

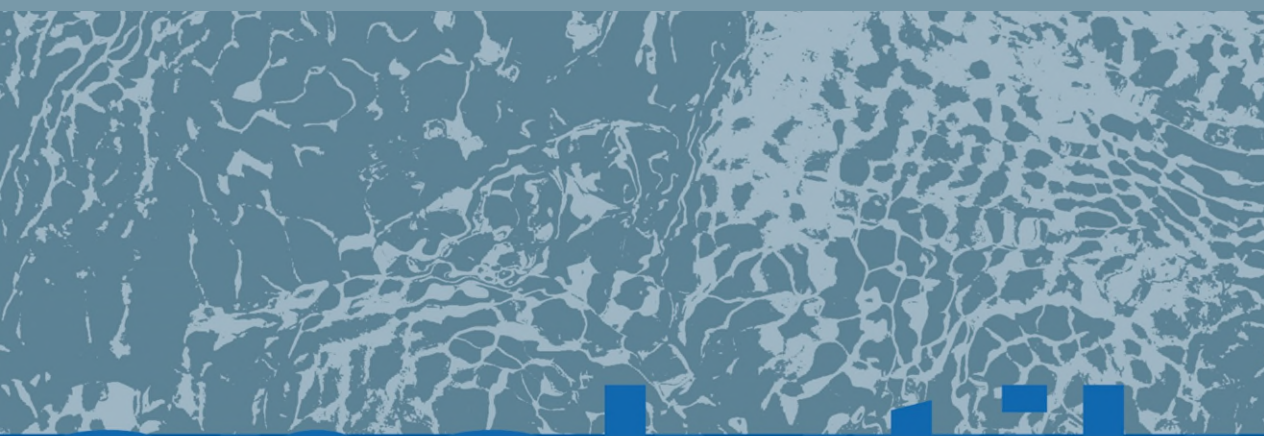


Abschlussbericht

Untersuchungen zur Auswirkung eines Oberbodenabtrags auf die PFAS-Gehalte im Sickerwasser mit Hilfe von Kleinlysimetern

Projekt: PFAS Precursor II

Projektlaufzeit: Februar 2021



analytik



Abschlussbericht

Untersuchungen zur Auswirkung eines Oberbodenabtrags auf die PFAS-Gehalte im Sickerwasser mit Hilfe von Kleinlysimetern

Projekt: PFAS Precursor II

Projektlaufzeit: Februar 2021



Impressum

Untersuchungen zur Auswirkung eines Oberbodenabtrags auf die PFAS-Gehalte im Sickerwasser mit Hilfe von Kleinlysometern.

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, Dr. Peter Dreher, Dr. Thomas Nöltner, Ann-Kathrin Seeger
Regierungspräsidium Karlsruhe, Thorsten Buchberger, Dr. Gabriel Striegel
Landratsamt Rastatt, Reiner Söhlmann
Stadt Baden-Baden, Daniel Noyes
TZW DVGW-Technologiezentrum Wasser, Dr. Frank Sacher

Redaktion:

LfU, Ann-Sophie Heldele, Dr. Michael Gierig

Bildnachweis:

LfU

Stand:

November 2021

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

Kurzfassung	7
1 Einleitung	9
2 Vorgehensweise	11
2.1 Lysimeterentnahme	11
2.2 Bodenbeschreibung	12
2.3 Oberbodenaustausch	14
2.4 Lysimeterbetrieb	16
2.5 Versuchsauflösung	17
2.6 Laborarbeiten	18
3 Ergebnisse	19
3.1 Bodengehalte zu Versuchsbeginn	19
3.2 Konzentrationsverläufe im Sickerwasser	24
3.3 Bodengehalte bei Versuchsende	29
3.4 Abbauverhalten der Precursor	34
3.4.1 Abbau diSAmPAP	34
3.4.2 Abbau 6:2 diPAP	38
3.4.3 Abbau 8:2 diPAP	42
3.4.4 Zusammenfassung Precursorabbau	47
3.5 Auswirkung der Trockenphasen und Starkregenereignisse	48
3.6 Begleitparameter (pH, Leitfähigkeit, Trübung, TOC)	50
4 Diskussion in Hinblick auf die Situation in Mittelbaden	53
4.1 Erkenntnisse zum Elutionsverhalten einzelner PFAS-Verbindungen	53
4.2 Erkenntnisse zum Precursorabbau	55
4.3 Erkenntnisse zum Bodenaustausch als Sanierungsmaßnahme	56
5 Schlussfolgerungen und Ausblick	57

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Strukturformeln von 6:2 diPAP, 8:2 diPAP, EtFOSE und diSAmPAP	10
Abb. 2:	Lageskizze der Entnahmepunkte (LUBW)	11
Abb. 3:	Bodenprofilbeschreibung des Kleinlysimeters 1	13
Abb. 4:	nicht abgebaute Papierfasern aus dem Oberboden des Kleinlysimeters 4	14
Abb. 5:	Vorgang Oberbodenaustausch: Bild 1 Lysimeter vor Oberbodenentnahme, Bild 2 Entnahme des Oberbodens mittels Handschaufel, Bild 3 Verdichten des aufgegebenen Austauschbodens, Bild 4 Lysimeter nach Neubefüllung	15
Abb. 6:	Aufbau der Kleinlysimeter im Kühlraum mit Berechnungsanlage	16
Abb. 7:	Hydraulische Vorrichtung, die das Herausschieben des Bodenkerns aus den Zylindern ermöglicht	17
Abb. 8:	Anheben des Lysimeterkerns aus dem Zylinder	17
Abb. 9:	PFAS-Konzentrationen gemessen im Feststoff der einzelnen Horizonte und Kleinlysimeter bei Versuchsbeginn. Im Oberboden der gestörten Kleinlysimeter (Klly 3 und Klly 4) werden die PFAS-Konzentrationen vor dem Oberbodenaustausch angezeigt.	19
Abb. 10:	Der EOF im Vergleich zu dem aus den gemessenen PFAS-Verbindungen berechneten Fluorgehalt der einzelnen Kleinlysimeter und Horizonte	20
Abb. 11:	Ergebnisse der PFAS-Analytik im Eluat der einzelnen Horizonte und Kleinlysimeter bei Versuchsbeginn. Im Oberboden der gestörten Kleinlysimeter (Klly 3 und Klly 4) werden die Konzentrationen vor dem Oberbodenaustausch angezeigt.	22
Abb. 12:	Vergleich der AOF-Konzentration und der berechneten organischen Fluor-Konzentration im Eluat der einzelnen Horizonte der Kleinlysimeter bei Versuchsbeginn.	23
Abb. 13:	PFAS Gesamt-Konzentration im Sickerwasser über den Versuchszeitraum	24
Abb. 14:	Die Summe der mit dem Sickerwasser ausgetragenen PFAS in μg im Verhältnis zum erreichten Wasser/Feststoff-Verhältnis für die beiden ungestörten Kleinlysimeter (Klly 1 und Klly 2) und die beiden gestörten Kleinlysimeter (Klly 3 und Klly 4)	25
Abb. 15:	Anteil bekannter Fluorverbindungen im Sickerwasser	26
Abb. 16:	Die Summe der mit dem Sickerwasser ausgetragenen mobilen PFAS in μg im Verhältnis zum erreichten Wasser/Feststoff-Verhältnis für die beiden ungestörten Kleinlysimeter (Klly 1 und Klly 2) und die beiden gestörten Kleinlysimeter (Klly 3 und Klly 4)	27
Abb. 17:	Konzentrationsverlauf der Summe der mobilen PFAS-Verbindungen im Sickerwasser über den Versuchszeitraum	28
Abb. 18:	Vergleich zwischen dem PFAS-Gehalt im Feststoff zu Versuchsbeginn und der Summe aus PFAS-Gehalt im Feststoff zu Versuchsende und dem PFAS-Austrag mit dem Sickerwasser über den Gesamten Versuchszeitraum	29
Abb. 19:	PFAS-Konzentration im Feststoff in den beiden ungestörten Kleinlysimetern Klly 1 und Klly 2 in allen 3 Horizonten, zu Versuchsbeginn und zu Versuchsende	31
Abb. 20:	PFAS-Konzentration im Feststoff in den beiden gestörten Kleinlysimetern Klly 3 und Klly 4 in allen 3 Horizonten, zu Versuchsbeginn und zu Versuchsende	32

Abb. 21:	Vergleich zwischen dem Gehalt an mobilen PFAS-Verbindungen im Eluat zu Versuchsbeginn und der Summe aus dem Gehalt an mobilen PFAS-Verbindungen im Eluat zu Versuchsende und dem Austrag der mobilen PFAS-Verbindungen mit dem Sickerwasser über den gesamten Versuchszeitraum	33
Abb. 22:	Vergleich zwischen dem PFOSA-Gehalt im Feststoff zu Versuchsbeginn und der Summe aus PFOSA-Gehalt im Feststoff zu Versuchsende und dem PFOSA-Austrag mit dem Sickerwasser über den Gesamten Versuchszeitraum	35
Abb. 23:	Vergleich zwischen dem PFOS-Gehalt im Feststoff zu Versuchsbeginn und der Summe aus PFOS-Gehalt im Feststoff zu Versuchsende und dem PFOS-Austrag mit dem Sickerwasser über den Gesamten Versuchszeitraum	36
Abb. 24:	PFOS-Konzentration im Sickerwasser über den Versuchszeitraum	37
Abb. 25:	Die Summe der mit dem Sickerwasser ausgetragenen PFOS Konzentration in μg im Verhältnis zum erreichten Wasser/Feststoff-Verhältnis für die beiden ungestörten Kleinlysimeter (Klly 1 und Klly 2) und die beiden gestörten Kleinlysimeter (Klly 3 und Klly 4)	38
Abb. 26:	Vergleich zwischen dem PFPeA-Gehalt im Eluat zu Versuchsbeginn und der Summe aus dem PFPeA-Gehalt im Eluat zu Versuchsende und dem PFPeA-Austrag mit dem Sickerwasser über den Gesamten Versuchszeitraum	39
Abb. 27:	PFPeA-Konzentration im Sickerwasser über den Versuchszeitraum	40
Abb. 28:	Vergleich zwischen dem PFHxA-Gehalt im Eluat zu Versuchsbeginn und der Summe aus dem PFHxA-Gehalt im Eluat zu Versuchsende und dem PFHxA-Austrag mit dem Sickerwasser über den Gesamten Versuchszeitraum	41
Abb. 29:	PFHxA-Konzentration im Sickerwasser über den Versuchszeitraum	42
Abb. 30:	Vergleich zwischen dem PFHpA-Gehalt im Eluat zu Versuchsbeginn und der Summe aus dem PFHpA-Gehalt im Eluat zu Versuchsende und dem PFHpA-Austrag mit dem Sickerwasser über den Gesamten Versuchszeitraum	43
Abb. 31:	PFHpA-Konzentration im Sickerwasser über den Versuchszeitraum	44
Abb. 32:	Vergleich zwischen dem PFOA-Gehalt im Feststoff zu Versuchsbeginn und der Summe aus PFOA-Gehalt im Feststoff zu Versuchsende und dem PFOA-Austrag mit dem Sickerwasser über den Gesamten Versuchszeitraum	45
Abb. 33:	PFOA-Konzentration im Sickerwasser über den Versuchszeitraum	46
Abb. 34:	Die Summe der mit dem Sickerwasser ausgetragenen PFOA Konzentration in μg im Verhältnis zum erreichten Wasser/Feststoff-Verhältnis für die beiden ungestörten Kleinlysimeter (Klly 1 und Klly 2) und die beiden gestörten Kleinlysimeter (Klly 3 und Klly 4)	47
Abb. 35:	PFAS-Konzentrationen gemessen im Sickerwasser mit Trockenperioden und Starkregenereignis	48
Abb. 36:	PFAS Austrag mit dem Sickerwasser mit Trockenperiode und Starkregenereignis	49
Abb. 37:	pH-Werte gemessen im Sickerwasser der ungestörten Kleinlysimeter (Klly 1 und Klly 2) und der gestörten Kleinlysimeter (Klly 3 und Klly 4)	50
Abb. 38:	Leitfähigkeit in $\mu\text{S}/\text{cm}$ gemessen im Sickerwasser der ungestörten Kleinlysimeter (Klly 1 und Klly 2) und der gestörten Kleinlysimeter (Klly 3 und Klly 4)	51

