeichnen. Parallel zum Lysimeter Hüg 3 konnte auch im vorletzten Horizont fünf des Lysimeter Hüg 4 ein leichter Konzentrationsanstieg (ca. 5 µg/l) gemessen werden. In beiden Lysimetern ist dieser Konzentrationsanstieg hauptsächlich auf PFOA zurück zu führen.

Auch am Standort Hügelsheim überwiegen in allen Horizonten die langkettigen PFAS Verbindungen. Erhöhte Konzentrationen an kurzkettigen Verbindungen finden sich nur im Oberboden. In den Lysimetern Hüg 3 und Hüg 4 konnten in den oberen beiden Horizonten hohe Konzentrationen an PFOS, PFNA und PFDA gemessen werden. Die mobilere langkettige Verbindung PFOA konnte in allen Horizonten gemessen werden, mit einer Konzentrationszunahme im vorletzten Horizont fünf. Im Gegensatz zum Standort Steinbach, hat am Standort Hügelsheim eine Tiefenverlagerung der nicht mobilen langkettigen PFAS-Verbindungen nicht stattgefunden.

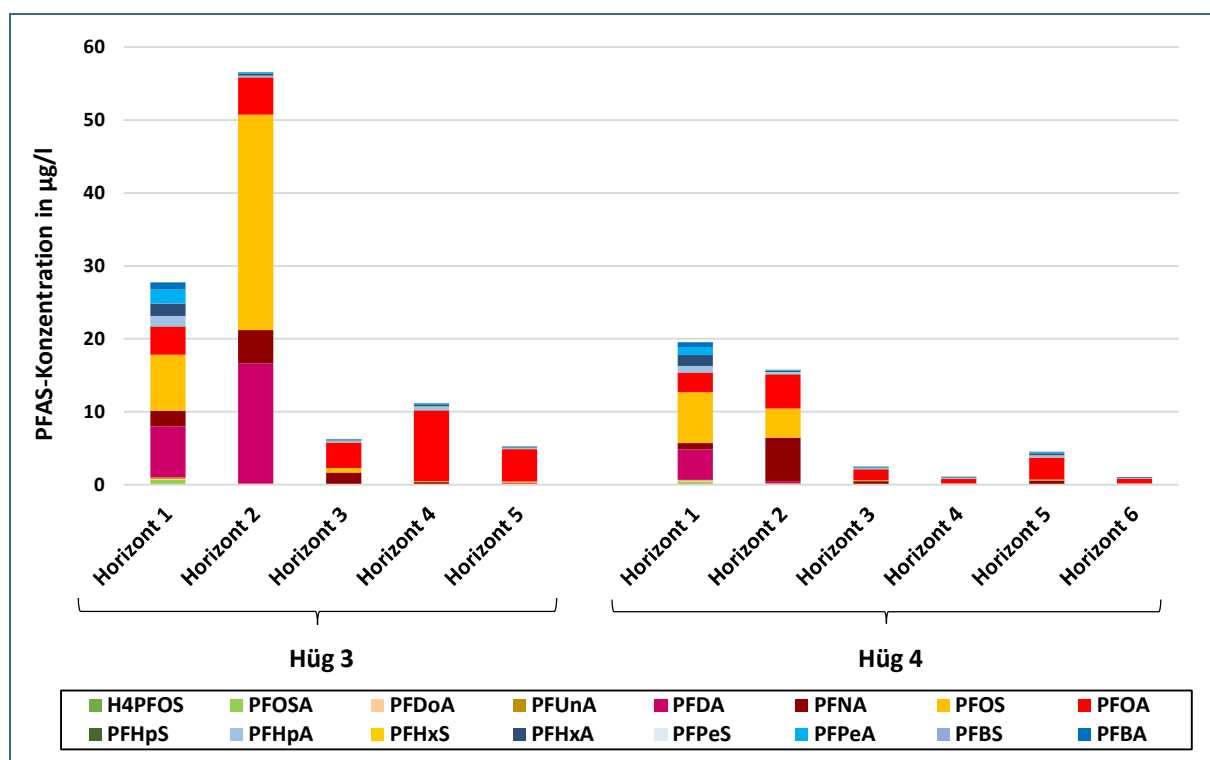


Abb. 12: Ergebnisse der PFAS-Analytik im Eluat der einzelnen Horizonte für die beiden Hügelsheim Lysimeter Hüg 3 und Hüg 4

Abb. 13 zeigt den AOF im Vergleich zum errechneten Fluorgehalt aus den gemessenen PFAS-Einzelverbindungen der Eluate für den Standort Steinbach. Mit Ausnahme des zweiten Horizonts des Stein 1, bei welchem der AOF leicht höhere Werte aufweist, lässt sich im Eluat beider Lysimeter der AOF über die gemessenen PFAS-Verbindungen erklären. Dieses Ergebnis lässt darauf schließen, dass in keinem der Horizonte eluierbare, unbekante, organische Fluorverbindungen vorhanden sind.

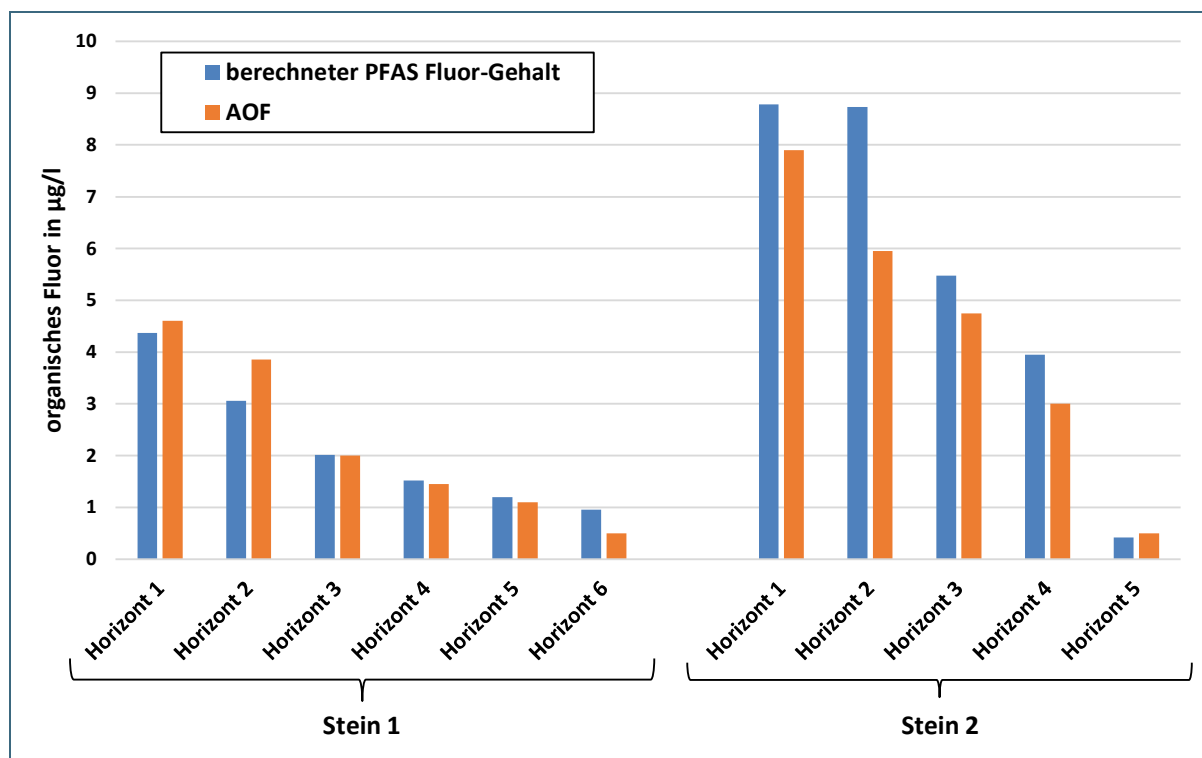


Abb. 13: Vergleich der AOF-Konzentration und der berechneten organischen Fluor-Konzentration im Eluat der einzelnen Horizonte für die Steinbach Lysimeter Stein 1 und Stein 2

Auch bei dem Verhältnis von AOF zu berechnetem Fluorgehalt unterscheiden sich die Lysimeter des Standorts Hügelsheim (Abb. 14) von denen des Standorts Steinbach. Während im Eluat des ersten Horizonts der beiden Lysimeter der AOF noch über den berechneten Fluorgehalt erklärt werden kann, übersteigt der AOF die Fluorkonzentration in den zweiten, dritten und im vierten (Hüg 4) bzw. fünften Horizont (Hüg 3) teilweise deutlich. Besonders der dritte und vierte Horizont des Hüg 4 stechen heraus, hier zählt der AOF in etwa das Achtfache des berechneten Fluorgehalts. Für den Standort zeigen die Ergebnisse, dass mit Ausnahme des Oberbodens in allen Horizonten eluierbare, unbekannte, organische Fluorverbindungen vorhanden sind.

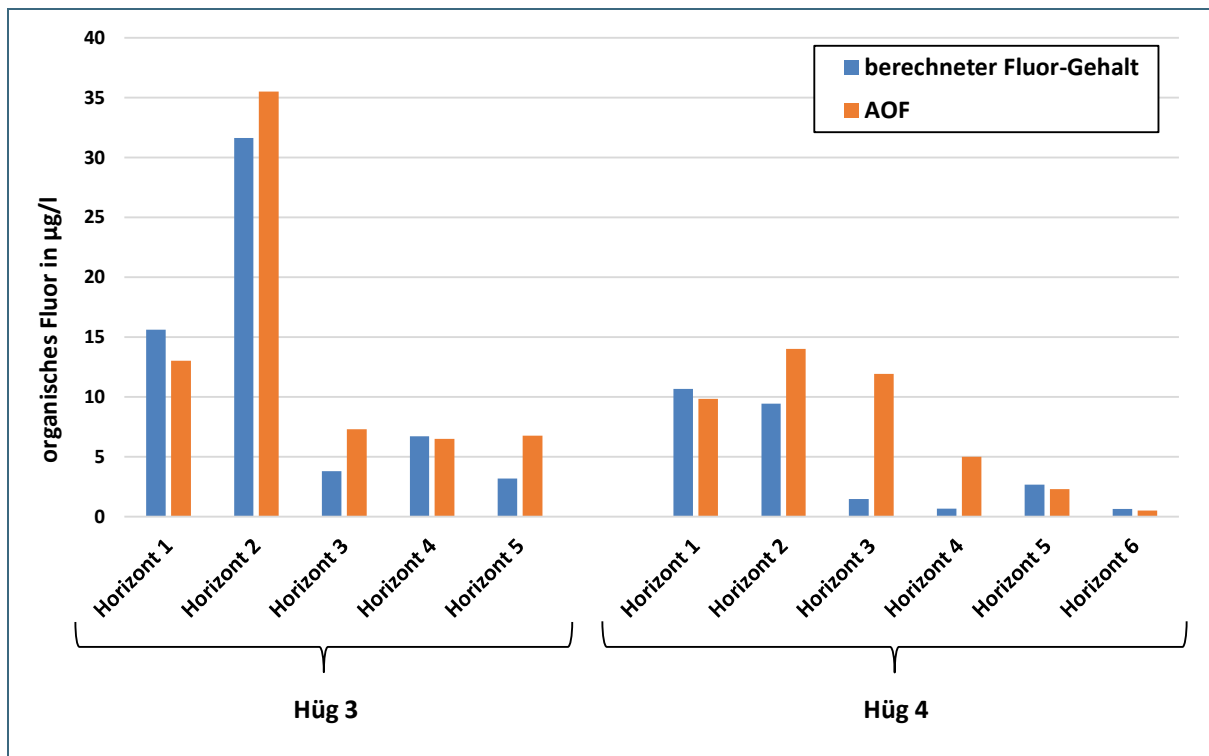


Abb. 14: Vergleich der AOF-Konzentration und der berechneten organischen Fluor-Konzentration im Eluat der einzelnen Horizonte für die Hügelsheim Lysimeter Hüg 3 und Hüg 4

3.3 KBr-Tracer

Um Informationen über die Wasserbewegung und Stofftransportprozesse in den Lysimetern zu bekommen, wurde im November 2019 auf den vier Lysimetern eine Kalium-Bromid-Lösung (KBr-Lösung) als Tracer aufgebracht. Bromid gilt generell als sehr guter Tracer um die Fließgeschwindigkeit im Boden festzustellen, da es als Anion kaum an Bodenpartikel bindet (Flury 2003). Zusätzlich können Rückschlüsse auf die Verlagerungsgeschwindigkeit leicht löslicher Stoffe gezogen werden (Prasuhn et al. 2015). Ein weiterer Vorteil dieses Tracers ist, dass das natürliche Vorkommen an Bromid im Boden sehr gering ist (Flury 2003).

Abb. 15 zeigt für die Lysimeter den prozentualen Anteil an Bromid der mit dem Sickerwasser ausgebracht wurde, sowie die kumulierte Menge an Sickerwasser die seit Aufbringen des Tracers angefallen ist. Der Br-Austrag im Sickerwasser der Lysimeter des Standorts Steinbach verhält sich unterschiedlich zu den Lysimetern des Standorts Hügelsheim. Dies ist auf die unterschiedlichen Bodenverhältnisse an den beiden Standorten zurückzuführen.