Abb. 39:	TOC in mg/l gemessen im Sickerwasser der ungestörten Kleinlysimeter (Klly 1 und Klly 2) und der gestörten Kleinlysimeter (Klly 3 und Klly 4)	52
----------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Dichte des entnommenen und des neu eingebauten Oberbodens in den Kleinlysimetern 3 und 4	15
Tab. 2:	Ergebnisse der Feststoffbestimmung der Papierfasern gefunden im Oberboden des Kleinlysimeter 4	21

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 Papierschlamm und in Bayern durch einen fluorpolymer-produzierenden Betrieb auch großflächige Schadensfälle. Vor allem bei der Ausbringung von Papierschlamm wurden sogenannte 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 im speziell dafür eingerichteten Labor 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.

Kurzfassung

Im Raum Rastatt/Baden-Baden liegt – bedingt durch die Aufbringung von Komposten mit PFAS-haltigen Papierschlämmen als Bodenverbesserer – eine großräumige PFAS-Verunreinigung vor. Bei den nachgewiesenen PFAS handelt es sich neben einkettigen Endprodukten in großem Umfang auch um Vorläuferverbindungen (Precursor). Während eines vorangegangenen Projekts des Landratsamts Rastatt hat sich herausgestellt, dass auch 10 bis 15 Jahre nach der Aufbringung der Großteil der PFAS in den obersten 30 bis 40 cm zu finden ist. Zur Überprüfung, ob die Entfernung der obersten Bodenschicht von 0 bis 30 cm zu einer Verbesserung der PFAS-Belastungssituation im Grundwasser führt, wurden Versuche mit Kleinlysimetern durchgeführt. 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 $10 \pm 2 \text{ °C}$) über insgesamt ein Jahr künstlich beregnet. Zusätzlich wurden während der Beregnung Trockenphasen und Starkregenereignisse simuliert, um einen möglichen Effekt solcher Ereignisse auf die PFAS-Konzentration im Sickerwasser zu überprüfen. Über den gesamten Versuchszeitraum wurden aus den „ungestörten“ Lysimetern etwa 38 % mehr PFAS (insgesamt etwa 3.740 µg) mit dem Sickerwasser ausgetragen, als aus den „gestörten“ Lysimetern mit ausgetauschtem Oberboden (etwa 2.300 µg). Besonders für die kurzkettigen PFAS-Verbindungen sowie für die Perfluorooctansäure (PFOA) ist schon nach wenigen Wochen eine starke Abnahme im Sickerwasseraustrag zu verzeichnen. Des Weiteren unterbleibt durch die Entfernung der belasteten Oberböden die Nachlieferung von perfluorierten Verbindungen durch weiteren Abbau der Precursor. Die Ergebnisse zeigen, dass durch den Austausch des Oberbodens eine Verbesserung der Situation herbeigeführt werden kann. Auf Dauer wird damit eine deutlich geringere Menge an PFAS mit dem Sickerwasser ausgetragen. Die Trockenperioden und Starkregenereignisse hatten keinen Einfluss auf die PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser.

1 Einleitung

Im Raum Rastatt/Baden-Baden liegt – mutmaßlich 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 fettichten 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) bei. In der Vergangenheit wurden hierzu hauptsächlich Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) basierte Produkte wie z. B. SAmPAP (siehe unten) verwendet: Vor 2000 entfielen 32 % des PFOS-Gesamtverbrauchs in der EU auf die Beschichtung von Papier (UNEP 2011). Seitdem der Einsatz von PFOS-basierten Produkten für diese Anwendung verboten worden ist, wird auf andere PFAS zurückgegriffen. Die eingesetzten Verbindungen sind als Precursor zumindest zum Teil abbaubar, allerdings nur bis zu persistenten Endstufen, zumeist perfluorierten Carbon- oder Sulfonsäuren. Auch im Schadensfall Rastatt/Baden-Baden ist die Belastung in großem Umfang auf Precursor zurückzuführen.

Eine Gruppe dieser PFOS-Ersatzstoffe sind die polyfluorierten Alkylphosphate (PAPs). Es handelt sich dabei um Ester der Phosphorsäure mit polyfluorierten Alkylketten (Abb. 1). PAPs kommen in verschiedenen Varianten vor: Zum einen unterscheiden sie sich in der Länge der polyfluorierten Alkylketten (z. B. 4:2, 6:2 und 8:2), zum anderen in der Anzahl der Alkylketten (monoPAP, diPAP, triPAP) (Bizkar-guenaga et al. 2016; Liu und Liu 2016).

In der Literatur wird im Zusammenhang mit dem Einsatz von PFAS in der Papierindustrie häufig von N-Ethylperfluoroktansulfonamidethanol (N-EtFOSE) berichtet (Rhoads et al. 2008; Zhao et al. 2016; Mejia Avendaño und Liu 2015; 3M 1999). Dieser Stoff ist allerdings flüchtig und wird aus diesem Grund als Phosphatester eingesetzt. Diese Ester bezeichnet man als Perfluoroktansulfonamidoethanol-basierte Phosphatester (SAmPAP) (Abb. 1). SAmPAPs wurden seit 1974 in hohem Maß für Papiere mit Lebensmittelkontakt verwendet und gehörten bis 2002 in Nordamerika sogar zu den Chemikalien mit hohem Produktionsvolumen (High Production Volume Chemicals, HPVC) (Benskin et al. 2013; Zhang et al. 2018).

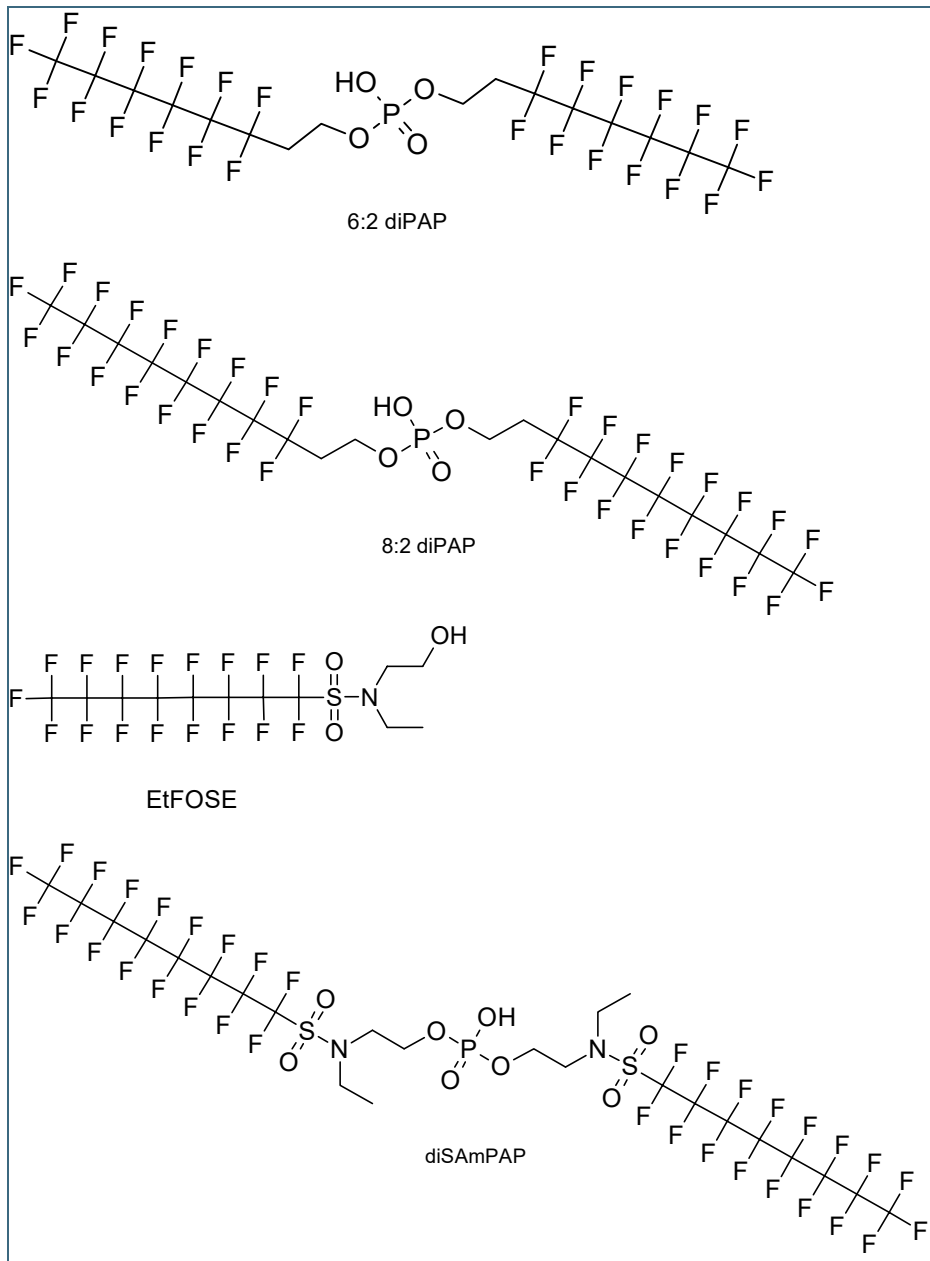


Abb. 1:
Strukturformeln von
6:2 diPAP, 8:2 diPAP,
EtFOSE und diSAm-
PAP

Zum Verhalten von Precursor-PFAS im Boden bestehen derzeit noch Wissensdefizite. Aufgrund der in Bayern wie auch in Baden-Württemberg entstandenen großflächigen PFAS-Verunreinigungen bestand ein großes Interesse, die vorliegende Studie im Rahmen einer länderübergreifenden Projektoperation 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.

Bei früheren Untersuchungen des Landratsamt Rastatt zur Tiefenverlagerung von PFAS und Precursor wurden in 10-cm-Schritten Bodenproben untersucht. Dabei hat sich herausgestellt, dass auch 10 bis 15 Jahre nach der Ausbringung der größte Teil der PFAS (größtenteils als Precursor) in den obersten 30 bis 40 cm vorliegt (Landkreis Rastatt 2018).

Zur Überprüfung, ob der Austausch der obersten Bodenschicht eine wesentliche Verbesserung der Situation bewirken würde, wurden in diesem Projekt Kleinlysimeterversuche mit Böden aus dem

Raum Rastatt durchgeführt. Hierzu wurden auf einem geeigneten Ackerstandort im Raum Rastatt vier Kleinlysimeter mit einer Höhe von 60 cm und einem Durchmesser von 30 cm mit einer speziellen Probenahmetechnik ungestört entnommen. Bei zwei Kleinlysimetern wurde anschließend die oberste Bodenschicht (0–30 cm) manuell entfernt und mit einem unbelasteten Boden aufgefüllt („gestörte“ Lysimeter). Zum Vergleich wurden zwei weiteren Kleinlysimeter im Originalzustand betrieben („ungestörte Lysimeter“). Die Kleinlysimeter wurden unter konstanten Versuchsbedingungen (Kühlraum bei $10 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) über insgesamt ein Jahr künstlich beregnet. Dabei wurde die doppelte Menge des Jahresniederschlags aufgebracht. Zusätzlich wurden während der Beregnung Trockenphasen und Starkregenereignisse simuliert, um einen möglichen Effekt solcher Ereignisse auf die PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser zu überprüfen.

2 Vorgehensweise

2.1 Lysimeterentnahme

Die Entnahme der Kleinlysimeter erfolgte am 11.12.2018. Als Standort wurde eine ehemalige Streuobstwiese in Bühl, Eisental (Landkreis Rastatt) ausgewählt, auf der nachweislich Papierschlämme aufgebracht wurden. Der ausgewählte Standort sollte repräsentativ für weite Bereiche des PFAS-verunreinigten Gebiets (hier u.a. Kinzig-Murg-Rinne) sein und eine hohe PFAS-Belastung aufweisen. Die Obstbäume sind inzwischen gerodet und die Fläche liegt brach. Um die vorliegende PFAS Belastung zu ermitteln, wurden zuvor Bodenproben mittels einer Rammkernsondierung entnommen und analysiert.

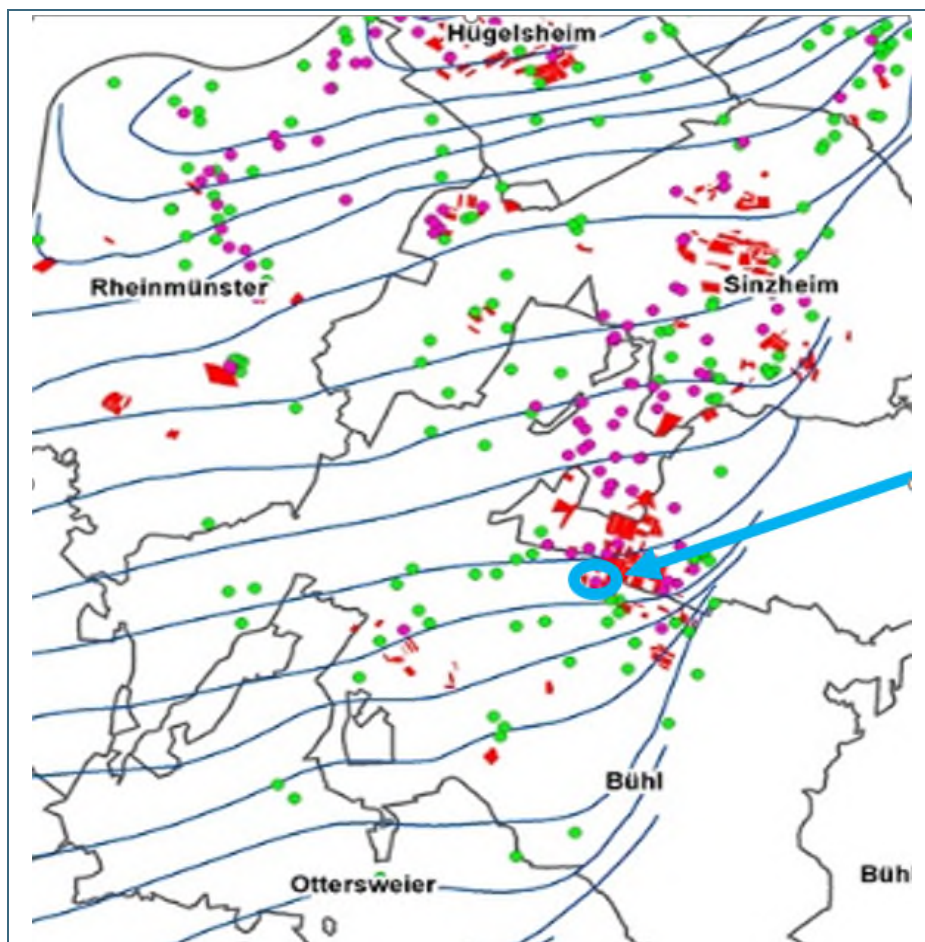


Abb. 2:
Lageskizze der Entnahmepunkte (LUBW)

Die Lysimeterentnahme wurde durch die Firma Umwelt-Geräte-Technik GmbH (UGT) durchgeführt. 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 gestaucht und das natürliche Bodengefüge bleibt erhalten. Nach der Entnahme wurden die Lysimeter gedreht, um die Unterseite mit einem zweischichtigen Filter aus gestuften Quarzsandkörnungen zu befüllen und so die hydraulische Anbindung des Bodens an den Sickerwasserauslauf zu gewährleisten.

An den Entnahmestellen erfolgten anschließend eine bodenkundliche Charakterisierung und eine horizontbezogene Bodenprobenahme für die Korngrößenanalyse, die PFAS-Feststoffanalyse und die Elutionsuntersuchungen (regioplus 2018).

2.2 Bodenbeschreibung

Die Bodenansprache erfolgte durch das Ingenieurbüro regioplus (2018). Bei dem Boden handelt es sich um einen Pseudogley. In den Kleinlysimetern sind drei Horizonte zu finden (siehe Abb. 3). Die Bodenart der Horizonte ist ein mittel toniger Schluff mit geringen Anteilen an Grus (Granit) und entspricht holozänem Auenlehm.

Der Oberboden besitzt eine Mächtigkeit von 30 cm und entspricht einem normalen Pflughorizont (Ap). Der Carbonatgehalt, der in diesem Horizont zu finden ist, ist auf eine Kalkung während der Bewirtschaftung zurückzuführen. Schwache hydromorphe Merkmale, wie Eisen- und Manganausfällungen, weisen auf zeitweises Aufkommen von Stauwasser hin.

Auf den Oberboden folgt ein Übergangshorizont mit der Bezeichnung Bv-Sw. Die Mächtigkeit dieses Horizonts ist unregelmäßig und reicht bis in eine Tiefe zwischen etwa 35 und 48 cm unter Geländeoberfläche.

Der dritte Horizont ist ein stauwasserführender Horizont mit der Bezeichnung Sw. Dieser Horizont reicht bis zu 70 cm unter Geländeoberfläche.

In den Bv-Sw- und Sw-Horizonten zeichnet sich eine in die Tiefe stärker werdende Nassbleichung ab. Diese zeigt eine zeitweise Vernässung an, insbesondere im Winter und Frühjahr.

Im Gelände folgt unter dem Sw-Horizont ein wasserstauender Sd-Horizont. Um einen ungestörten Sickerwasserfluss zu gewährleisten, wurde in einer Vorerkundung sichergestellt, dass diese Schicht nicht in den Entnahmbereich der Kleinlysimeter hineinreicht.

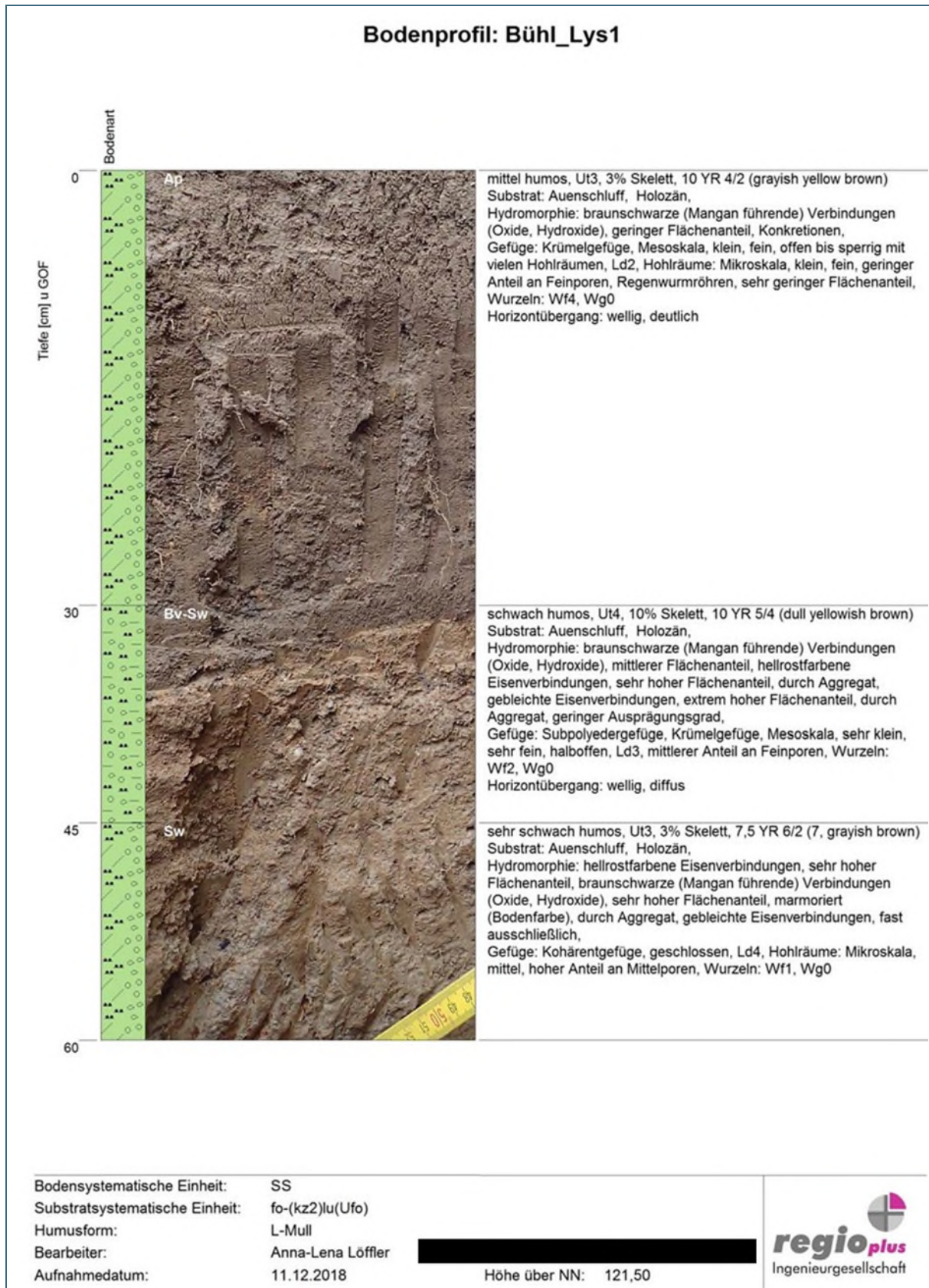


Abb. 3: Bodenprofilbeschreibung des Kleinlysimeters 1

2.3 Oberbodenaustausch

Die ursprüngliche Planung sah vor, als Austauschboden einen unbelasteten Boden aus unmittelbarer Umgebung des Entnahmestandorts zu verwenden. Bei der Elution dieses Bodens wurde jedoch festgestellt, dass dieser zu wasserundurchlässig ist und somit den Versuch behindern könnte. Daraufhin wurde entschieden, auf einen Oberboden aus dem Bereich des Lysimeterstandorts in Wielenbach zurückzugreifen, der bei ähnlichen bodenphysikalischen Eigenschaften besser wasserdurchlässig und nach Voruntersuchungen auf PFAS unbelastet ist.