Der Kurvenverlauf der Lysimeter Stein 1 und Stein 2 verläuft zwar weitestgehend parallel zueinander, die prozentuale Menge an ausgetragenem Br unterscheidet sich aber stark. Die ersten Br-Konzentrationen im Sickerwasser wurden im Februar 2020 und damit 10 Wochen nach der Aufbringung des Tracers gemessen. Diese Konzentrationen sind allerdings sehr niedrig und der Austrag stagniert bis Mitte Juni 2020. Ab Juni 2020 steigt der prozentuale Br-Austrag dann stufenweise an, allerdings ist der Kurvenverlauf im Vergleich zum Standort Hügelsheim deutlich flacher. Generell ist der Austrag aus dem Lysimeter Stein 2 höher im Vergleich zum Lysimeter Stein 1. Dies zeichnet sich vor allem Anfang März 2021 ab, da bis zu diesem Zeitpunkt aus dem Lysimeter Stein 2 etwa 60 % des aufgegebenen Br mit dem Sickerwasser ausgebracht wurden, während aus dem Lysimeter Stein 1 nur etwa 40 % Br ausgebracht wurden. Seit Juli 2021 stagniert der prozentuale Br-Austrag des Stein 2 bei etwa 80 %. Der Br-Austrag des Stein 1 erreicht Anfang März 2022 etwa 80 % und steigt nur noch leicht an. Die Konzentrationen im Sickerwasser liegen Mitte Juli 2022 noch bei 34 mg/l, allerdings mit sinkender Tendenz. Die Ergebnisse lassen im Lysimeter Stein 1 auf eine Verweilzeit von etwa 28 Monaten schließen, im Lysimeter Stein 2 liegt sie nur bei etwa 20 Monaten.

Der Br-Austrag in den Lysimetern des Standort Hügelsheim (Hüg 3 und Hüg 4) verlief sehr parallel. Der prozentuale Austrag an Br stieg ab Anfang Februar 2020 stetig an, Ende Mai 2020 waren bereits 50 % des aufgetragenen Br mit dem Sickerwasser ausgebracht. Ab Ende Juli 2020, nachdem etwa 88 % des Br ausgebracht wurden, stagnieren die Zahlen und es wurde nur noch eine geringe Menge an Br ausgebracht. Bis Mitte Juli 2022 wurden etwa 94 % des aufgetragenen Br mit dem Sickerwasser ausgebracht, im Vergleich zu anderen Untersuchungen ist dies eine auffallend hohe Br-Wiederfindungsrate. Prasuhn et al. (2015) berichten bei Tracer-Versuchen auf 27 Lysimetern mit verschiedenen Böden und Kulturen von Wiederfindungsraten zwischen 2 und 80 %. Die Ergebnisse lassen in den beiden Lysimetern aus Hügelsheim auf eine Verweilzeit von etwa 9 Monaten schließen. Die vergleichsweise kurze Verweilzeit und hohe Br-Wiederfindungsrate sind auf den hohen Sandanteil am Standort Hügelsheim zurückzuführen (siehe Kapitel 2.3). Auf Grund der großen Hohlräume in Sandböden kann das Wasser hier sehr schnell versickern, die Nährstoffe werden mit dem Wasser ausgewaschen (LfU 2023).

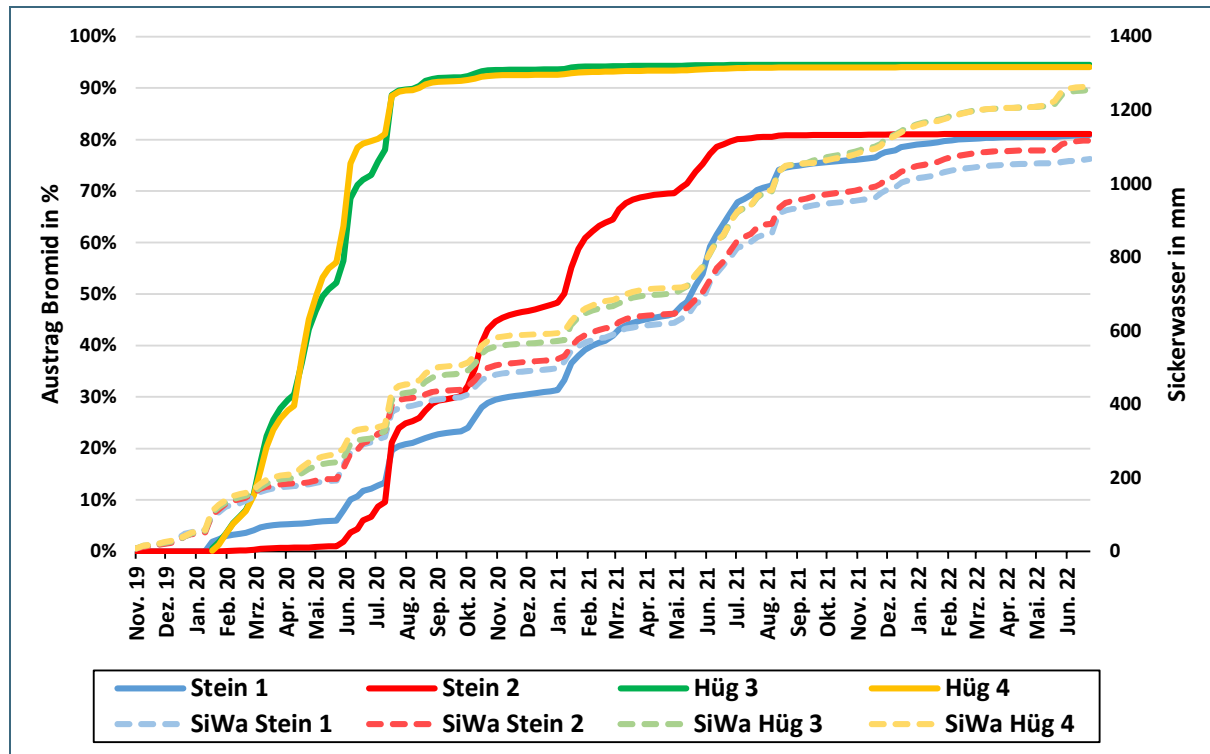


Abb. 15: Prozentualer Anteil an Bromid der mit dem Sickerwasser ausgetragen wurde und kumulierte Menge an Sickerwasser (SiWa) für alle vier Lysimeter

Abb. 16 zeigt die Br-Konzentration im Sickerwasser im Verhältnis zu der kumulierten Sickerwassermenge. Im Sickerwasser aller vier Lysimeter wurde nach dem Austrag von etwa 100 mm Sickerwasser das erste Mal eine geringe Br-Konzentration gemessen. Aber auch in dieser Grafik ist der Unterschied zwischen den Lysimetern der beiden Standorte deutlich zu erkennen.

Für die Lysimeter des Standorts Hügelsheim steigen die Konzentrationen schnell an, und erreichen mit etwa 700 mg/l nach 200 mm Sickerwasser ihren ersten Peak. Daraufhin sinken die Konzentrationen kurzzeitig leicht ab, erreichen nach 250 mm Sickerwasser aber einen zweiten Peak. Ab Erreichen des zweiten Peaks nehmen die Br-Konzentrationen stetig ab. Nach Anfallen von etwa 600 mm befinden sich die Br-Konzentrationen im Sickerwasser nur noch im einstelligen Bereich, ein Großteil des aufgetragenen Bromids ist somit ausgewaschen.

Im Vergleich dazu, ist der Kurvenverlauf der Steinbach Lysimeter deutlich flacher. Auffallend ist, dass die Kurven dieser beiden Lysimeter weniger parallel verlaufen. Im Sickerwasser des Lysimeter Stein 1 ist nach etwa 100 mm Sickerwasser eine erste Br-Konzentration von etwa 30 mg/l zu verzeichnen. Die Konzentration steigt langsam aber stetig an, die höchste Konzentration wird bei etwa 620 mm Sickerwasser mit 170 mg/l erreicht, danach sinkt die Konzentration wieder langsam aber stetig. Nach einer Sickerwassermenge von etwa 1070 mm liegt die Br-Konzentration noch bei 34 mg/l.

Auch im Sickerwasser des Lysimeter Stein 2 wurde die erste Br-Konzentration nach 100 mm Sickerwasser gemessen, allerdings ist diese Konzentration mit 0,4 mg/l sehr gering. Die Konzentration steigt erst langsam aber stetig an, ab einer Sickerwassermenge von 250 mm dann etwas stärker, und erreicht einen Peak mit 300 mg/l bei 440 mm Sickerwasser. Die Br-Konzentration nimmt nach Erreichen des Peaks stetig ab. Bei etwa 890 mm geht die Konzentration in den einstelligen Bereich, und geht langsam gegen 0.

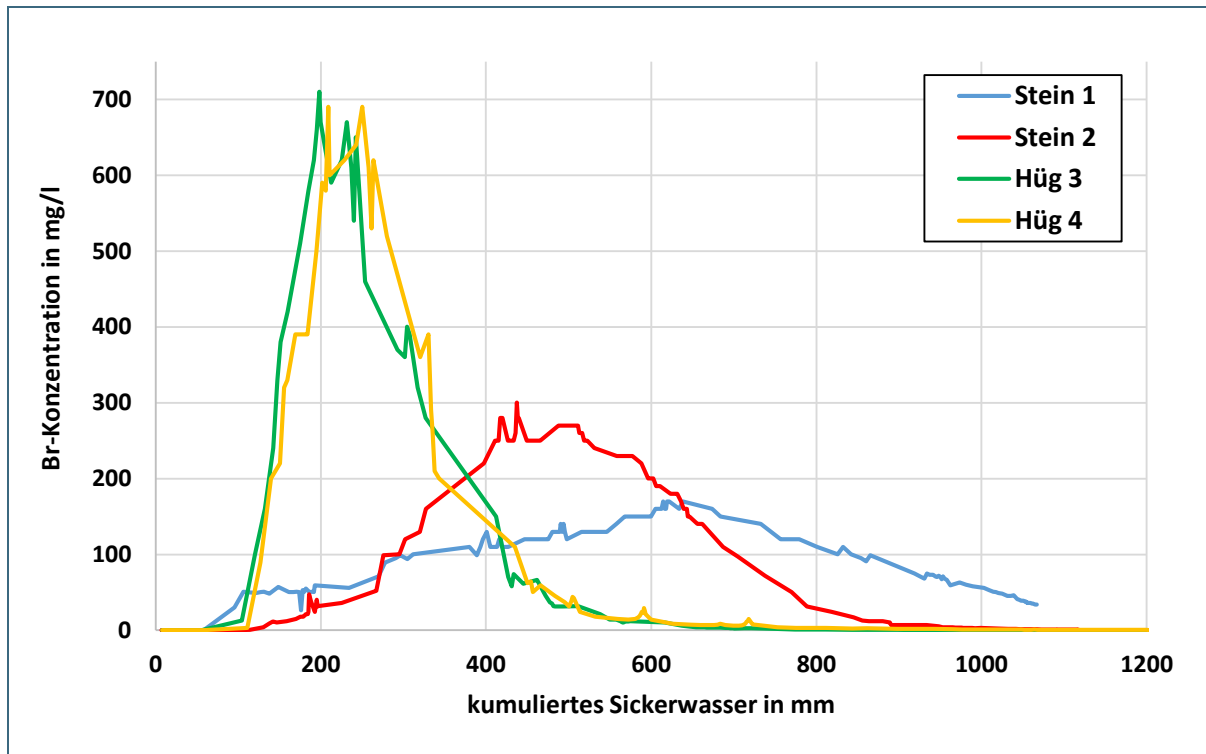


Abb. 16: Bromid Konzentration im Sickerwasser im Verhältnis zu der kumulierten Sickerwassermenge für alle vier Lysimeter

3.4 PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser

In Abb. 17 sind die PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser des Lysimeters Stein 1 sowie die Niederschlagsmenge und die Menge an Sickerwasser abgebildet. Bei der ersten Messung im September 2019 wurde die geringste PFAS-Konzentration mit etwa 5 µg/l gemessen, in den folgenden Messungen pendelt die PFAS-Konzentration im Sickerwasser in einem Bereich zwischen 6,3 µg/l und 6,8 µg/l. Eine leichte Abweichung ist im September 2020 mit 8 µg/l zu verzeichnen und im Zeitraum von April bis Mai 2021 mit Konzentrationen zwischen 5,4 und 5,8 µg/l. Ab Dezember 2021 steigt die Konzentration im Sickerwasser stetig leicht an und liegt Ende April 2022 bei 7,3 µg/l. Es sind keine Schwankungen der Konzentration, auch nicht in Abhängigkeit der Sickerwassermenge, zu erkennen.

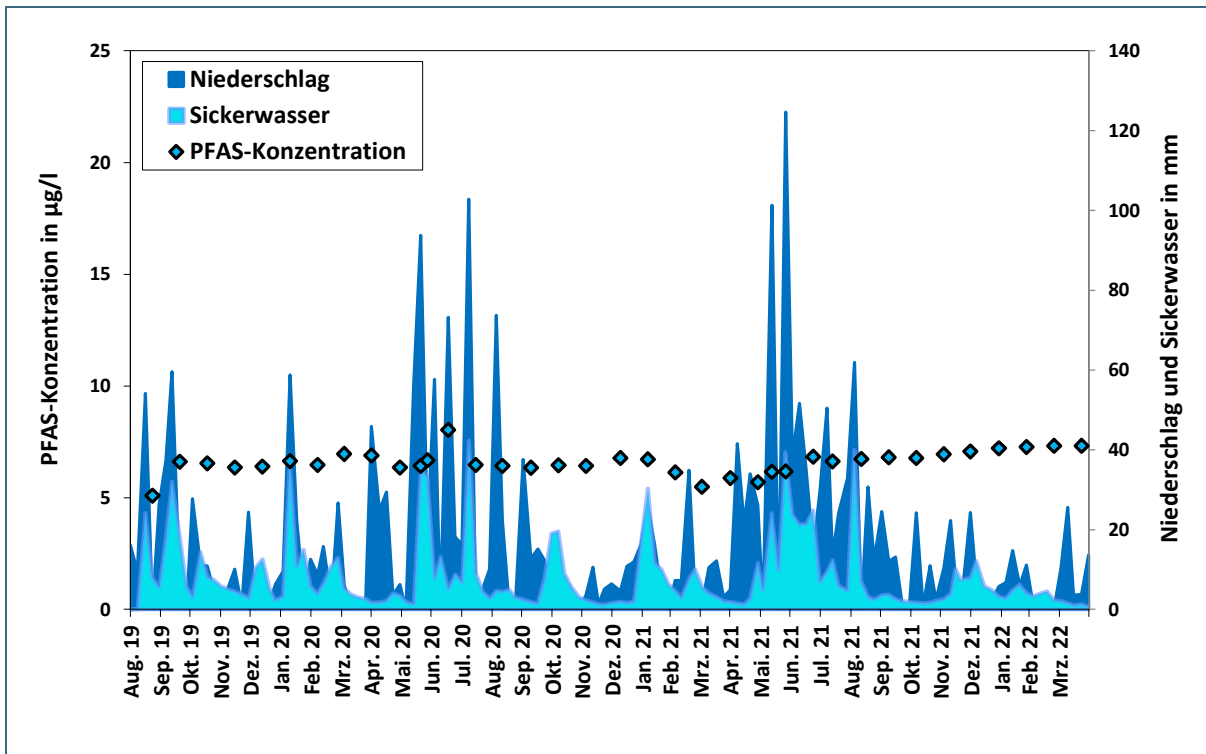


Abb. 17: PFAS-Konzentration im Sickerwasser des Lysimeters Stein 1 in µg/l, inklusive Menge an Niederschlag und Sickerwasser in mm

Die Zusammensetzung der PFAS-Konzentration im Sickerwasser des Lysimeters Stein 1 ist in Abb. 18 dargestellt. In größeren Konzentrationen konnten, wie zu erwarten, nur mobilere PFAS-Verbindungen (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA und PFOA) gemessen werden. PFOA macht hierbei den größten Anteil aus. Die niedrigen Konzentrationen im April und Mai 2021 sind sowohl auf sinkende PFOA Konzentrationen als auch auf einen Rückgang der Konzentration an kurzkettigen Verbindungen zurück zu führen. Die PFNA-Konzentration steigt über den Versuchszeitraum stetig von 0,01 µg/l auf 0,25 µg/l an.

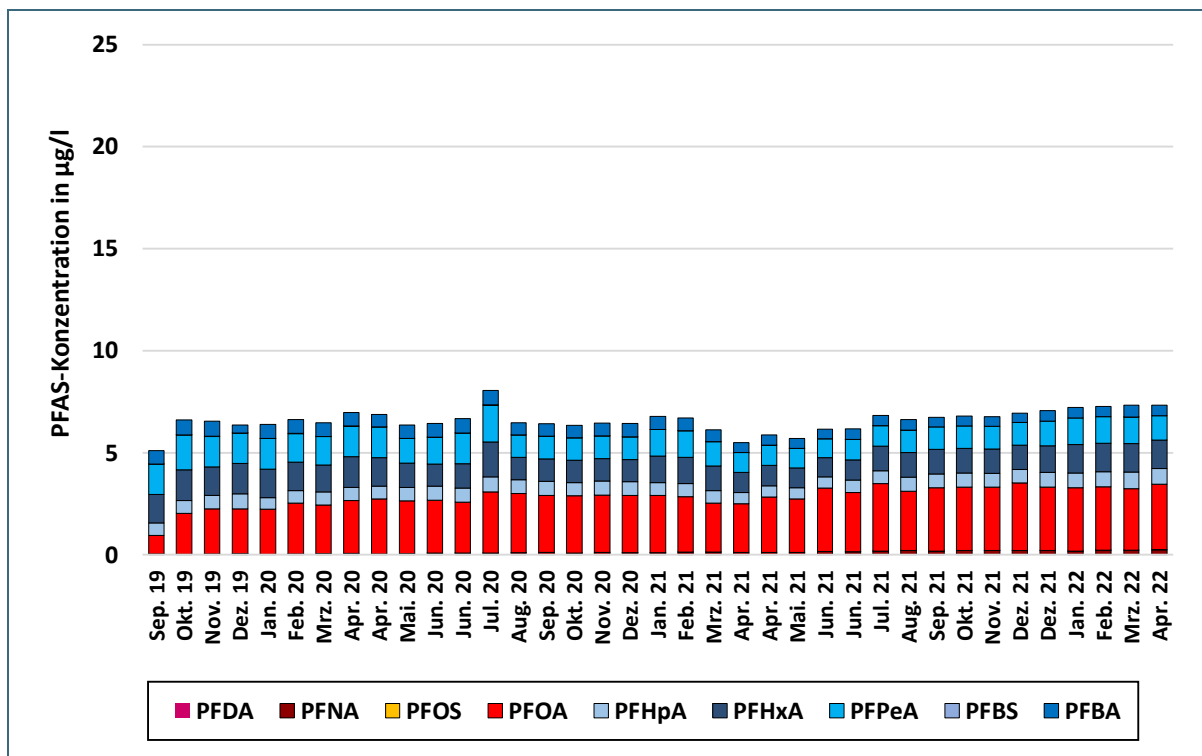


Abb. 18: Zusammensetzung der PFAS-Konzentration im Sickerwasser des Lysimeters Stein 1

Die PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser und die Sickerwassermengen des Lysimeters Stein 2, sowie der Niederschlag, sind in Abb. 19 abgebildet. Wie die Tracer Ergebnisse bereits vermuten lassen, sind die PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser des Lysimeters Stein 2 höher als in Stein 1. Parallel zu den Ergebnissen des Lysimeters Stein 1 ist in diesem Lysimeter die niedrigste PFAS-Konzentration mit etwa 13 µg/l bei der ersten Probenahme im September 2019 gemessen worden. In den darauffolgenden Messungen liegt die Konzentration zwischen etwa 18,5 und 20 µg/l. Eine kleine Spitze wird im Mai 2020 mit 22,5 µg/l erreicht, ab Juli 2020 nehmen dann die Konzentrationen langsam bis zu einem Wert von 15,3 µg/l im November 2020 ab. Von Januar 2021 bis Januar 2022 pendeln die Konzentrationen um einen Wert von etwa 16,5 µg/l mit Abweichungen nach oben im Juni und Juli 2021 (bis 18,7 µg/l) und Abweichungen nach unten im November 2021 (bis 15,5 µg/l). Ab Februar 2022 ist ein leichter Abwärtstrend zu verzeichnen.

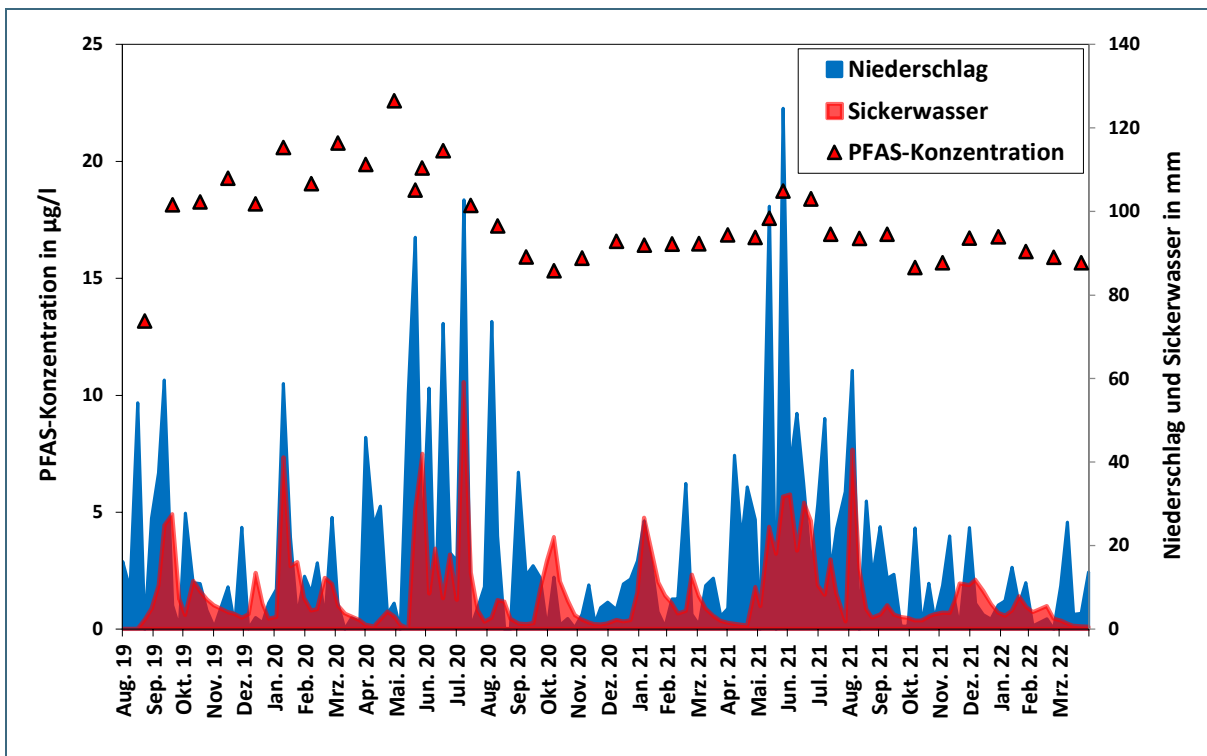


Abb. 19: PFAS-Konzentration im Sickerwasser des Lysimeters Stein 2 in µg/l, inklusive Menge an Niederschlag und Sickerwasser in mm

Abb. 20 zeigt die Zusammensetzung der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser des Lysimeters Stein 2. Parallel zu der Zusammensetzung im Lysimeter Stein 1, sind über den Großteil des Versuchszeitraum höhere Konzentrationen auch hier nur für die mobileren PFAS- Verbindungen PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA und PFOA nachzuweisen. Allerdings machen hier, vor allem zu Versuchsbeginn, die Verbindungen PFHxA und PFPeA den größten Anteil aus. Die PFOA-Konzentration nimmt stetig zu, während die Konzentration der kurzkettigen Verbindungen, insbesondere PFHxA und PFPeA, stark abnehmen. Zu Versuchsende macht die PFOA Konzentration fast 50 % der PFAS Konzentration im Sickerwasser aus. Im letzten Versuchsdrittel ist auch eine Zunahme der PFNA-Konzentration zu erkennen.

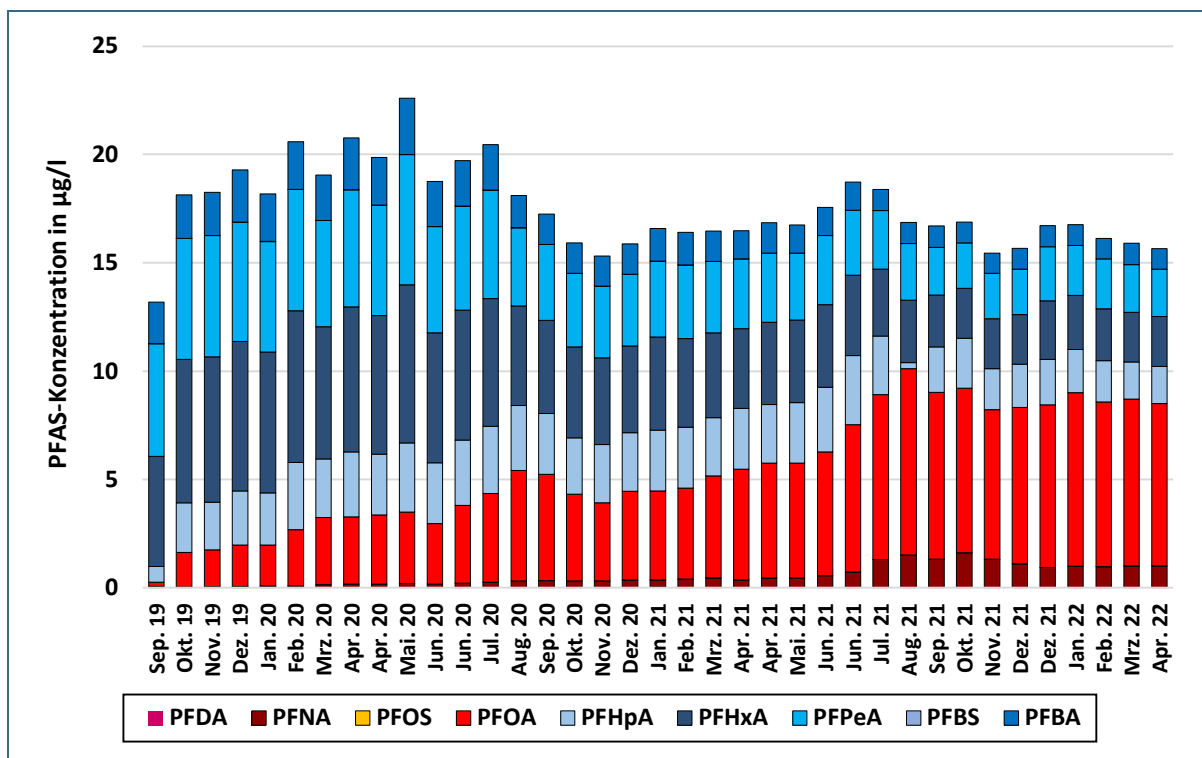


Abb. 20: Zusammensetzung der PFAS-Konzentration im Sickerwasser des Lysimeters Stein 2

Abb. 21 zeigt die PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser und die Sickerwassermenge des Lysimeters Hüg 3. Auch in dieser Abbildung ist zusätzlich die Höhe des Niederschlags abgebildet. Im Sickerwasser Hüg 3 sind im Vergleich zu den anderen Lysimetern in diesem Versuch die höchsten PFAS-Konzentrationen gemessen worden. Die niedrigste Konzentration wurde mit 18,5 µg/l auch hier im Sickerwasser der ersten Probenahme (September 2019) gemessen. Zwischen Okt 2019 und Februar 2020 liegen die Werte zwischen 23,5 und 25,1 µg/l. Zwischen März 2020 und Juni 2020 sinken die Konzentration dann bis zu einem Wert von 20,9 µg/l, steigen daraufhin wieder stärker an bis im Oktober 2020 ein Maximum von 31,7 µg/l erreicht wird. Anschließend sinken die PFAS-Konzentrationen mit leichten Wellenbewegungen stetig, und liegen zu Versuchsende in einem Bereich zwischen 18,4 und 19,5 µg/l.