Am 14.01.2019 wurde auf dem Gelände Wielenbach eine größere Menge Boden (0–20 cm ohne Grasnarbe) entnommen. Der Boden wurde anschließend homogenisiert, Pflanzenrückstände wie Wurzeln und Blätter sowie Steine wurden aussortiert. Der homogenisierte Boden wurde zur Zwischenlagerung in mit Methanol gespülte 10 l PP-Eimer abgefüllt und bei etwa 10 °C gelagert.

Am 28.02.2019 wurde bei den Kleinlysimetern 3 und 4 (Klly 3 und 4) der Oberboden ausgetauscht. Zuerst wurde die Grasnarbe aus beiden Kleinlysimetern entfernt. Die Entfernung des Oberbodens geschah mit Hilfe eines Handgartenspatens. Es wurde Boden bis zur Grenze des nächsten Horizonts abgetragen. Die Grenze war aufgrund des Farbunterschieds der beiden Horizonte deutlich zu erkennen. In Klly 3 lag die Grenze bei etwa 29 cm (gemessen ab Oberkante Klly), in Klly 4 lag sie bei etwa 25 cm.

Aus dem aus den Lysimetern entnommenen Boden wurden die Pflanzenanteile (Wurzeln, Hölzer, ...) und Steine aussortiert. In Kleinlysimeter 4 konnten nicht abgebaute Stücke der aufgetragenen Papierschlämme gefunden werden (siehe Abb. 4).



Abb. 4:
nicht abgebaute Papierfasern aus dem Oberboden des Kleinlysimeters 4

Anschließend wurde der Austauschboden aufgebracht. Hierbei wurden 3–5 cm mächtige Schichten aufgetragen und verdichtet (siehe Abb. 5) bis das Kleinlysimeter bis etwa 5 cm unter Oberkante befüllt war, somit wurden etwa 25 cm Boden aufgebracht. Für beide Lysimeter wurde die Dichte des entnommenen Horizonts und des neu befüllten Horizonts berechnet. Wie zu erwarten wies der entnommene Horizont eine höhere Dichte auf (Siehe Tab. 1).



Abb. 5: Vorgang Oberbodenaustausch: Bild 1 Lysimeter vor Oberbodenentnahme, Bild 2 Entnahme des Oberbodens mittels Handschaufel, Bild 3 Verdichten des aufgegebenen Austauschbodens, Bild 4 Lysimeter nach Neubefüllung

	Dichte entnommener Oberboden (feucht)	Dichte eingebauter Oberboden (feucht)
Klly 3	1,52 g/cm ³	1,26 g/cm ³
Klly 4	1,4 g/cm ³	1,31 g/cm ³

Tab. 1:
Dichte des entnommenen und des neu eingebauten Oberbodens in den Kleinlysimetern 3 und 4

2.4 Lysimeterbetrieb

Die Kleinlysimeter wurden unter konstanten Versuchsbedingungen im Kühlraum bei 10 ± 2 °C betrieben und mittels einer Beregnungsanlage künstlich beregnet (siehe Abb. 6).

Zur Ermittlung der Beregnungsmenge wurde aus den jährlichen Niederschlagsmengen in Bühl der Jahre 2003 bis 2018 ein durchschnittlicher Jahresniederschlag von etwa 920 l/m^2 errechnet. Die Kleinlysimeter wurden über einen Zeitraum von etwa einem Jahr bis zu einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2:1 im Sickerwasser betrieben. Während der Versuchsdauer wurde durch die künstliche Beregnung die doppelte Menge des Jahresniederschlags aufgebracht. Zusätzlich wurden während der Beregnung Trockenphasen und Starkregenereignisse simuliert, um einen möglichen Effekt solcher Ereignisse auf die PFAS-Konzentration im Sickerwasser zu überprüfen. Das genaue Beregnungsregime mit Trockenphasen und Starkregenereignissen kann der Abb. 35 entnommen werden.

Das Sickerwasser wurde wöchentlich beprobt. Die Proben wurden zu Beginn wöchentlich auf den PFAS-, AOF- und TOC-Gehalt analysiert. Des Weiteren wurde der pH-Wert, die Leitfähigkeit und Trübung des Sickerwassers bestimmt. Auf Grund der sehr geringen Schwankungen in den PFAS-Konzentrationen wurde das Verfahren nach sechs Monaten umgestellt. Das Sickerwasser wurde weiter wöchentlich beprobt und der pH-Wert, die Leitfähigkeit, die Trübung und der TOC bestimmt. Aus den Wochenproben wurde eine mengenproportionale Monatsmischprobe erstellt, die auf die PFAS- und AOF- Konzentration analysiert wurde.



Abb. 6:
Aufbau der Kleinlysimeter im Kühlraum mit Beregnungsanlage

2.5 Versuchsauflösung

Nach Erreichen des Wasser-/Feststoff-Verhältnisses von 2:1 im Sickerwasser wurde der Versuch beendet und die Kleinlysimeter abgebaut. Hierzu wurden die Bodenkerne mittels einer Hydraulischen Vorrichtung (Abb. 7 und Abb. 8) aus den Zylinder geschoben und horizontweise entnommen. Die entnommenen Böden wurden homogenisiert und Teilproben für die Elutionen und die PFAS-Feststoffstoffanalyse abgefüllt.



Abb. 7:
Hydraulische Vorrichtung, die das Herauschieben des Bodenkerne aus den Zylindern ermöglicht



Abb. 8:
Anheben des Lysimeterkerns aus dem Zylinder

2.6 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 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 1484:1997(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 Versuchs 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 Karlsruhe. In den Proben wurden zusätzlich zu den gängigen 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 (Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor) 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 Fluorverbindungen 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 erklärbarem AOF/EOF unterschätzt werden.

Der EOF (extrahierbares organisch gebundenes Fluor) 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.

3 Ergebnisse

3.1 Bodengehalte zu Versuchsbeginn

Abb. 9 zeigt die PFAS-Konzentrationen im Feststoff der einzelnen Horizonte und Kleinlysimeter vor Versuchsbeginn und somit vor Austausch des Oberbodens. Der Großteil der PFAS-Verbindungen befindet sich im Oberboden (72–80 % des Gesamt PFAS-Gehalts). Des Weiteren ist zu erkennen, dass es sich im Ap-Horizont zu über 50 % um Precursor handelt (diSAM-PAP, 8:2 di-PAP, 6:2 di-PAP). In den Bv-Sw Horizonten ist als Vorläuferverbindung nur diSAM-PAP zu finden, und dies in geringeren Mengen (13–50 µg/kg). Darüber hinaus ist in allen 3 Horizonten PFOS die PFAS-Verbindung die den größten Anteil ausmacht (27–34 % Anteil Ap-Horizont, 57–70 % Bv-Sw-Horizont und 66–73 % Sw Horizont). Die Ergebnisse zeigen für alle Lysimeter eine hohe Übereinstimmung und ermöglichen somit jeweils einen Vergleich zwischen den analog vorbereiteten Lysimetern.

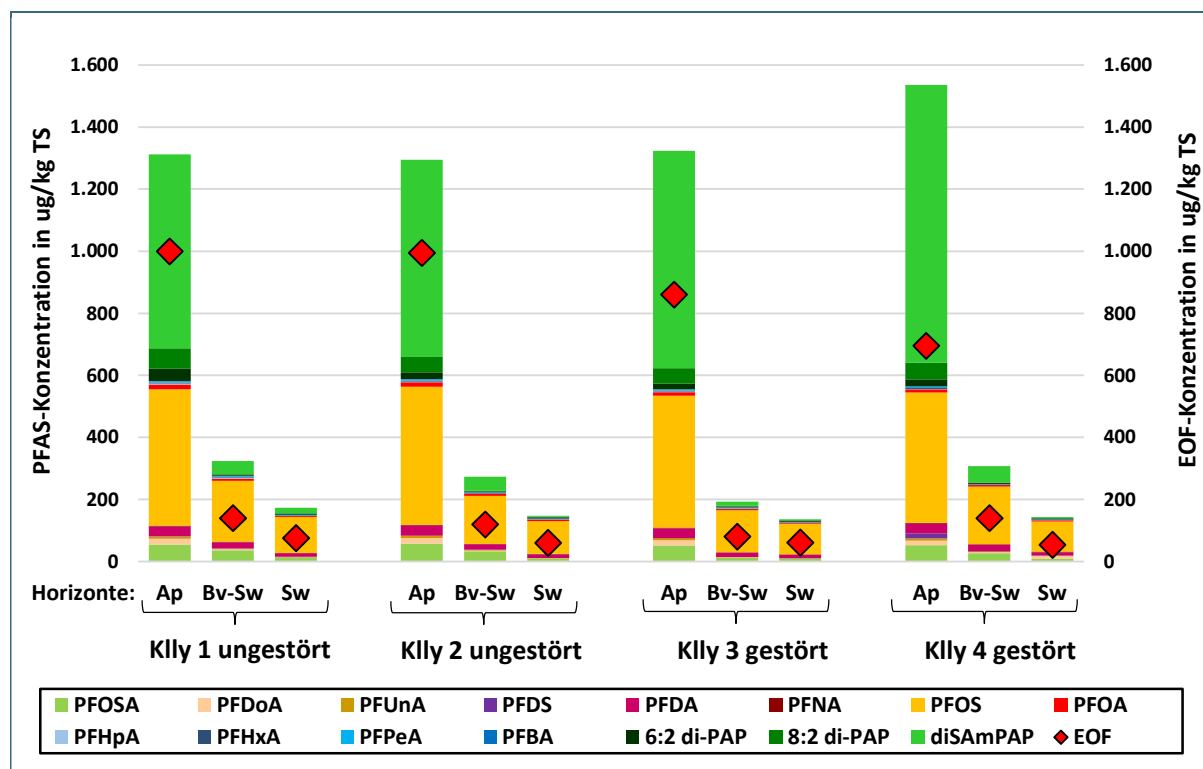


Abb. 9: PFAS-Konzentrationen gemessen im Feststoff der einzelnen Horizonte und Kleinlysimeter bei Versuchsbeginn. Im Oberboden der gestörten Kleinlysimeter (Killy 3 und Killy 4) werden die PFAS-Konzentrationen vor dem Oberbodenaustausch angezeigt.

Abb. 10 zeigt den gemessenen EOF im Vergleich zu dem aus den gemessenen PFAS-Einzelverbindungen berechnetem Fluorgehalt der einzelnen Horizonte bei Versuchsbeginn. In Killy 1 und Killy 2 sind im obersten Horizont (Ap-Horizont) etwa 31 % der über den EOF gemessenen organischen Fluorverbindungen unbekannt. Im obersten Horizont von Killy 3 waren es etwa 20 %, in Killy 4 konnte der EOF über die gemessenen PFAS-Verbindungen erklärt werden. Da der Oberboden aus Kleinlysimeter 3 und 4 entfernt und durch einen unbelasteten Boden ersetzt wurde, spielen diese Ergebnisse für die Auswertung der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser keine Rolle. Für die tieferliegenden Horizonte (Bv-Sw und Sw) liegt in allen vier Lysimetern der berechnete Fluorgehalt leicht über dem EOF. Dies kann zum einen auf Messunsicherheiten zurückzuführen sein, zum anderen sind, wie in Kapitel 2.6 erwähnt, nicht für alle PFAS-Verbindungen die Fluorwiederfindungsraten bekannt, der errechnete Fluorgehalt wird somit leicht überschätzt. Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, dass in den unteren Horizonten der EOF über die gemessenen PFAS-Verbindungen erklärt werden kann.