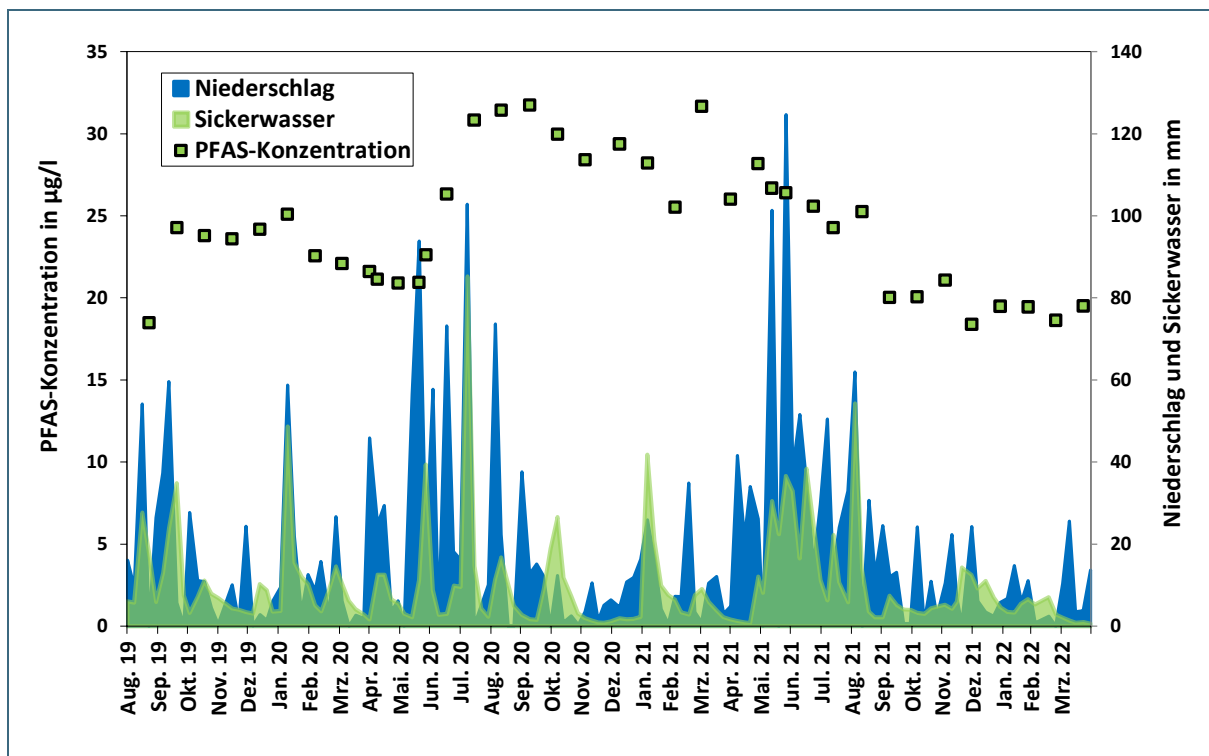


Abb. 21: PFAS-Konzentration im Sickerwasser des Lysimeters Hüg 3 in µg/l, inklusive Menge an Niederschlag und Sickerwasser in mm

In Abb. 22 ist die Zusammensetzung der PFAS-Konzentration im Sickerwasser des Lysimeters Hüg 3 abgebildet. Obwohl im Sickerwasser der Lysimeter dieses Standorts eine größere Anzahl an PFAS-Verbindungen gefunden wurde, setzt sich auch hier der größte Anteil aus den mobileren PFAS-Verbindungen PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA und PFOA zusammen. Für die PFAS-Verbindung PFOA wurden die größten Konzentrationen von bis zu 25 µg/l gemessen. Abb. 22 zeigt auch, dass über den gesamten Versuchszeitraum eine Abnahme der Konzentrationen an kurzkettingen Verbindungen, besonders PFPeA und PFHxA, stattfindet, während die Konzentrationsschwankungen auf PFOA zurückzuführen sind.

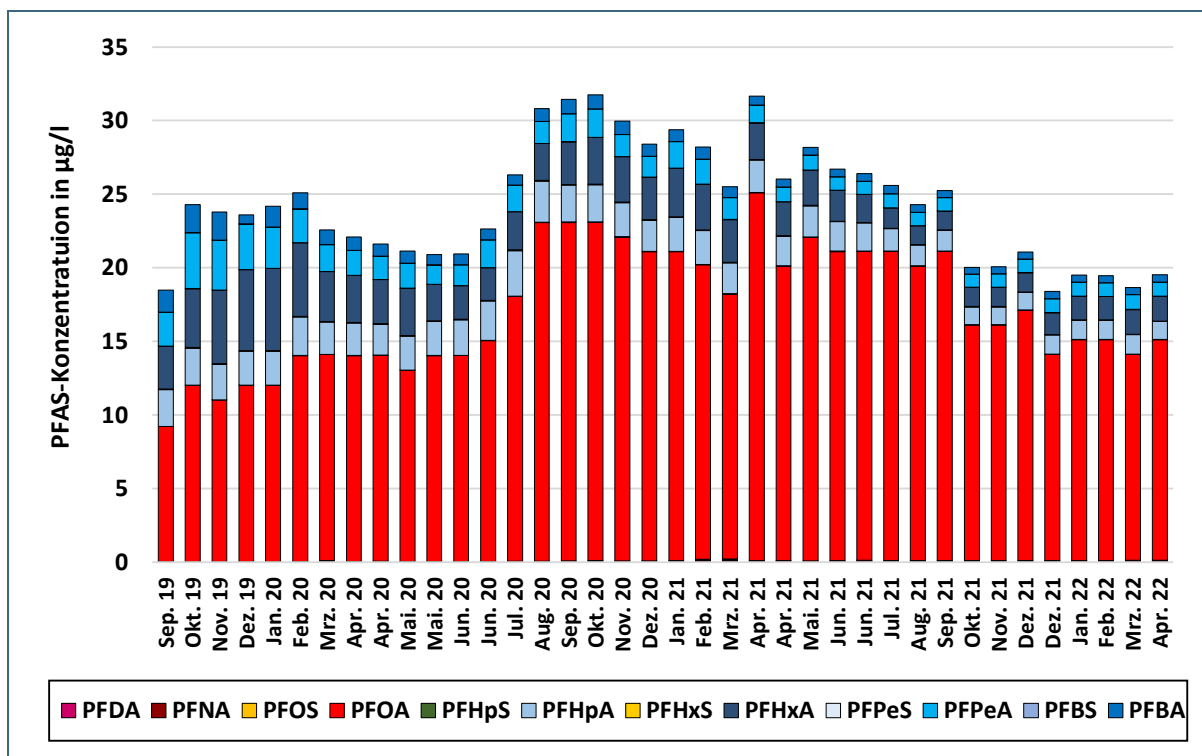


Abb. 22: Zusammensetzung der PFAS-Konzentration im Sickerwasser des Lysimeters Hüg 3

Auch im Sickerwasser des Lysimeters Hüg 3 ist über den Versuchszeitraum eine stetige Zunahme der PFNA-Konzentration (Abb. 23) zu erkennen, allerdings in einem niedrigen Konzentrationsbereich.

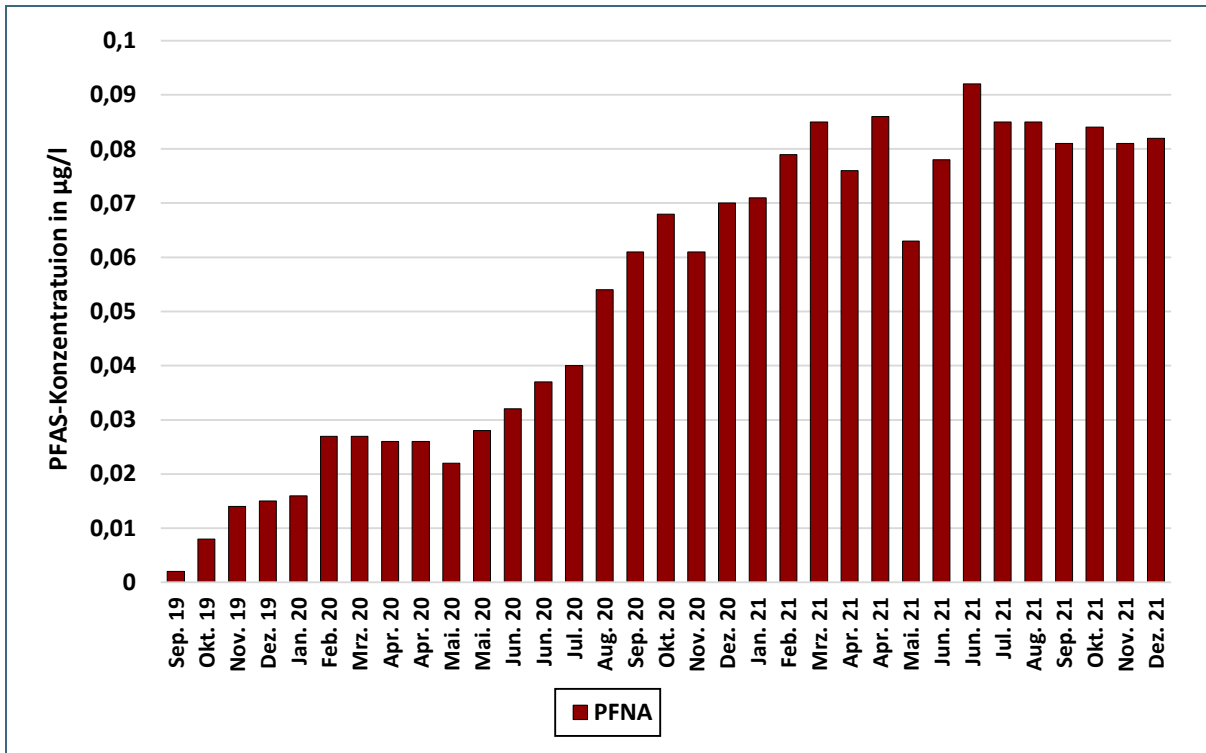


Abb. 23: Konzentrationsverlauf für PFNA im Sickerwasser des Lysimeters Hüg 3

Lysimeter Hüg 4 (Abb. 24) weist im Vergleich zu Hüg 3 deutlich geringere PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser auf. Auch der Kurvenverlauf der beiden Lysimeter verläuft nicht parallel zu einander. Zwar ist auch hier bei der ersten Probenahme mit 11,5 µg/l eine geringere Konzentration zu verzeichnen, allerdings finden sich dann die höchsten Konzentrationen im Zeitraum zwischen Oktober 2019 und Februar 2020 mit einem Maximum von 16,5 µg/l im November 2020. Im April 2020 sinken die PFAS-Konzentrationen auf 10,5 µg/l ab. Anschließend zeigt sich ein leicht zunehmender Trend bis im April 21 eine Konzentration von 12,5 µg/l erreicht wird. Im restlichen Versuchszeitraum liegen die Konzentrationen in einem Bereich zwischen 8,9 und 10,9 µg/l.