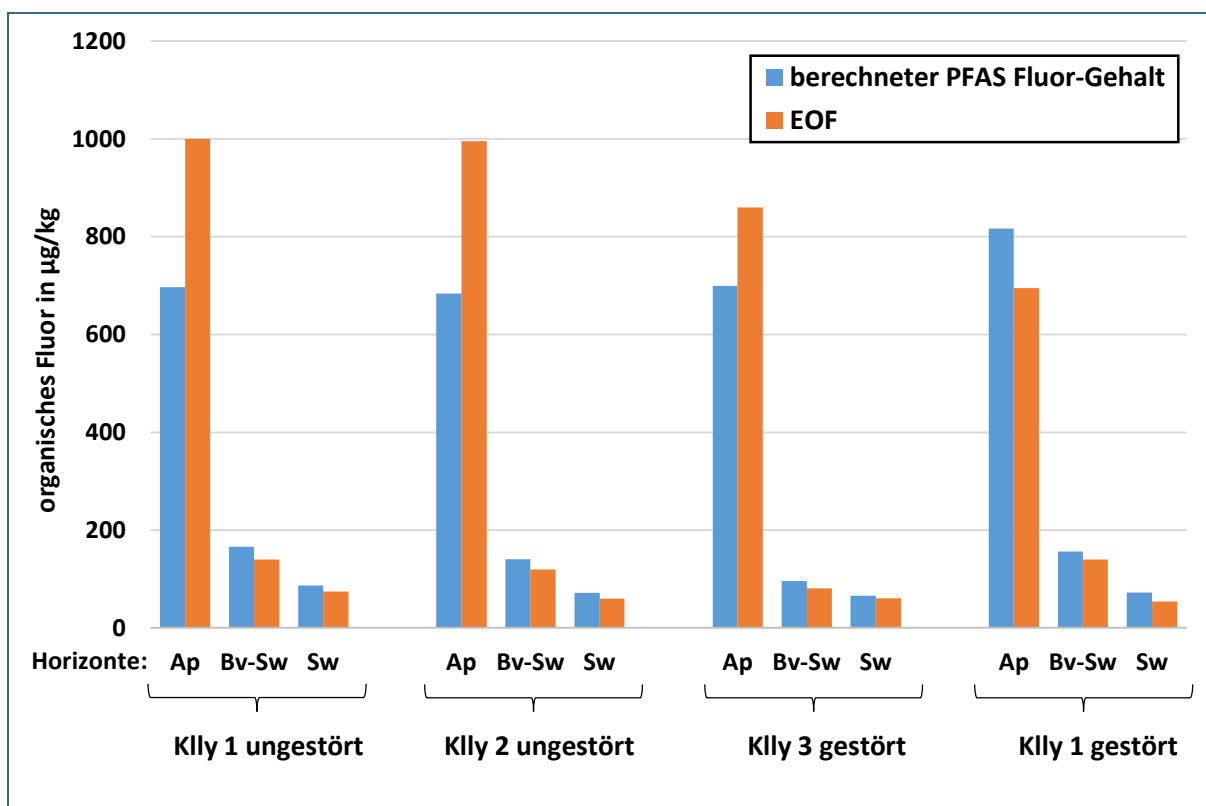


Abb. 10: Der EOF im Vergleich zu dem aus den gemessenen PFAS-Verbindungen berechneten Fluorgehalt der einzelnen Kleinlysimeter und Horizonte

Die im Oberboden des Killy 4 gefundenen Papierfasern wurden auf ihren PFAS-Gehalt untersucht. Die Ergebnisse (Tab. 2) passen grundsätzlich zu den PFAS-Gehalten der Oberböden. In den Papierfasern wurde zusätzlich eine hohe Konzentration an FOSAA gefunden. Da der Oberboden nicht auf FOSAA untersucht wurde, könnte dies zum Teil den Anteil an unbekanntem PFAS-Verbindungen erklären.

	Papierfasern, PFAS Feststoffbestimmung; (Angaben in µg/kg)
EOF	2900
6:2 diPAP	5,3
8:2 diPAP	16
diSAmPAP	130
PFOSA	120
FOSAA	99
PFHxA	5
PFHpA	7
PFHpS	7
PFOA	69
PFOS	4000
PFNA	29
PFDA	180
PFUnA	13
PFDoA	17

Tab. 2:
Ergebnisse der Feststoffbestimmung der Papierfasern gefunden im Oberboden des Kleinlysimeter 4

Im Gegensatz zu der PFAS-Feststoffbestimmung zeigen die Elutionsergebnisse (Abb. 11), dass die höchsten Konzentrationen an wasserlöslichen PFAS-Verbindungen nicht im obersten Horizont (43–50 µg/l) zu finden sind, sondern im Bv-Sw-Horizont (66–82 µg/l). Eine Ausnahme stellt Killy 3 dar, in dem die höchsten wasserlöslichen PFAS-Konzentrationen im Oberboden gefunden wurden. Den größten Anteil macht auch hier PFOS aus (75–83 % der gesamten PFAS-Konzentration).

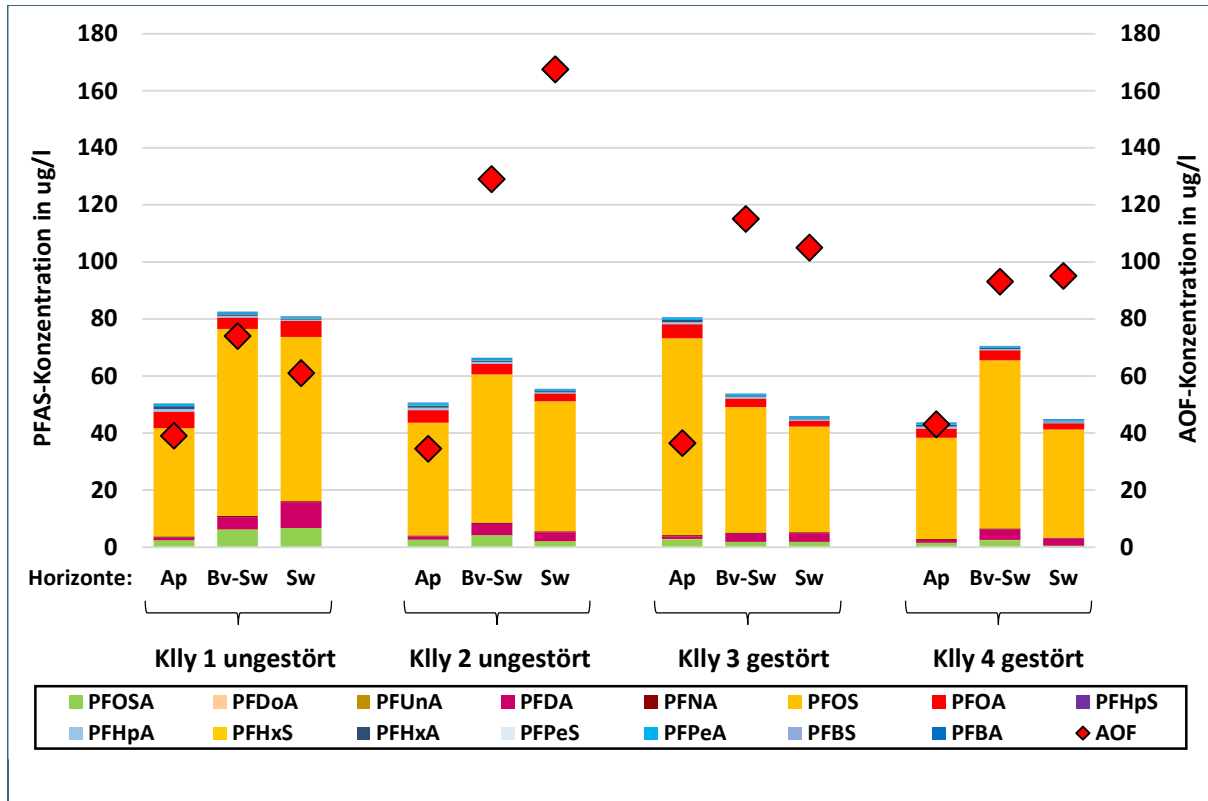


Abb. 11: Ergebnisse der PFAS-Analytik im Eluat der einzelnen Horizonte und Kleinlysimeter bei Versuchsbeginn. Im Oberboden der gestörten Kleinlysimeter (Killy 3 und Killy 4) werden die Konzentrationen vor dem Oberbodenaustausch angezeigt.

Vergleicht man die gemessenen AOF-Werte mit dem berechnetem Fluorgehalt (Abb. 12), zeigt sich, dass im Eluat aller Horizonte unbekannte organische Fluorverbindungen vorliegen: Ap-Horizont 0–51 %, Bv-Sw-Horizont 46–77 % und Sw-Horizont 33–84 %. Im Gegensatz zum EOF ist dieser Anteil auch im zweiten und dritten Horizont besonders hoch.

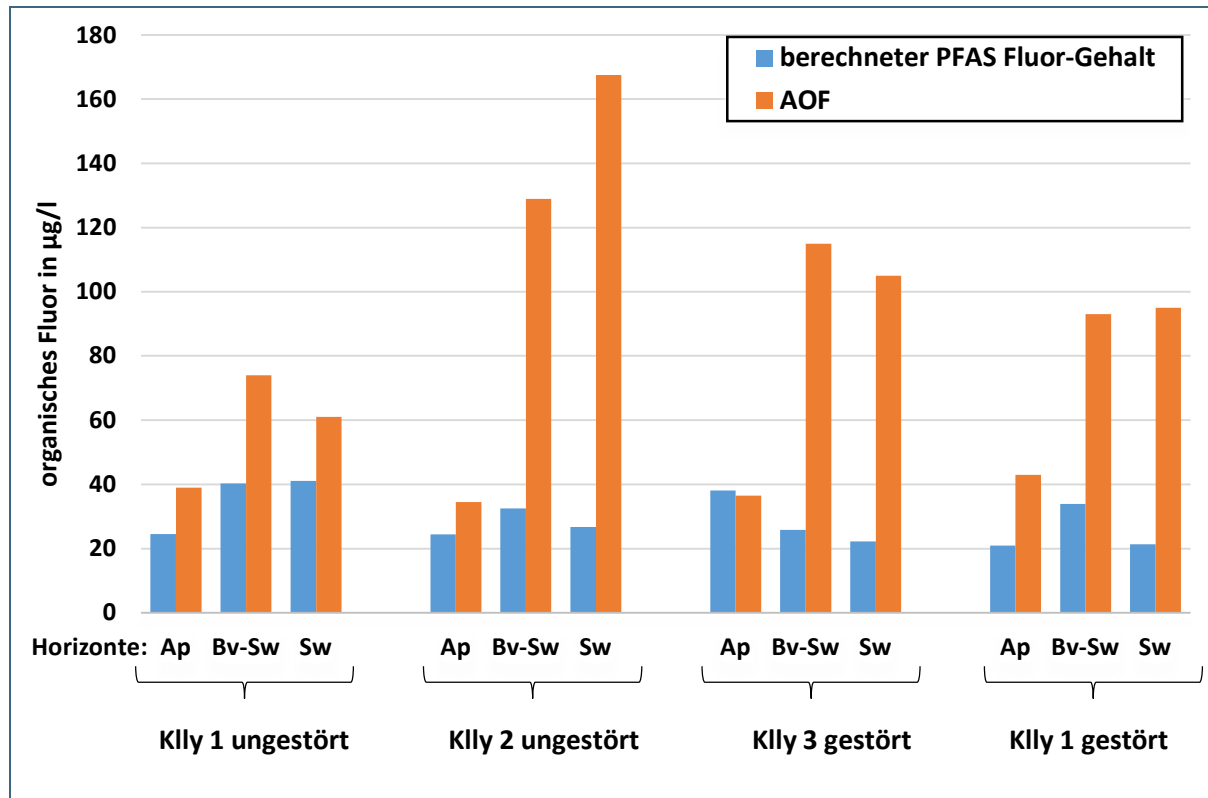


Abb. 12: Vergleich der AOF-Konzentration und der berechneten organischen Fluor-Konzentration im Eluat der einzelnen Horizonte der Kleinlysimeter bei Versuchsbeginn.