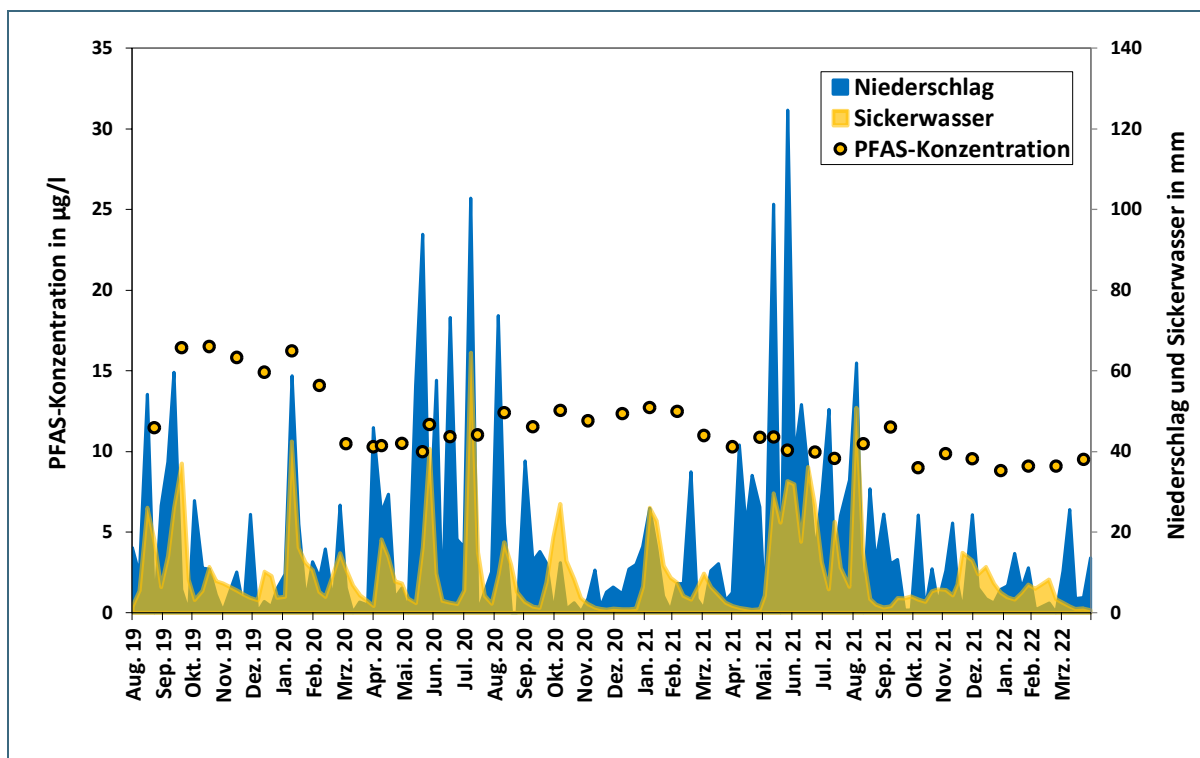


Abb. 24: PFAS-Konzentration im Sickerwasser des Lysimeters Hüg 4 in $\mu\text{g/l}$, inklusive Menge an Niederschlag und Sickerwasser in mm

Abb. 25 zeigt die Zusammensetzung der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser des Lysimeters Hüg 4. Die Zusammensetzung der PFAS-Verbindungen in Hüg 4 ist analog zu der Zusammensetzung im Lysimeter Hüg 3. Auch hier macht PFOA den größten Anteil aus, allerdings sind im Sickerwasser dieses Lysimeters die PFOA Konzentrationen zu Versuchsbeginn (ab der zweiten Probenahme im Oktober 2019) mit $10 \mu\text{g/l}$ am höchsten, pendeln sich dann ab April 2020 auf einem Niveau zwischen $5,4$ und $5,9 \mu\text{g/l}$ ein, beziehungsweise zwischen $6,7$ und $7,9 \mu\text{g/l}$ ab Juni 2020. Parallel zu Hüg 3 nehmen die Konzentrationen der kurzketigen PFAS Verbindungen im Sickerwasser über den dargestellten Versuchszeitraum ab, während die Schwankungen der PFAS Konzentrationen auf PFOA zurückzuführen sind.

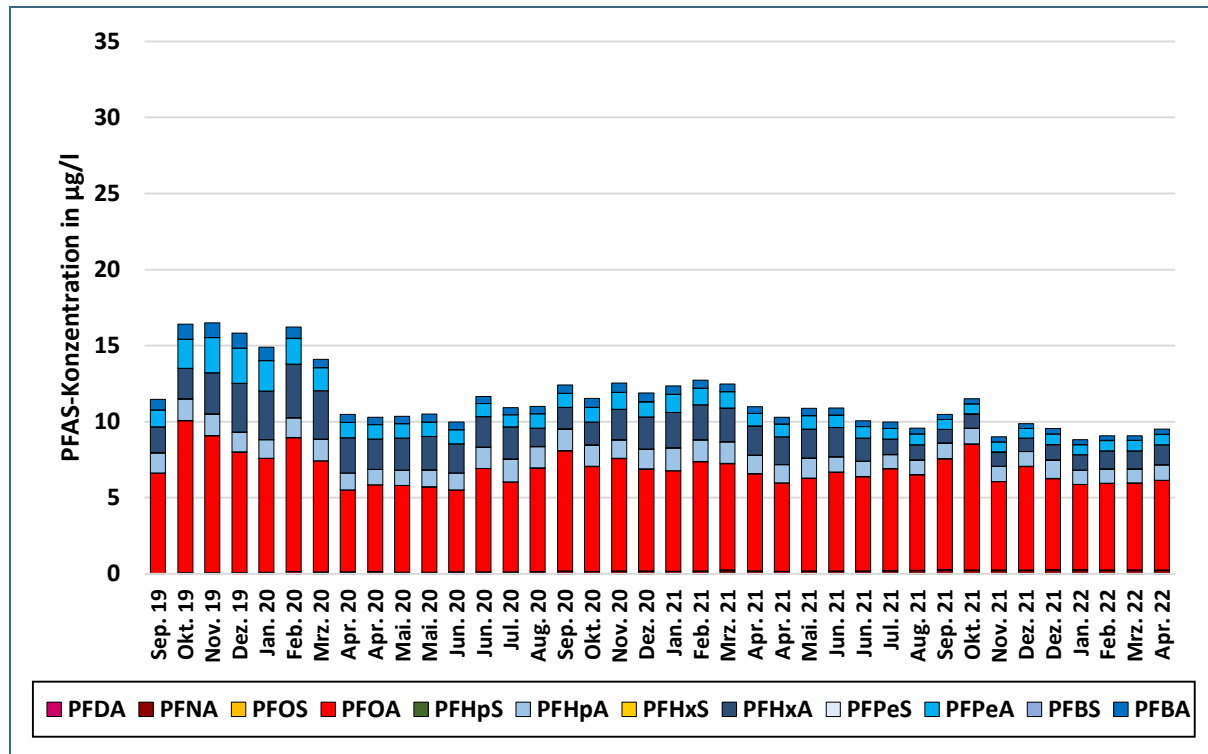


Abb. 25: Zusammensetzung der PFAS-Konzentration im Sickerwasser des Lysimeters Hügel 4

Die Ergebnisse zum Verlauf der PFAS-Konzentrationen in den vier Lysimetern bestätigen die Ergebnisse der Kleinlysimeter, die zeigen, dass kein Zusammenhang zwischen der PFAS-Konzentration und der Niederschlags- bzw. Sickerwassermenge nachgewiesen werden kann. Dies passt auch zu Lysimeterversuchen die in der Vergangenheit bereits am LfU Wielenbach durchgeführt wurden. Von 2008 bis 2012 wurden zwei Lysimeter betrieben, die mit PFAS belastetem Klärschlamm beaufschlagt waren. Zusätzlich liefen von 2008 bis 2015 beziehungsweise 2022 Untersuchungen an drei mit PFAS kontaminierten Lysimetern aus dem Raum Gendorf. Die PFAS Konzentrationen im Sickerwasser der verschiedenen Lysimeter verhielten sich sehr unterschiedlich, aber für keinen der Lysimeter konnte ein signifikanter Zusammenhang zwischen Niederschlags- bzw. Sickerwassermenge und PFAS-Konzentration nachgewiesen werden (Ulrich et al. 2019).

Röhler et al. (2021) konnten bei Auswertungen von Sickerwasserdaten einer mit PFAS kontaminierten Fläche in NRW, die über einen Zeitraum von 12 Jahren gesammelt wurden, einen saisonalen Einfluss auf kurzkettige Verbindungen nachweisen. Dieser Einfluss wurde voraussichtlich durch Produktion und Akkumulation dieser Verbindungen im Frühling und Sommer hervorgerufen. Für langkettige Verbindungen konnte der Einfluss nicht nachgewiesen werden.

Im Sickerwasser der Lysimeter aus Steinbach und Hügelsheim konnte dieser saisonale Einfluss nicht nachgewiesen werden. Grundsätzlich zeigt sich über den Versuchszeitraum ein Rückgang der Konzentrationen an kurzkettigen Verbindungen, während die Konzentration an PFNA stetig zunimmt.

Der Leitfaden zur PFAS-Bewertung des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz (BMUV) gibt für PFNA im Grundwasser einen Geringfügigkeitschwellenwert von 0,06 µg/l vor. Wird dieser Wert überschritten liegt eine schädliche Veränderung der Grundwasserbeschaffenheit vor (BMUV 2022). Zunehmende PFNA-Konzentrationen im Sickerwasser sowohl am Standort Steinbach, als auch am Standort Hügelsheim, könnten zukünftig beträchtliche Auswirkungen auf die Grundwasserbeschaffenheit vor Ort haben.

3.5 Precursor im Sickerwasser

Precursor sind in der Regel weniger mobil als die perfluorierten Carbon- oder Sulfonsäuren, und werden somit kaum mit dem Sickerwasser ausgetragen. Die Zusammenhänge zwischen Bodeneigenschaften und dem Transport der verschiedenen PFAS sind sehr komplex. Grundsätzlich gilt, kurzkettige PFAS sind mobiler als langkettige, und negativ geladene PFAS sind mobiler als neutral oder positiv geladene PFAS. Die perfluorierten Carbon- oder Sulfonsäuren wie PFOS und PFOA weisen bei in der Umwelt üblichen pH Bedingungen eine negative Ladung auf, während Precursor oft neutral (z.B. 6:2 diPAP), positiv oder zwitterionisch (z.B. 6:2 FTAB) sind (Lyu et al. 2022). Die Organische Substanz im Boden weist bei pH 7 oder mehr eine negative Ladung auf. Mit zunehmendem pH-Wert werden organische Substanzen und Tonminerale zunehmend negativ geladen (Nguyen et al. 2020). Negativ geladene PFAS werden von diesen Partikeln elektrostatisch abgestoßen und somit deren Transport begünstigt (Adamson et al. 2020, Nguyen et al. 2020). Die Sorption von neutralen PFAS, wie es ein Großteil der Precursor in diesem Versuch sind, weisen kaum einen Zusammenhang mit den Bodeneigenschaften auf (Nguyen et al. 2020).

Abb. 26 zeigt den Anteil aus unbekanntem Fluorverbindungen im Sickerwasser der vier Lysimeter. Dieser wurde aus dem Verhältnis aus gemessenem AOF und berechnetem Fluorgehalt der einzelnen PFAS-Verbindungen aus den Sickerwasserproben errechnet. Die Sickerwasserproben der Lysimeter des Standorts Steinbach enthalten durchschnittlich einen Anteil von 20-35 % an unbekanntem Fluorverbindungen. Im Gegensatz dazu weist das Sickerwasser der beiden Hügelsheim Lysimeter überwiegend 0-10 % unbekanntem Fluorverbindungen auf.

Betrachtet man die Ergebnisse der AOF-Auswertung der Eluate (siehe Kapitel 3.2) würde man genau das entgegengesetzte Ergebnis erwarten. Diese Ergebnisse zeigten unbekanntem Fluorverbindungen in allen Horizonten des Standorts Hügelsheim, während am Standort Steinbach der AOF vollständig über die gemessenen PFAS Konzentrationen erklärt werden kann.

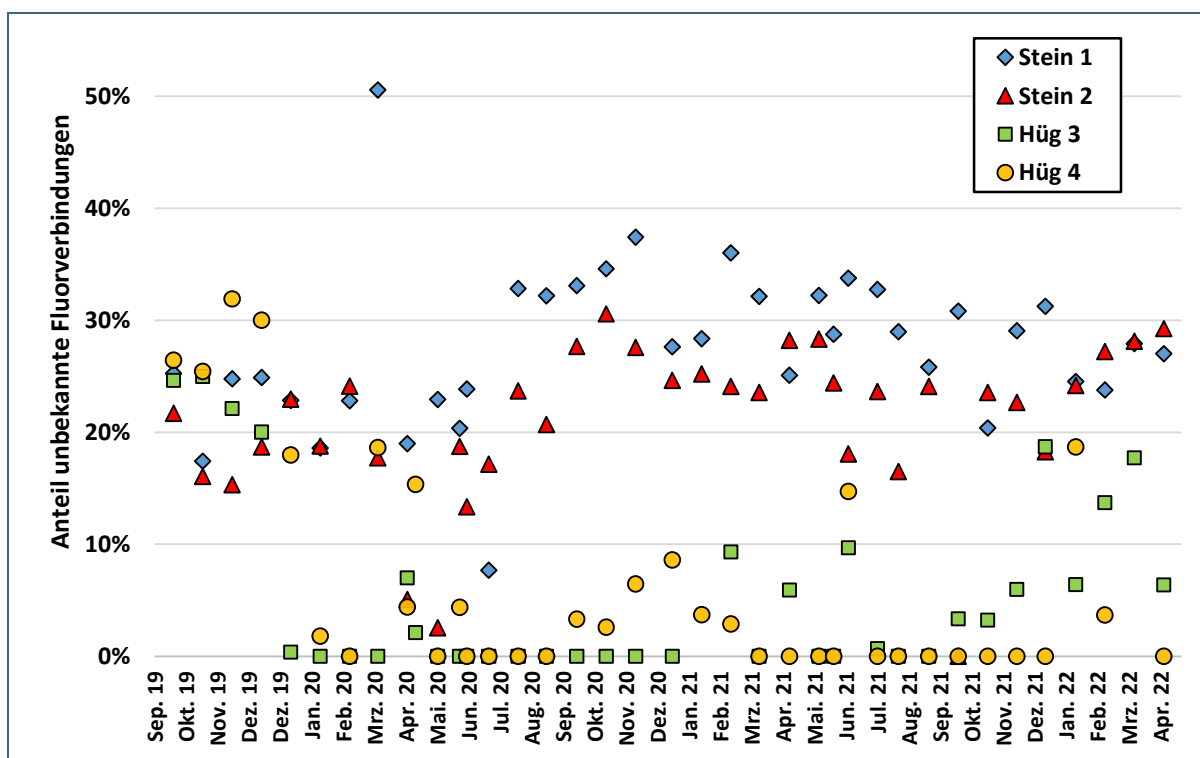


Abb. 26: Anteil unbekannter Fluorverbindungen im Sickerwasser der vier Lysimeter

An einzelnen Sickerwasserproben wurde stichprobenartig der TOP-Assay (Total Oxidizable Precursor Assay) durchgeführt. Beim TOP-Assay werden die Proben oxidativ aufgeschlüsselt und dabei die polyfluorierten Precursor, die größtenteils bislang nicht analysierbar sind, zu den analytisch erfassbaren perfluorierten Carbonsäuren abgebaut. Ein Vergleich zwischen den mit der Standardanalytik erfassten PFAS Konzentrationen und den gemessenen PFAS Konzentrationen nach Durchführung des TOP-Assays gibt Aufschluss über den Anteil an unbekanntem Precursor.