In den Untersuchungen des Landkreises Rastatt zur Tiefenverlagerung von PFAS und potenziellen Precursor wurden für drei Standorte für mehrere aufeinander folgende Horizonte der gemessene EOF und AOF mit den berechneten Fluorgehalten verglichen. Die Ergebnisse zeigten für alle Standorte ein ähnliches Bild wie in den vorliegenden Untersuchungen: der größte Anteil an unbekanntem Fluorverbindungen im Feststoff wurde im Oberboden gefunden, während der größte Anteil an unbekanntem wasserlöslichen Fluorverbindungen im Bereich zwischen 30 und 60 cm unter Geländeoberfläche gefunden wurden (Landkreis Rastatt 2018).

3.2 Konzentrationsverläufe im Sickerwasser

In Abb. 13 sieht man die im Sickerwasser gemessene PFAS-Konzentration über den gesamten Versuchszeitraum. Das erste Sickerwasser konnte 3 Wochen nach Beregnungsbeginn gewonnen werden. Die letzte Probenahme fand bei errechnetem Erreichen des Wasser/Feststoff-Verhältnisses von 2:1 in der 55. Versuchswoche statt. Beim „Schlachten“ der Kleinlysimeter wurde das Trockensubstanzgewicht der einzelnen Horizonte bestimmt, mit diesen Werten konnte anschließend das tatsächliche erreichte Wasser/Feststoff-Verhältnis errechnet werden, welches bei allen Lysimetern bei ungefähr 1,9:1 lag.

Sowohl in dem ungestörten Kleinlysimeter Killy 2, als auch in den gestörten Kleinlysimetern Killy 3 und 4 mit unbelastetem Oberboden ist in der ersten Versuchshälfte ein abnehmender Trend im PFAS-Konzentrationsverlauf zu verzeichnen. Ausnahme hiervon macht der ungestörte Killy 1, Für diesen Kleinlysimeter zeigt sich bis etwa zur 16. Woche nach Beregnungsbeginn ein zunehmender Trend des Konzentrationsverlaufs, erst nach der 16. Woche stellt sich ein abnehmender Trend ein. Größere Konzentrationsschwankungen im Sickerwasser zeigen sich für alle Lysimeter nur zu Versuchsbeginn (Woche 3 bis 27), ab der 27. Woche pendelt sich die PFAS-Konzentration der gestörten Kleinlysimeter bei 17 bis 23 µg/l ein, bei den ungestörten Kleinlysimetern bei 31 bis 37 µg/l. Allerdings ist zu beachten, dass ab der 27. Wochen die PFAS-Konzentrationen nur noch in den Monatsmischproben, anstatt in den Wochenmischproben, bestimmt wurden.

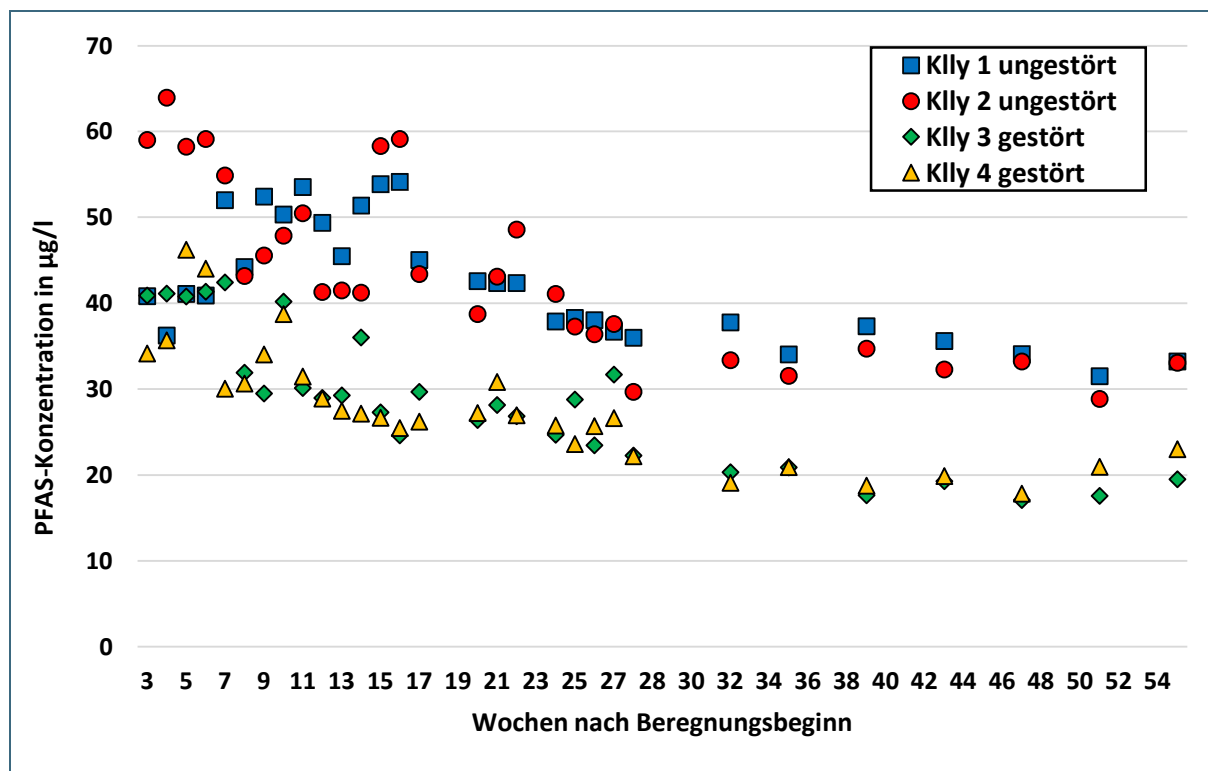


Abb. 13: PFAS Gesamt-Konzentration im Sickerwasser über den Versuchszeitraum

Abb. 14 zeigt die Summe der mit dem Sickerwasser ausgetragenen PFAS in μg im Verhältnis zum erreichten Wasser/Feststoff-Verhältnis für alle vier Kleinlysimeter an. Für die beiden gestörten Lysimeter (Kily 3 und 4) ist eine deutlich flachere Kurve mit geringerem Anstieg im Vergleich zu den beiden ungestörten Lysimetern (Kily 1 und 2) zu sehen. Über den gesamten Versuchszeitraum wurden aus den ungestörten Lysimetern etwa 38 % mehr PFAS (insgesamt etwa 3.740 μg) mit dem Sickerwasser ausgetragen, als aus den gestörten Kleinlysimetern (etwa 2.300 μg).

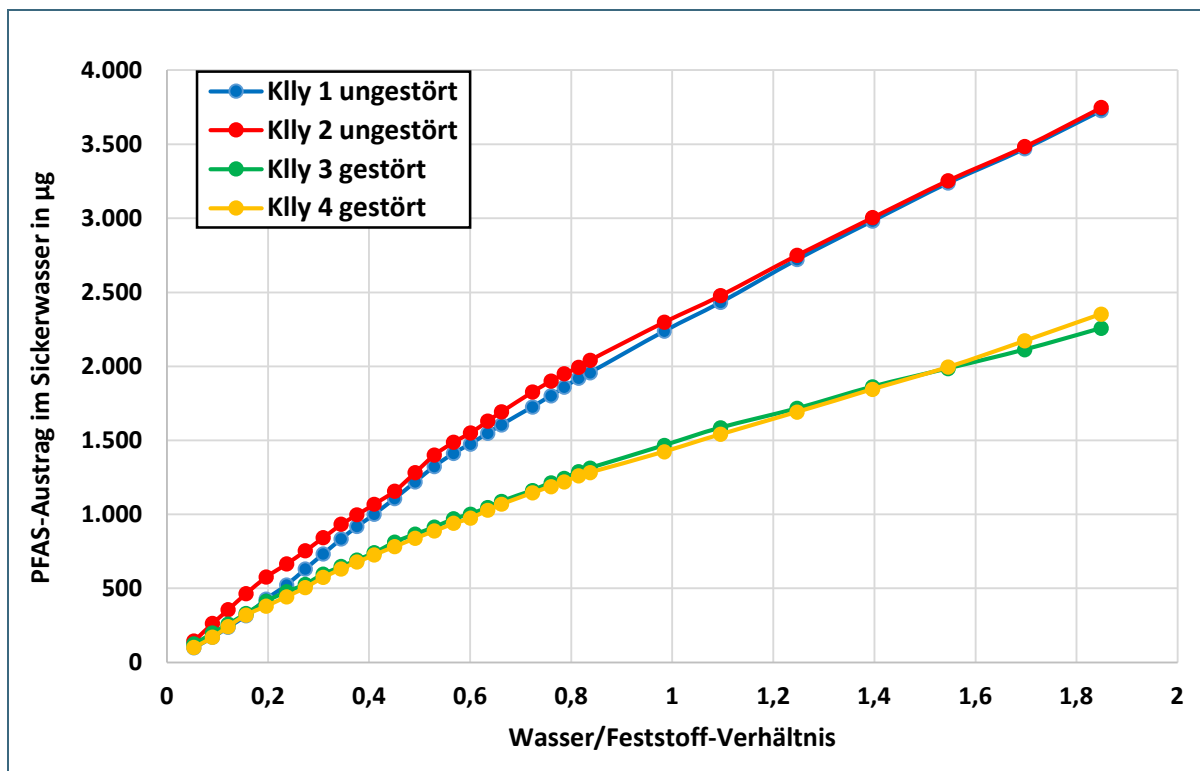


Abb. 14: Die Summe der mit dem Sickerwasser ausgetragenen PFAS in μg im Verhältnis zum erreichten Wasser/Feststoff-Verhältnis für die beiden ungestörten Kleinlysimeter (Kily 1 und Kily 2) und die beiden gestörten Kleinlysimeter (Kily 3 und Kily 4)

Auch für das Sickerwasser wurde der Fluorgehalt der gemessenen PFAS-Verbindungen berechnet und mit dem AOF verglichen. Der Anteil an bekannten organischen Fluorverbindungen im Sickerwasser (Abb. 15) schwankt im wöchentlichen Verlauf stark und liegt zwischen 48 und 100 %. Bis zur 17. Woche nach Beregnungsbeginn nimmt der Anteil an bekannten Fluorverbindungen stark ab, ist zwischen der 16. und 26. Woche besonders gering, steigt dann aber langsam wieder an und liegt zu Versuchsende bei ungefähr 90 %. Der Verlauf ist für alle vier Kleinlysimeter sehr ähnlich, es lässt sich kein Unterschied zwischen den ungestörten und gestörten Lysimetern erkennen.

Eine mögliche Erklärung für den Kurvenverlauf könnte sein, dass zu Versuchsbeginn, das heißt mit Beregnungsbeginn im Labor, ein hoher Anteil an perfluorierten Carbon- und Sulfonsäuren vorhanden war, der langsam mit dem Sickerwasser mobilisiert und ausgetragen wurde. Da diese Verbindungen über die Einzelstoffanalytik erfasst werden, ergibt sich ein hoher Anteil an bekannten Fluorverbindungen. Etwa nach der Hälfte der Versuchszeit werden dann auch Zwischenprodukte ausgetragen, die über die Einzelstoffanalytik nicht erfasst wurden, so dass daraus ein entsprechend hoher Anteil an unbekanntem Fluorverbindungen resultiert. Zum Versuchsende erfolgt dann ein sukzessiver Rückgang der Konzentration an Abbauprodukten. Maßgeblich für diese Entwicklung dürfte die hohe Sickerwasserrate im Laborversuch sein, die im Vergleich zum Freiland zu einer stärkeren Verlagerung der bekannten perfluorierten Verbindungen und zeitversetzt auch der mobilen Zwischenabbauprodukte führt.

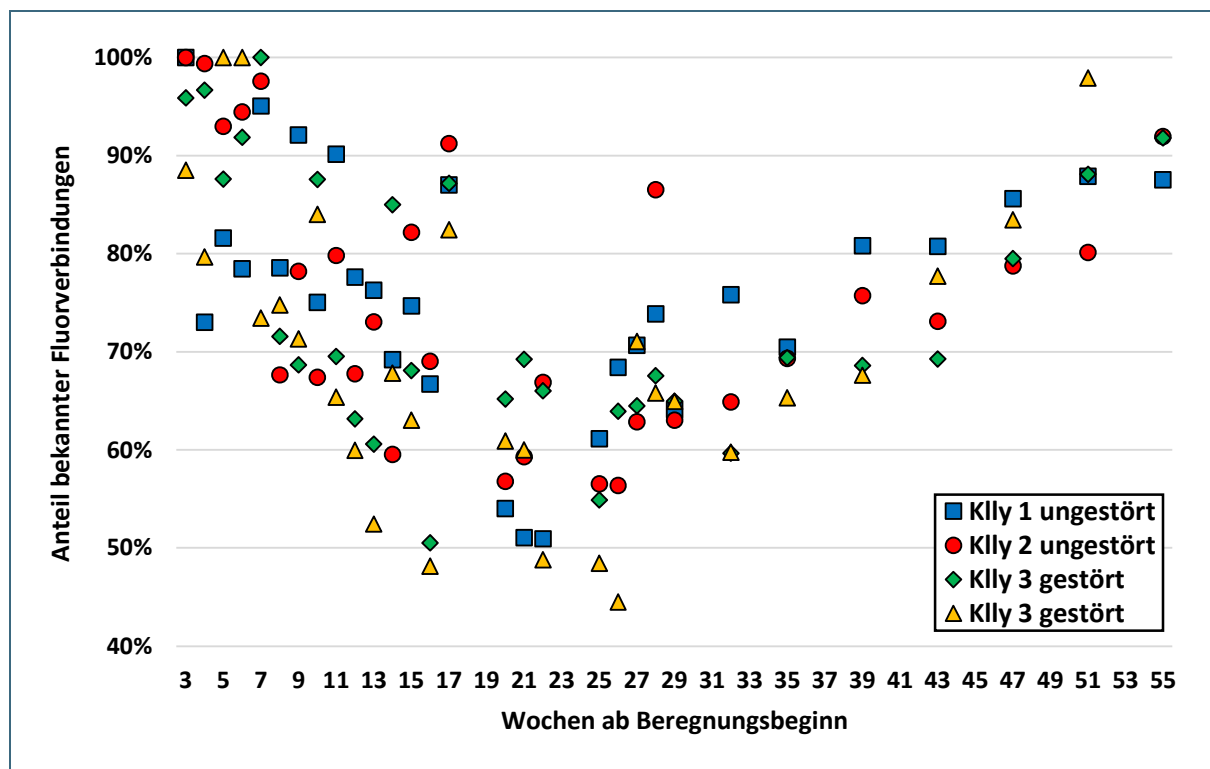


Abb. 15: Anteil bekannter Fluorverbindungen im Sickerwasser

Abb. 16 zeigt die Summe der mit dem Sickerwasser ausgetragenen mobilen PFAS-Verbindungen (PFBA, PFBS, PFPeA, PFPeS, PFHxA, PFHpA und PFOA) in μg im Verhältnis zum erreichten Wasser/Feststoff-Verhältnis für alle vier Kleinlysimeter. Im Gegensatz zu der Summe aller PFAS-Verbindungen (Abb. 14) flacht die Kurve für die mobilen PFAS-Verbindungen sehr schnell ab. Die mobilen Verbindungen adsorbieren weniger gut an die Bodenmatrix und werden deshalb schneller mit dem Sickerwasser ausgetragen (Gellrich et al. 2012; Venkatesan und Halden 2014). Dieser Effekt ist für die gestörten Kleinlysimeter besonders ausgeprägt. Eine mögliche Begründung hierfür könnte die Tatsache sein, dass beim Abbau der Precursor viele mobile PFAS-Verbindungen entstehen. Durch den Austausch des belasteten Oberbodens fehlt diese Quelle bei den gestörten Kleinlysimetern, somit werden keine mobile PFAS-Verbindungen nachgeliefert.

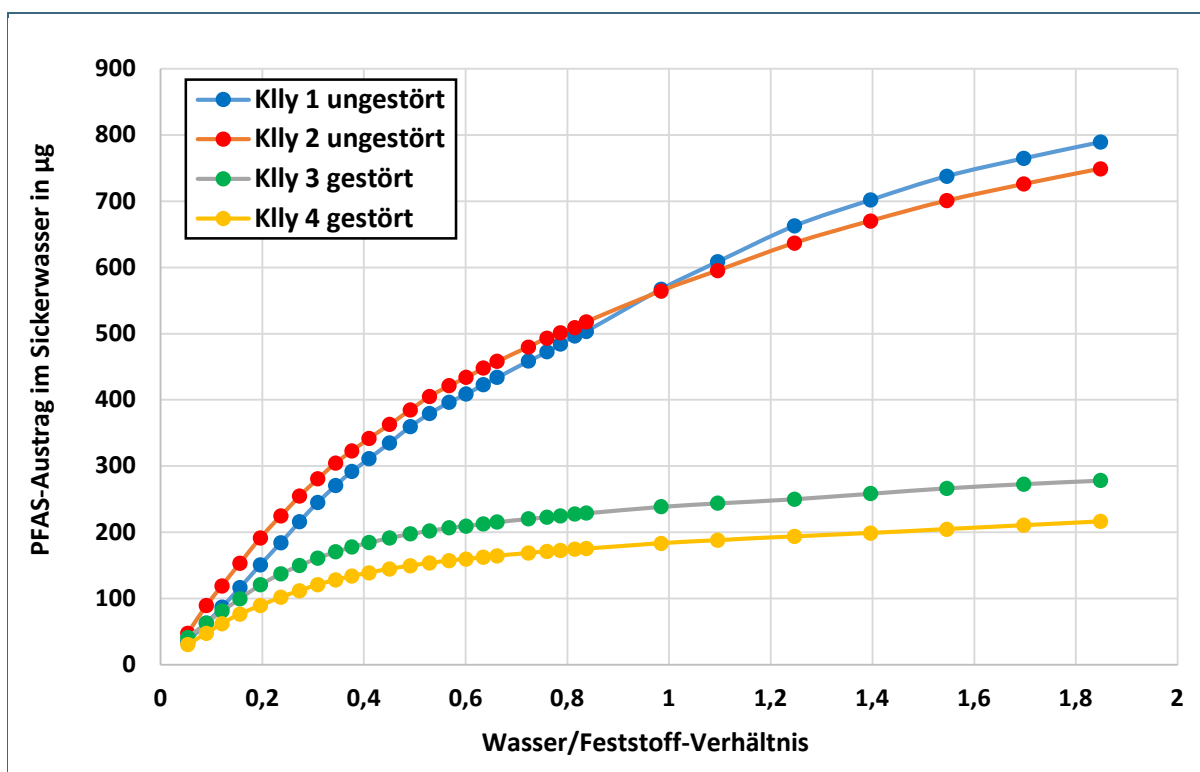


Abb. 16: Die Summe der mit dem Sickerwasser ausgetragenen mobilen PFAS in μg im Verhältnis zum erreichten Wasser/Feststoff-Verhältnis für die beiden ungestörten Kleinlysimeter (Killy 1 und Killy 2) und die beiden gestörten Kleinlysimeter (Killy 3 und Killy 4)

In Abb. 17 ist der Konzentrationsverlauf der mobilen PFAS-Verbindungen im Sickerwasser der vier Kleinlysimeter über den Versuchszeitraum abgebildet. Der Konzentrationsverlauf der mobilen PFAS-Verbindungen ist stark abweichend zu dem Konzentrationsverlauf der gesamten PFAS Verbindungen. Vor allem zu Versuchsbeginn ist ein Unterschied zwischen den ungestörten und den gestörten Lysimetern zu erkennen. Für den ungestörten Killy 1 ist bis zur 7. Woche nach Beregnungsbeginn eine Zunahme der Konzentration von 14,4 µg/l auf 15,8 µg/l zu verzeichnen, bis einschließlich der 9. Woche liegt die Konzentration dann stabil bei 15,5 µg/l. Nach der 9. Woche verläuft der Konzentrationsverlauf dann parallel zum ungestörten Killy 2. Für den ungestörten Killy 2 nimmt die Konzentration bis einschließlich der 7. Woche nur leicht ab, nach der 7. Woche ist dann eine starke Abnahme zu sehen. Der Konzentrationsverlauf beschreibt ab der 15. Woche immer wiederkehrende Wellenbewegungen mit leichten Konzentrationszunahmen, grundsätzlich nimmt die Konzentration bis Versuchsende nun nur noch leicht ab.

Die Konzentrationsverläufe der gestörten Lysimeter (Killy 3 und Killy 4) verlaufen über den gesamten Versuchszeitraum parallel zu einander. Zu Versuchsbeginn bis zur 16. Woche nach Beregnungsbeginn nimmt die Konzentration stark ab, ab der 16. Woche nimmt die Konzentration dann nur noch leicht ab, und ab der 35. Woche pendelt sich die Konzentration dann bei ungefähr 1 µg/l (Killy 3) beziehungsweise 0,7 µg/l (Killy 4) ein.