Abb. 27 zeigt beispielhaft die PFAS Konzentrationen vor und nach TOP-Assay für jeweils eine Probe pro Lysimeter. Es wurde keine Zunahme der PFAS Konzentrationen im Sickerwasser nach Durchführung des TOP-Assays festgestellt. Die Unterschiede zwischen den Konzentrationen vor und nach Top-Assay liegen für alle vier Lysimeter im Bereich der Messunsicherheit von 30 bis 40 %. Im Gegensatz zu den AOF Ergebnissen, lässt sich aus den Ergebnissen des TOP-Assay schließen, dass sich im Sickerwasser der Lysimeter keine unbekanntem Precursor befinden. In einer Studie des LUBW (2022) zum TOP-Assay wurden unter anderem Bodeneluate aus dem PFAS-Schadensfall in der Region Rastatt/Baden-Baden untersucht. Die Ergebnisse dieser Studie zeigen das im Bodeneluat nur ein geringer Anteil oxidierbarer Precursor vorhanden ist.

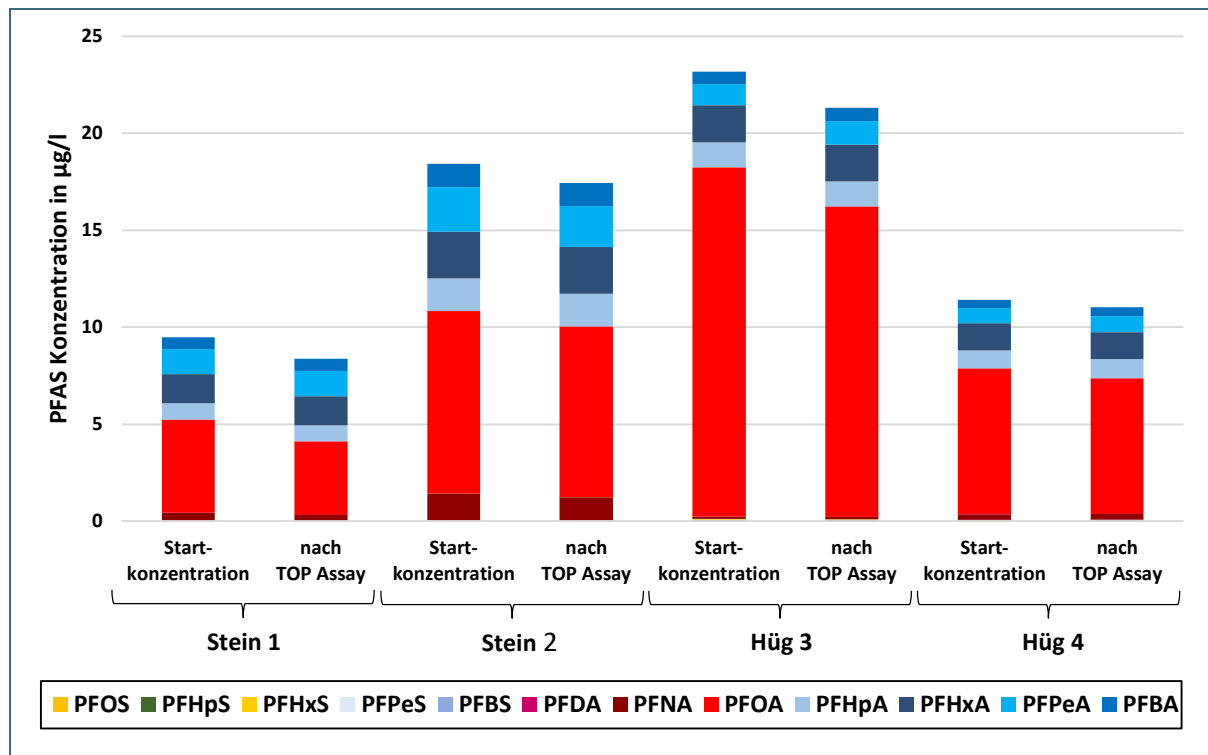


Abb. 27: PFAS Konzentrationen vor und nach TOP-Assay im Sickerwasser der vier Lysimeter

Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt, dass sich der AOF und der TOP-Assay nur sehr schwer vergleichen lassen. Der AOF ist ein Summenparameter der organisch gebundenes Fluor aus wasserlöslichen organischen Fluorverbindungen erfasst, und damit neben den PFAS auch andere Organofluorverbindungen wie zum Beispiel fluorierte Pflanzenschutzmittel- oder Arzneimittelwirkstoffe (LUBW 2022). Der TOP-Assay hingegen ist ein PFAS-selektives Verfahren, das aber den Nachteil hat, dass sich Ether-basierte PFAS wie zum Beispiel HFPO-DA nicht mit dem TOP abbauen lassen (Joerss et al. 2020).

3.6 PFAS Bilanz

Da die PFAS Konzentrationen einmal monatlich in einer Wochenmischprobe ermittelt und die Frachten anhand dieser Konzentrationen und der anfallenden Sickerwassermengen auf den Monat zurück gerechnet werden, ist nur eine annähernde Frachtermittlung möglich. Die im gesamten Lysimeterkörper enthaltene Menge an PFAS wurde ebenfalls nur durch eine annähernde Rechnung ermittelt. Dabei wurden über Gesamtgewicht und Trockengehalt beim Einbau, die Gesamtstoffgehalte der einzelnen Horizonte, deren Dichte und Abmessungen die ungefähre Menge abgeschätzt.

Parallel zu den Kleinlysimetern (LfU 2021), liegen die Konzentrationen der kurzkettigen Verbindungen im Feststoff der vier Großlysimeter meist unter der Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg. Aus diesem Grund wurde auch hier für die Berechnung der im gesamten Lysimeterkörper enthaltenen mobileren Verbindungen die Messwerte aus dem Eluat herangezogen. Für die nicht mobilen Verbindungen wurde mit den Werten aus der Feststoffbestimmung gerechnet.

Abb. 28 zeigt für die vier Lysimeter die Gehalte der mobileren PFAS Verbindungen des gesamten Lysimeterkörpers, berechnet aus den Eluaten, im Vergleich zu den PFAS Frachten die mit dem Sickerwasser ausgetragen wurden. Wie die Kleinlysimeterversuche gezeigt haben, werden aufgrund der hohen Konzentrationen an Precursor im Oberboden die kurzkettigen Verbindungen stets nachgeliefert. Dies bestätigt sich auch durch die Ergebnisse der Großlysimeter. Im April 2022, und damit nach zweieinhalb Jahren Versuchslaufzeit, wurden aus den Lysimetern Stein 2, Hüg 3 und Hüg 4 die kurzkettigen Verbindungen PFBA, PFPeA, PFHxA und PFHpA jeweils zu 90 bis 140 % mit dem Sickerwasser ausgetragen. Zu Versuchsende können im Sickerwasser selbst aber noch Konzentrationen im µg/l Bereich gemessen werden. Der Lysimeter Stein 1 weicht mit seinen Werten von den restlichen Lysimetern ab, hier wurden diese Verbindungen nur zu etwa 38-45 % mit dem Sickerwasser ausgetragen. In Anbetracht dessen, dass die Stoffe bereits vor etwa 15 Jahren auf den Flächen ausgebracht wurden und der Lysimeter seit zweieinhalb Jahren betrieben wird, handelt es sich auch hier um erhebliche Frachten.

Vergleichbare Ergebnisse konnten auch im Rahmen des SiWaPFC Projekts gewonnen werden (Grathwohl et al. 2022). Um Erkenntnisse über das Verhalten von PFAS auf dem Pfad Boden-Grundwasser zu erhalten, führten Grathwohl et al. (2022) im Rahmen des Projekts Säulen- und Batch-Versuche mit Bodenproben aus der Region Rastatt/Baden-Baden und Mannheim durch. Die Ergebnisse zeigen, dass beim Abbau der Precursor hauptsächlich die mobilen C4-C8 PFCAs entstehen, und diese die PFAS-Verteilung im Grundwasser dominieren.

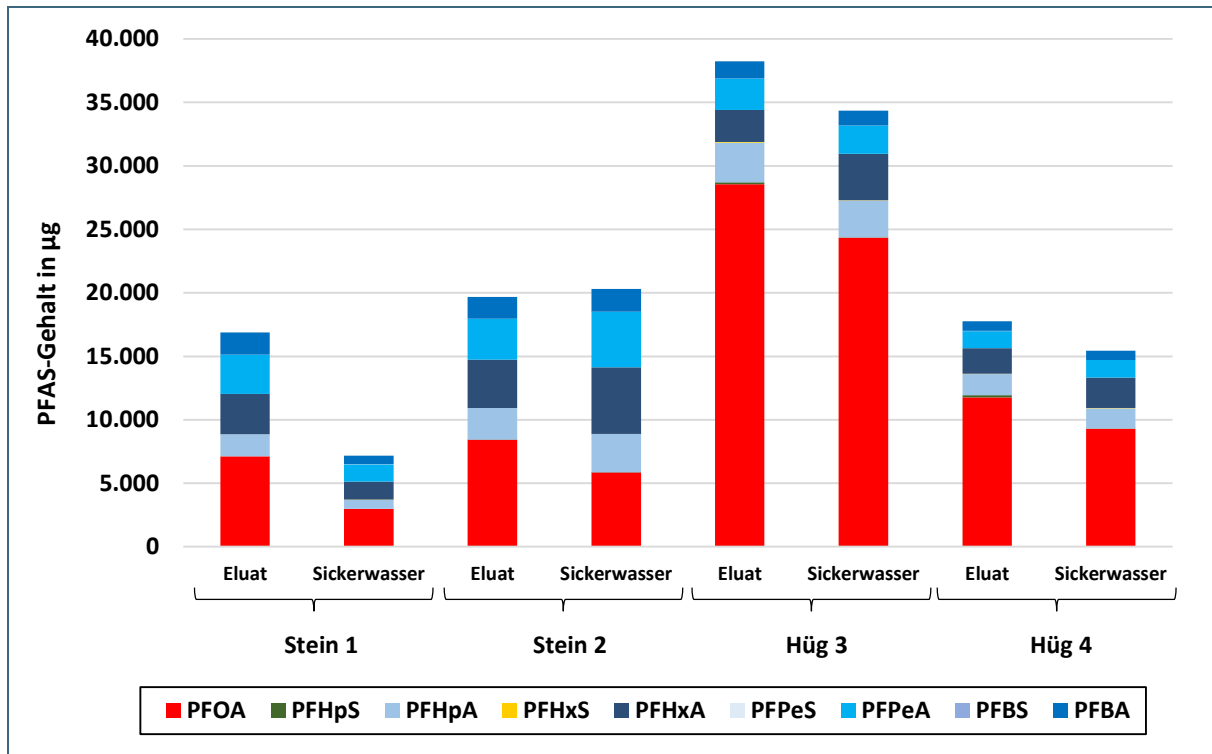


Abb. 28: Vergleich zwischen dem Gehalt an mobileren PFAS Verbindungen im Eluat und der Fracht der mobileren Verbindungen im Sickerwasser über den Versuchszeitraum

Die Gehalte der langkettigen PFAS Verbindungen im Lysimeterkörper, berechnet aus den Feststoffgehalten, sind im Vergleich zu den Frachten die mit dem Sickerwasser ausgetragen wurden in Abb. 29 dargestellt. Mit dem Sickerwasser wurden nur PFOS, PFNA und PFDA ausgetragen und diese nur in geringen Mengen. Für PFOS und PFDA liegt der Anteil zwischen 0,01 und 0,06 %, für PFNA zwischen 1,0 und 8,5 %. Die PFNA Konzentration im Sickerwasser steigt allerdings über den Versuchszeitraum stetig an.

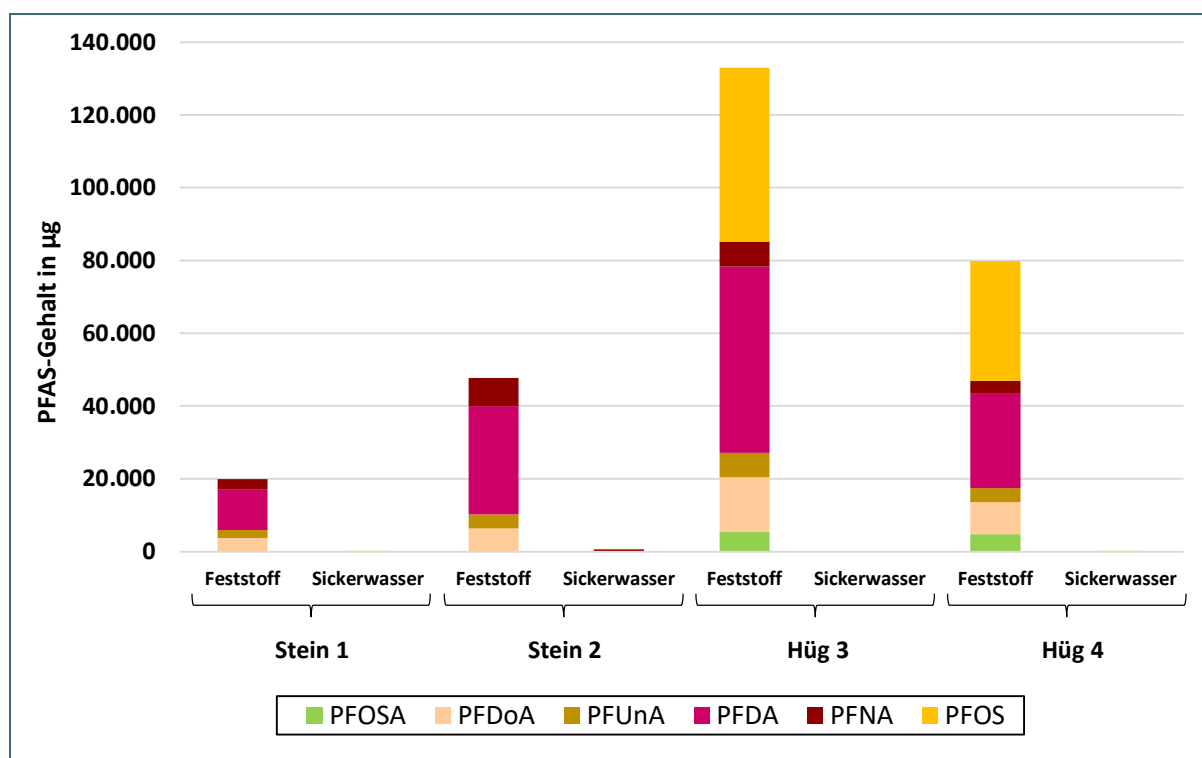


Abb. 29: Vergleich zwischen dem Gehalt an langkettigen PFAS Verbindungen im Feststoff und der Fracht der langkettigen Verbindungen über den Versuchszeitraum

3.7 PFAS Konzentration im Getreide

Seit 2017 wird in Baden-Württemberg das Vor-Ernte-Monitoring (VEM) durchgeführt, hierbei werden Pflanzen, die von mit PFAS verunreinigten Flächen stammen, vor der Ernte auf ihre PFAS Konzentrationen untersucht. Die vorläufigen Beurteilungswerte (BUW) (siehe Tab. 1), die das Ministerium für Ernährung, Ländlichen Raum und Verbraucherschutz Baden-Württemberg (MLR) festgelegt hat, werden bei der Bewertung berücksichtigt (Regierungspräsidium Karlsruhe 2022). In diesem Rahmen wurden auch in der Vergangenheit PFAS Konzentrationen in Pflanzen der Flächen Steinbach und Hügelsheim erhoben. Untersuchungen der auf den Lysimetern angebauten Getreidepflanzen haben sich somit angeboten.

Tab. 1: Vorläufige Beurteilungswerte (BUW) für Lebensmittel für PFC bzw. PFAS des Ministerium für Ernährung, Ländlichen Raum und Verbraucherschutz Baden-Württemberg (MLR) (Regierungspräsidium Karlsruhe 2022)

Pflanzliche Lebensmittel	BUW PFBA in µg/kg	BUW PFBS in µg/kg	BUW PFPeA in µg/kg	BUW PFHxA in µg/kg	BUW PFHpA in µg/kg	BUW PFDA in µg/kg
Obst und Gemüse	9,4	5,7	2,8	5,7	<2	<2
Getreide	21	13	6,5	13	<2	<2

Im Jahr 2019/20 wurde auf den Lysimetern Wintergerste (Steinbach Lysimeter) beziehungsweise Sommergerste (Hügelsheim Lysimeter) angebaut. Tab. 2 zeigt die PFAS Konzentrationen, die im Gerstenkorn der Getreidepflanzen für die vier Lysimeter gemessen wurden. Studien zeigen, dass für Gerste die Verlagerung von PFAS in generative Pflanzenteile gering ist (Sacher et al. 2019). Dies zeigt sich auch in unseren Ergebnissen. Im Gerstenkorn der Lysimeter Hüg 1 und Hüg 2 wurden keine

PFAS gemessen. Im Gerstenkorn der Lysimeter Stein 1 und Stein 2 fanden sich PFBA- Konzentrationen zwischen 2,3 und 3,6 µg/kg. PFPeA wurde nur im Korn des Lysimeter Stein 2 mit 3,0 µg/kg gemessen.

	Stein 1 in µg/kg	Stein 2 in µg/kg	Hüg 3 in µg/kg	Hüg 4 in µg/kg
PFBA	2,3	3,6	u.B.	n.n.
PFPeA	u.B.	3,0	n.n.	n.n.
PFHxA	n.n.	u.B.	n.n.	n.n.
PFHpA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFOA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFNA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFDA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFUnA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFDoA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFBS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFHxS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFOS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFDS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Summe	2,3	6,6	0,0	0,0

Tab. 2:
PFAS-Konzentrationen im Korn der Gerste (2020)
u.B. = unter Bestimmungsgrenze
n.n. = nicht nachgewiesen

2021 wurde auf den Lysimetern Winterweizen angebaut. Tab. 3 zeigt die Konzentrationen die im Korn des geernteten Weizens gemessen wurden. Starke Unterschiede zwischen den Lysimetern Stein 1 (43 µg/kg PFAS) und Stein 2 (80 µg/kg PFAS) spiegeln die Konzentrationsunterschiede im Boden wider. Die Lysimeter Hüg 3 und Hüg 4 weisen mit 28 und 24 µg/kg vergleichbare Konzentrationen auf. Im Weizenkorn der vier Lysimeter konnten nur die kurzkettigen Verbindungen PFPrA, PFBA, PFHxA und PFHpA gefunden werden. Im Lysimeter Stein 2 wird der Beurteilungswert für PFBA überschritten. Obendrein wird der Beurteilungswert für PFPeA in den Lysimetern Stein 1, Stein 2 und Hüg 3 überschritten.

Sacher et al. (2019) führten in den Jahren 2016 und 2017 Pflanzversuche mit Weizen an den Standorten Steinbach und Hügelsheim durch. Die Median Konzentrationen gemessen im Weizenkorn des Standorts Steinbach lagen bei 101 µg/kg (2016) beziehungsweise 97 µg/kg (2017). Die PFAS Konzentrationen gemessen im Korn der Lysimeter Stein 1 und Stein 2 liegen somit unter den Median-Werten der Jahre 2016 und 2017. Am Standort Hügelsheim übersteigen die Konzentrationen im Korn der Lysimeter mit 24 bzw 28 µg/kg hingegen die Median-Ergebnisse von Sacher et al. (2019) sowohl für das Jahr 2016 (16 µg/kg) als auch für das Jahr 2017 (9 µg/kg). Grund für die teilweise große Varianz der Konzentrationen zwischen den Erntejahren und den Standorten sind die Unterschiede der PFAS-Belastung im Boden (Sacher et al. 2019).

	Stein 1 in µg/kg	Stein 2 in µg/kg	Hüg 3 in µg/kg	Hüg 4 in µg/kg
PFPrA	8,2	14	6,0	4,9
PFBA	20	36	12	10
PFPeA	10	21	6,8	6,0
PFHxA	5,2	9,0	3,5	3,2
PFHpA	n.n.	u.B.	n.n.	n.n.
PFOA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFNA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFDA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFUnDA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFDoDA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFOS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Summe	43	80	28	24

Tab. 3:
PFAS-Konzentration im Korn des Winterweizens (2021)

u.B. = unter Bestimmungsgrenze

n.n. = nicht nachgewiesen

Zusätzlich zu den generativen wurden auch die vegetativen Pflanzenteile (Gersten- und Weizenstroh) auf PFAS Konzentrationen untersucht. Untersuchungen zeigen, dass PFAS in vegetativen Pflanzenteilen in höheren Konzentrationen akkumulieren als in generativen (Wang et al. 2020). Dies ist wahrscheinlich auf eine Anreicherung durch den Transpirationsstrom der Pflanze zurückzuschließen (Wang et al. 2020).

Auch im Gerstenstroh (Tab. 4) der vier Lysimeter konnten höhere Konzentrationen im Vergleich zum Korn gemessen werden. Für drei der Lysimeter liegen die PFAS Konzentrationen in einem Bereich zwischen 18 und 24 µg/kg. Der Lysimeter Stein 2 macht mit 44 µg/kg einen Ausreißer nach oben. Den größten Anteil machen die kurzkettingen Verbindungen PFBA und PFPeA aus. Im Lysimeter Stein 2 findet sich zusätzlich PFDA und PFOA. Am Standort Hügelsheim konnte auch PFOS im Gerstenstroh gemessen werden.

	Stein 1 in µg/kg	Stein 2 in µg/kg	Hüg 3 in µg/kg	Hüg 4 in µg/kg
PFBA	11	19	7,8	6,1
PFPeA	11	17	7,9	5,8
PFHxA	u.B.	2,4	u.B.	u.B.
PFHpA	n.n.	u.B.	n.n.	n.n.
PFOA	u.B.	2,4	u.B.	n.n.
PFNA	u.B.	u.B.	n.n.	n.n.
PFDA	u.B.	3,2	u.B.	n.n.
PFUnA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFDoA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFBS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFHxS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFOS	n.n.	u.B.	8,6	5,8
PFDS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Summe	22,1	43,9	24,3	17,7

Tab. 4:
PFAS-Konzentrationen im Stroh der Gerste (2020)

u.B. = unter Bestimmungsgrenze

n.n. = nicht nachgewiesen

Die Aussage das sich in den vegetativen Pflanzenteilen höhere PFAS Konzentrationen akkumulieren stimmt auch für das Weizenstroh des Standorts Hügelsheim (Tab. 5). Allerdings ist dies hauptsächlich auf hohe PFOS Konzentrationen im Stroh zurückzuführen.

Für die Lysimeter des Standorts Steinbach finden sich hingegen im Weizenstroh niedrigere Konzentrationen als im Korn. Da an diesem Standort kein PFOS im Boden vorhanden ist, konnte somit auch kein PFOS von den Pflanzen aufgenommen werden. Parallel zum Gerstenstroh werden auch im Weizenstroh hauptsächlich die kurzkettigen PFAS gemessen (PFPrA, PFBA, PFPeA und PFHxA). Im Lysimeter Stein 2 finden sich auch Konzentrationen an PFOA und PFDA.

	Stein 1 in µg/kg	Stein 2 in µg/kg	Hüg 3 in µg/kg	Hüg 4 in µg/kg
PFPrA	5,7	11	4,7	4,3
PFBA	11	22	7,9	6,5
PFPeA	11	24	8,2	9,3
PFHxA	2,3	4,7	2,3	2,3
PFHpA	n.n.	u.B.	n.n.	n.n.
PFOA	u.B.	3,1	u.B.	u.B.
PFNA	u.B.	u.B.	u.B.	u.B.
PFDA	u.B.	8,0	8,8	3,6
PFUnDA	n.n.	u.B.	u.B.	n.n.
PFDoDA	n.n.	n.n.	u.B.	n.n.
PFOS	n.n.	u.B.	57	34
Summe	30	73	89	60

Tab. 5:
PFAS-Konzentrationen im Stroh des Winterweizens (2021)
u.B. = unter Bestimmungsgrenze
n.n. = nicht nachgewiesen

Der Anteil an PFAS der über die Getreideernte (2020 bis 2021) insgesamt dem System entnommen wurde, entspricht etwa 0,02 bis 0,03 % des PFAS-Gehalts in den Lysimetern.

4 Schlussfolgerung

Die Ergebnisse zeigen, dass der hohe Anteil an Precursor im Boden, der stetige Abbau dieser Precursor und damit verbunden eine stetige Nachlieferung der perfluorierten Carbon- oder Sulfonsäuren eine Vorhersage für den Konzentrationsverlauf im Sickerwasser sehr schwierig macht. Grundsätzlich zeigt sich aber, dass kein Zusammenhang zwischen der PFAS-Konzentration und der Niederschlags- bzw. Sickerwassermenge nachgewiesen werden kann.

Auch wenn die gemessenen PFAS Verbindungen im Boden der beiden Standorte Steinbach und Hügelsheim sowohl in der Zusammensetzung, als auch in der Höhe der Konzentration stark variieren, werden im Sickerwasser - wie zu erwarten - überwiegend die mobileren PFAS-Verbindungen PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA und PFOA gemessen. Allerdings ist in allen vier Lysimetern ein stetiger Anstieg an der PFNA-Konzentration zu verzeichnen. Auch die Ergebnisse der Eluate weisen darauf hin das zumindest am Standort Steinbach bereits eine Verlagerung der langkettigen Verbindungen in tiefere Horizonte stattgefunden hat.

Tab. 6 zeigt die Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS-Werte) und gesundheitlichen Orientierungswerte (GOW) die im Leitfaden zur PFAS-Bewertung des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz (BMUV) für 13 PFAS im Grundwasser angegeben sind. Für PFNA liegt der GFS-Wert bei 0,06 µg/l. Die ansteigenden PFNA-Werte im Sickerwasser könnten in naher Zukunft zu einer Überschreitung des GFS-Werts im Grundwasser führen und sollten weiter beobachtet werden.

Stoff	GFS-Werte in µg/l	GOW in µg/l
Perfluorbutansäure, PFBA	10,0	
Perfluorpentansäure, PFPeA		3,0
Perfluorhexansäure, PFHxA	6,0	
Perfluorheptansäure, PFHpA		0,3
Perfluoroctansäure, PFOA	0,1	
Perfluornonansäure, PFNA	0,06	
Perfluordecansäure, PFDA		0,1
Perfluorbutansulfonsäure, PFBS	6,0	
Perfluorhexansulfonsäure, PFHxS	0,1	
Perfluorheptansulfonsäure, PFHpS		0,3
Perfluoroctansulfonsäure, PFOS	0,1	
6:2-Fluortelomersulfonsäure, 6:2 FTSA (H4PFOS)		0,1
Perfluoroctansulfonamid, PFOSA		0,1
Weitere PFAS mit R1-(CF2)n-R2, mit n>3		0,1

Tab. 6:
GFS-Werte und GOW für PFAS im
Grundwasser (BMUV 2022)

Außerdem zeigt sich, dass die Precursor nicht mit dem Sickerwasser ausgetragen werden, sondern ein stetiger Abbau dieser Verbindungen im Boden stattfindet. Eine genaue Abschätzung über die Abbauraten ist allerdings schwierig. Um eine bessere Abschätzung über die Größenordnung des Precursor-Abbaus im Oberboden zu bekommen, sollen im Zuge der Bodenbearbeitung Bodenproben aus dem Oberboden entnommen werden und auf die PFAS-Gehalte untersucht werden.

Rückschlüsse auf Kleinlysimiterversuche

Zur Überprüfung, ob die Entfernung der obersten Bodenschicht von 0 – 30 cm zu einer Verbesserung der PFAS-Belastungssituation im Grundwasser führt, wurden von 2019 bis 2020 Versuche mit Kleinlysimitern (Höhe 60 cm und Durchmesser 30 cm) am LfU durchgeführt (LfU 2021). Hierzu wurden auf einem geeigneten Ackerstandort im Raum Rastatt vier Kleinlysimeter in ungestörtem Zustand entnommen. Bei zwei davon wurde anschließend die oberste Bodenschicht manuell (0 – 30 cm) entfernt und mit einem unbelasteten Boden aufgefüllt. Die Kleinlysimeter wurden unter konstanten Versuchsbedingungen (Kühlraum bei 10 ± 2 °C) über insgesamt ein Jahr künstlich beregnet.

Auf Grund der Unterschiedlichen Bedingungen im Labor im Vergleich zum Freiland war es schwierig zu beurteilen in wie weit die Ergebnisse der Kleinlysimiterversuche auf Reale Bedingungen übertragen werden können. Im Labor lag über den gesamten Versuchszeitraum eine konstante Temperatur von ca. 10 °C vor. Abgesehen von wenigen Wochen, bei der der Niederschlag zur Simulation von Starkregen- und Trockenphasen variiert wurde, war die Niederschlagsintensität gleichmäßig. Desweiteren lag im Labor über weite Strecken eine hohe Bodenfeuchte vor. Im Freiland treten hingegen stark schwankende Witterungsbedingungen auf. Dies betrifft sowohl tageszeitliche als auch jahreszeitliche Schwankungen von Temperatur, Niederschlag, Strahlung und auch Bodenfeuchte. Ein Einfluss der Beregnung und insbesondere der Bodenfeuchte auf den Precursorabbau kann nicht ausgeschlossen werden. Neben zu trockenen Verhältnissen im Sommer, die die mikrobielle Aktivität hemmen, könnte auch Staunässe in bestimmten Zeiträumen die aerobe Abbauproduktivität vermindern.

Daneben fehlten im Labor mechanische Einflüsse der Bodenbearbeitung bzw. –durchlüftung und die Sonneneinstrahlung, die die biologischen Abbauprozesse im Boden beeinflussen können.

Da die Großlysimeter zum einem im Freiland stehen und somit den natürlichen Witterungsbedingungen ausgesetzt werden und zum anderen eine Bodenbearbeitung durchgeführt wird, sind die Randbedingungen annähernd mit den realen Bedingungen im Feld vergleichbar. Die Ergebnisse können somit helfen die Ergebnisse aus den Kleinlysimiterversuchen besser einzuordnen. Allerdings ist zu beachten, dass sich sowohl die Bodentypen, als auch die Stoffzusammensetzungen der Großlysimeter von denen der Kleinlysimeter unterscheiden. Ein direkter Vergleich der Ergebnisse ist somit nicht möglich.

Für die mobilen Carbonsäuren zeigten die Untersuchungen der Kleinlysimeter einen starken Rückgang der Konzentrationen im Sickerwasser der ungestörten Kleinlysimeter. Am deutlichsten war der Verlauf im Sickerwasser bei PFHxA, PFHpA und PFOA. Des Weiteren gingen die Sickerwasserkonzentrationen von Summe PFAS und PFOS um etwa die Hälfte zurück. Unter Freilandbedingungen wird ein so starker Rückgang eher nicht erwartet. Auch in den Ergebnissen der Großlysimiterversuche ist ein Rückgang der kurzkettigen Verbindungen im Sickerwasser zu erkennen. Für PFOA und der Summe PFAS kann hingegen kein Rückgang festgestellt werden. Im Sickerwasser der Großlysimeter ist bislang kein PFOS zu messen, dies liegt aber voraussichtlich an den deutlich geringeren PFOS Konzentrationen an den beiden Standorten. Stattdessen ist in allen vier Großlysimetern ein stetiger Anstieg an der PFNA-Konzentration zu verzeichnen.

Bei den ungestörten Kleinlysimetern ergab sich ein deutlicher Rückgang der Precursorgehalte im Ap-Horizont bei Versuchsende im Vergleich zu Versuchsbeginn um 44 bis 68 % für 6:2 diPAP, um 24 bis 45 % für 8:2 diPAP, um etwa 35 % für diSAmPAP. Und auch die Bilanzen zeigten für die ungestörten Kleinlysimeter das der mobilen PFAS zu Versuchsende der deutlich über dem Gehalt zu Versuchsbeginn lag. Der Anteil an mit dem Sickerwasser ausgetragenen mobilen PFAS-Verbindungen lag bei 108 % bis 119 %. Mit Blick auf die unterschiedlichen Randbedingungen im Labor und im Freiland wurde vermutet, dass insbesondere eine gleichmäßige Bodenfeuchte und günstigere Redoxbedingungen (Durchlüftung) den Precursorabbau im Labor begünstig haben. Ferner könnten die gleichmäßige

Temperatur und die höhere Sickerwasserrate zu einer erhöhten Abbaurate der Precursor beigetragen haben.

Aber auch die Bilanzen der Großlysimeter zeigen nach zweieinhalb Jahren Versuchslaufzeit, wurden aus den Lysimetern die kurzkettingen Verbindungen PFBA, PFPeA, PFHxA und PFHpA jeweils zu 90 bis 140 % mit dem Sickerwasser ausgetragen. Eine genaue Abschätzung über die Abbauraten der Precursor ist allerdings schwierig. Um auszuschließen das sich präferenziellen Fließwege im Lysimeter bilden, wurde bisher von einer Beprobung der einzelnen Horizonte abgesehen. Damit zumindest Rückschlüsse auf die Abbauraten im Oberboden gezogen werden können, wird bei der nächsten Bodenbearbeitung eine Bodenprobe des Oberbodens entnommen.

Außerdem wurde der Versuchszeitraum um weitere drei Jahre verlängert.

Literatur

- 3M: Fluorochemical use, distribution and release overview, St. Paul(EPA-HQ-OPPT-2002-0051-0080) (1999)
- Adamson, D.T., Nickerson, A., Kulkarni, P.R., Higgins, C.P., Popovic, J., Field, J., Rodowa, A., Newell, C., DeBlanc, P., Kornuc, J.J.: Mass-Based, Field-Scale Demonstration of PFAS Retention within AFFF-Associated Source Areas. *Environmental Science & Technology* **54**(24), 15768–15777 (2020). doi: 10.1021/acs.est.0c04472
- Benskin, J.P., Ikononou, M.G., Gobas, F.A.P.C., Begley, T.H., Woudneh, M.B., Cosgrove, J.R.: Biodegradation of N-ethyl perfluorooctane sulfonamido ethanol (EtFOSE) and EtFOSE-based phosphate diester (SAmPAP diester) in marine sediments. *Environmental Science & Technology* **47**(3), 1381–1389 (2013). doi: 10.1021/es304336r
- BMUV: Leitfaden zur PFAS-Bewertung: Empfehlungen für die bundeseinheitliche Bewertung von Boden- und Gewässerverunreinigungen sowie für die Entsorgung PFAS-haltigen Bodenmaterials Stand: (2022)
- Flury, M.: Dyes as tracers for vadose zone hydrology. *Rev. Geophys.* **41**(1), 66 (2003). doi: 10.1029/2001RG000109
- Gellrich, V., Stahl, T., Knepper, T.P.: Behavior of perfluorinated compounds in soils during leaching experiments. *Chemosphere* **87**(9), 1052–1056 (2012). doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.02.011
- Grathwohl, P., Susset, B., Röhler, K., Finkel, M.: Antizipierende Sickerwasserprognose für bewertungsrelevante PFC - Anwendung und Weiterentwicklung von Bewertungsmethoden für den Quell- und Transportterm und Handlungsanweisungen für die Praxis (SiWaPFC) (2022)
- Joerss, H., Schramm, T.-R., Sun, L., Guo, C., Tang, J., Ebinghaus, R.: Per- and polyfluoroalkyl substances in Chinese and German river water – Point source- and country-specific fingerprints including unknown precursors. *Environ. Pollut.* **267**, 115567 (2020). doi: 10.1016/j.envpol.2020.115567
- Lange, F.T., Müller, J., Körner, B.: Entwicklung eines fluorspezifischen Gruppenparameters „EOF“ für Boden und weitere Feststoffmatrices (2017)
- Lee, H., Tevlin, A.G., Mabury, S.A., Mabury, S.A.: Fate of polyfluoroalkyl phosphate diesters and their metabolites in biosolids-applied soil: Biodegradation and plant uptake in greenhouse and field experiments. *Environmental Science & Technology* **48**(1), 340–349 (2014). doi: 10.1021/es403949z
- LfU: Untersuchungen zur Auswirkung eines Oberbodenabtrags auf die PFAS-Gehalte im Sickerwasser mit Hilfe von Kleinlysimetern (2021)
- LfU (2023) Bodenbestandteile - LfU Bayern. <https://www.lfu.bayern.de/boden/erdausstellung/bodenbestandteile/index.htm>. Zugegriffen: 23. Juni 2023
- Liu, C., Liu, J.: Aerobic biotransformation of polyfluoroalkyl phosphate esters (PAPs) in soil. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)* **212**, 230–237 (2016). doi: 10.1016/j.envpol.2016.01.069
- LUBW: Studie zur Aussagekraft des Total Oxidizable Precursor-Assays (TOP-Assay) von methanolischen Bodenextrakten und wässrigen Eluaten (2022)
- Lyu, X., Xiao, F., Shen, C., Chen, J., Park, C.M., Sun, Y., Flury, M., Wang, D.: Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Subsurface Environments: Occurrence, Fate, Transport, and Research Prospect. *Reviews of Geophysics* **60**(3) (2022). doi: 10.1029/2021RG000765
- Nguyen, T.M.H., Bräunig, J., Thompson, K., Thompson, J., Kabiri, S., Navarro, D.A., Kookana, R.S., Grimison, C., Barnes, C.M., Higgins, C.P., McLaughlin, M.J., Mueller, J.F.: Influences of Chemical Properties, Soil Properties, and Solution pH on Soil-Water Partitioning Coefficients of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs). *Environmental Science & Technology* **54**(24), 15883–15892 (2020). doi: 10.1021/acs.est.0c05705
- Prasuhn, V., Spiess, E., Humphrys, C.: Tracerversuche mit Bromid auf verschiedenen Lysimetern in der Schweiz. 16. Gaupensteiner Lysimetertagung, 21–28 (2015)

- Regierungspräsidium Karlsruhe (2022) Lebensmittelsicherheit (PFAS bzw. PFC): Maßnahmen der Lebensmittelüberwachung. Regierungspräsidium Karlsruhe, Stabstelle PFC. <https://rp.baden-wuerttemberg.de/rpk/abt5/ref541/stabsstelle-pfc/lebensmittelsicherheit/>. Zugegriffen: 28. November 2022
- Röhler, K., Haluska, A.A., Susset, B., Liu, B., Grathwohl, P.: Long-term behavior of PFAS in contaminated agricultural soils in Germany // Long-term behavior of PFAS in contaminated agricultural soils in Germany. *Journal of Contaminant Hydrology* **241**, 103812 (2021). doi: 10.1016/j.jconhyd.2021.103812
- Sacher, F., Lange, F.T., Nödler, K., Scheurer, M., Müller, J., Nürnberg, G., Janda, J., Freeling, 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.-R., Wilhelm, S., Lorenz, C.: Optimierung der Analytik des EOF und verschiedener PFAS-Stoffklassen (EOFplus). Veröffentlichungen aus dem DVGW-Technologiezentrum Wasser **87** (2019)
- Ulrich, H., Gierig, M., Buchmeier, G., Elsasser, M., Schlößer, I., Neumann, C., Hammerl, R., Hangen, E., Spörlein, P.: Per- und Polyfluorierte Chemikalien in Bayern: Untersuchungen 2006-2018. *UmweltSpezial*, Augsburg (2019)
- UNEP: Guidance on alternatives to perfluorooctane sulfonic acid and its derivatives: Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its sixth meeting. UNEP/POPS/POPRC.6/13/Add.3/Rev.1 (2011)
- Wagner, A., Raue, B., Brauch, H.-J., Worch, E., Lange, F.T.: Determination of adsorbable organic fluorine from aqueous environmental samples by adsorption to polystyrene-divinylbenzene based activated carbon and combustion ion chromatography. *Journal of Chromatography A* **1295**(0), 82–89 (2013). doi: 10.1016/j.chroma.2013.04.051
- Wang, W., Rhodes, G., Ge, J., Yu, X., Li, H.: Uptake and accumulation of per- and polyfluoroalkyl substances in plants. *Chemosphere* **261**, 127584 (2020). doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127584



Eine Behörde im Geschäftsbereich
Bayerisches Staatsministerium für
Umwelt und Verbraucherschutz