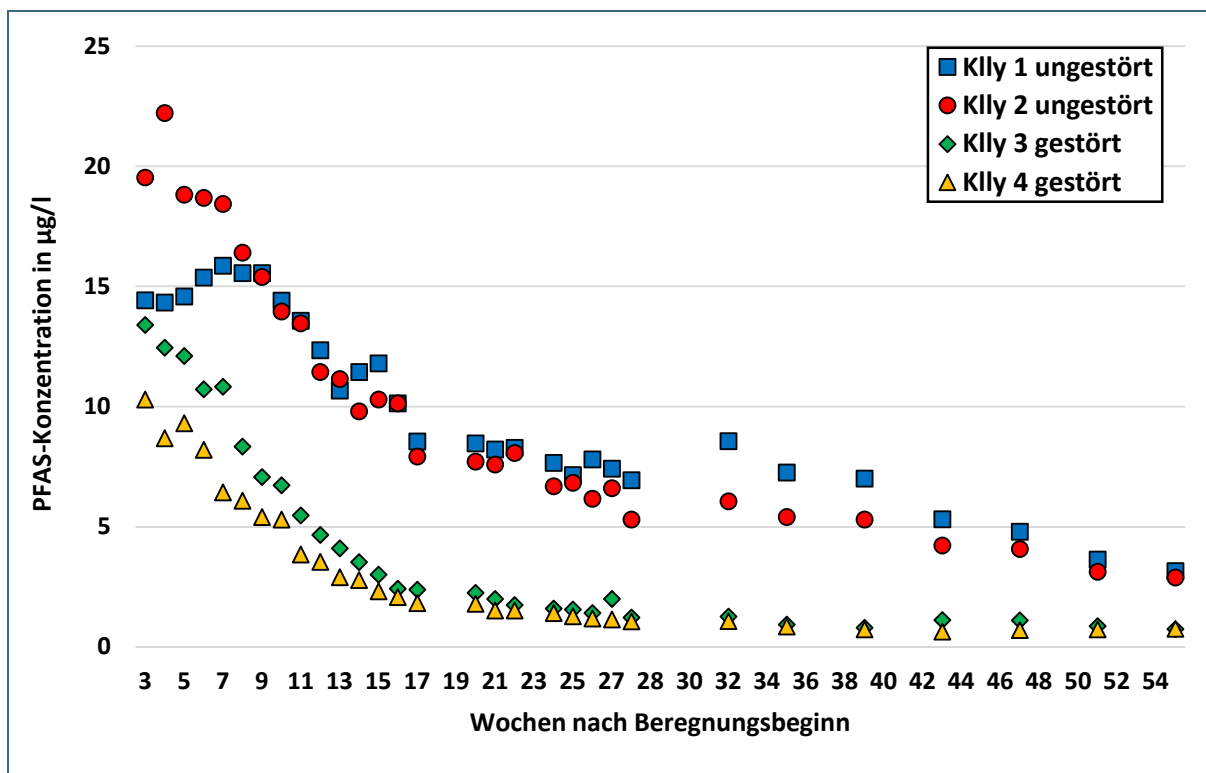


Abb. 17: Konzentrationsverlauf der Summe der mobilen PFAS-Verbindungen im Sickerwasser über den Versuchszeitraum

3.3 Bodengehalte bei Versuchsende

In Abb. 18 wurde für alle Kleinlysimeter die PFAS-Gehalte im Feststoff zu Versuchsbeginn mit der Summe aus den PFAS-Gehalten im Feststoff zu Versuchsende und dem PFAS-Gehalt im Sickerwasser gegenüber gestellt. Die Gehalte im Feststoff sind jeweils für die drei Horizonte dargestellt. Die Massenbilanz zeigt, dass die Werte zu Versuchsbeginn und Versuchsende für die ungestörten Kleinlysimeter relativ gut übereinstimmen. Die bei Versuchsende gemessenen PFAS-Gehalte entsprechen zwischen 91 und 95 % der zu Versuchsbeginn gemessenen Werte. Für die gestörten Lysimeter sind die Unterschiede etwas deutlicher. Während für Killy 4 der PFAS-Gehalt zu Versuchsende nur 88 % dem zu Versuchsbeginn gemessenen Gehalt entspricht, nimmt der Wert für Killy 3 zu Versuchsende auf 157 % zu. Für die Massenbilanz der gestörten Kleinlysimeter wurden für die Gehalte zu Versuchsbeginn nur die Werte im zweiten und dritten Horizont herangezogen. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass beim Austausch des Oberbodens der belastete Boden im Bereich der Horizontgrenze nicht zu 100 % entfernt wurde, und somit die tatsächlichen PFAS-Gehalte im Lysimeter unterschätzt werden. Dies kann zumindest die Unterschiede im Killy 3 erklären.

In Hinblick auf die einzelnen Horizonte zeigt sich für die ungestörten Lysimeter eine Abnahme der PFAS-Gehalte hauptsächlich im obersten Horizont (um etwa 24 %). Aber auch im untersten Horizont werden niedrigere Werte gemessen (Abnahme um 7 bis 15 %). Im Gegensatz dazu ist im zweiten Horizont eine leichte Zunahme zu verzeichnen (um 4 % in Killy 1 und 28 % in Killy 2).

In den gestörten Lysimetern hingegen ist sowohl im zweiten, als auch im dritten Horizont eine Abnahme an den PFAS-Gehalten zu erkennen.

Die Bilanz zeigt auch, dass erwartungsgemäß für die ungestörten Lysimeter nur ein geringer Anteil der PFAS-Verbindungen über den Versuchszeitraum mit dem Sickerwasser ausgetragen wurden. Für Killy 1 und Killy 2 lag dieser Anteil bei etwa 10 % des zu Versuchsbeginn gemessenen Wertes. Für die Lysimeter mit unbelastetem Oberboden lag der Anteil hingegen etwas höher: für Killy 3 bei 47 % und für Killy 4 bei 27 %.

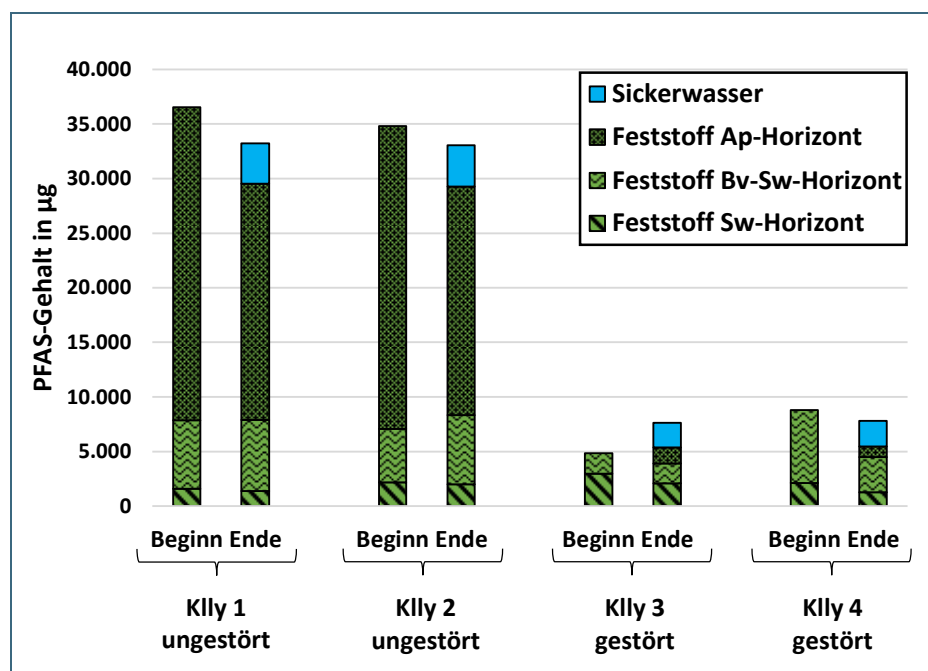


Abb. 18: Vergleich zwischen dem PFAS-Gehalt im Feststoff zu Versuchsbeginn und der Summe aus PFAS-Gehalt im Feststoff zu Versuchsende und dem PFAS-Austrag mit dem Sickerwasser über den gesamten Versuchszeitraum

Abb. 19 zeigt die PFAS-Konzentrationen gemessen im Feststoff zu Versuchsbeginn und Versuchsende im Vergleich, jeweils für die beiden ungestörte Kleinlysimeter Killy 1 und Killy 2. Konzentrationen kleiner der Bestimmungsgrenze wurden mit halber Bestimmungsgrenze angegeben.

Die PFAS-Gesamtkonzentration im Oberboden der beiden Lysimeter liegt zu Versuchsende deutlich unter der Konzentration zu Versuchsbeginn. Dies ist vor allem auf einen Rückgang der Konzentration der Precursor zurückzuführen, aber auch die Konzentrationen der PFAS bis einschließlich einer Kettenlänge von C8 sind rückgängig. Ab einer Kettenlänge von C9 sind die Konzentrationen stabil, mit Ausnahme von PFOSA: für diese Verbindung nimmt die Konzentration zu.

Bis auf die Precursor verhalten sich die PFAS-Konzentrationen in den folgenden Horizonten sehr ähnlich zum Oberboden. Für die PFOS-Konzentration im Bv-Sw-Horizont des Killy 2 kann jedoch kein Unterschied zwischen den gemessenen Werten zu Versuchsbeginn und Versuchsende festgestellt werden.

Für die Precursor diSAmPAP, 8:2 diPAP und 6:2 diPAP ist eine Abnahme der Konzentration im Oberboden über den Versuchszeitraum zu sehen. Für diSAmPAP wurden bei Versuchsauflösung im Vergleich zum Versuchsbeginn etwa 35 % weniger gemessen, für 8:2 diPAP waren es 24 % (Killy 2) und 45 % (Killy 1) und für 6:2 diPAP 44 % (Killy 2) und 67 % (Killy 1). Im zweiten und dritten Horizont ist hingegen eine Konzentrationszunahme von diSAmPAP zu verzeichnen. Auch 8:2 diPAP, welches zu Versuchsbeginn im zweiten Horizont nicht nachweisbar war, wurde bei Versuchsauflösung in geringen Konzentrationen (5,5 µg/kg in Killy 1 und 10 µg/kg in Killy 2) im zweiten Horizont gefunden. Da die Horizontübergänge meist nicht deutlich zu erkennen sind, ist es bei der Versuchsauflösung schwierig den Boden horizontweise zu entnehmen, somit sind Verschleppungen aus oberen Horizonten in untere Horizonten nicht auszuschließen. Dies kann zumindest geringe Konzentrationen von diSAmPAP und 8:2 diPAP im zweiten Horizont erklären. Allerdings ist über die Mobilität dieser Precursor wenig bekannt, eine Verlagerung kann also auch nicht ausgeschlossen werden.

Werden die Konzentrationen aller drei Horizonte zusammenaddiert und verglichen, zeigt sich, dass die Konzentration über die Versuchslaufzeit für diSAmPAP um 21 bis 26 % abnimmt, für 8:2 diPAP um 8 bis 38 % und für 6:2 diPAP um 36 bis 60 %. Da diese Precursor nicht im Sickerwasser gemessen werden können, kann keine Aussage darüber getroffen werden, wie groß der mit dem Sickerwasser ausgetragene Anteil ist. Wie Kapitel 3.4 zeigt, kann aber von einem Abbau dieser Verbindungen ausgegangen werden.

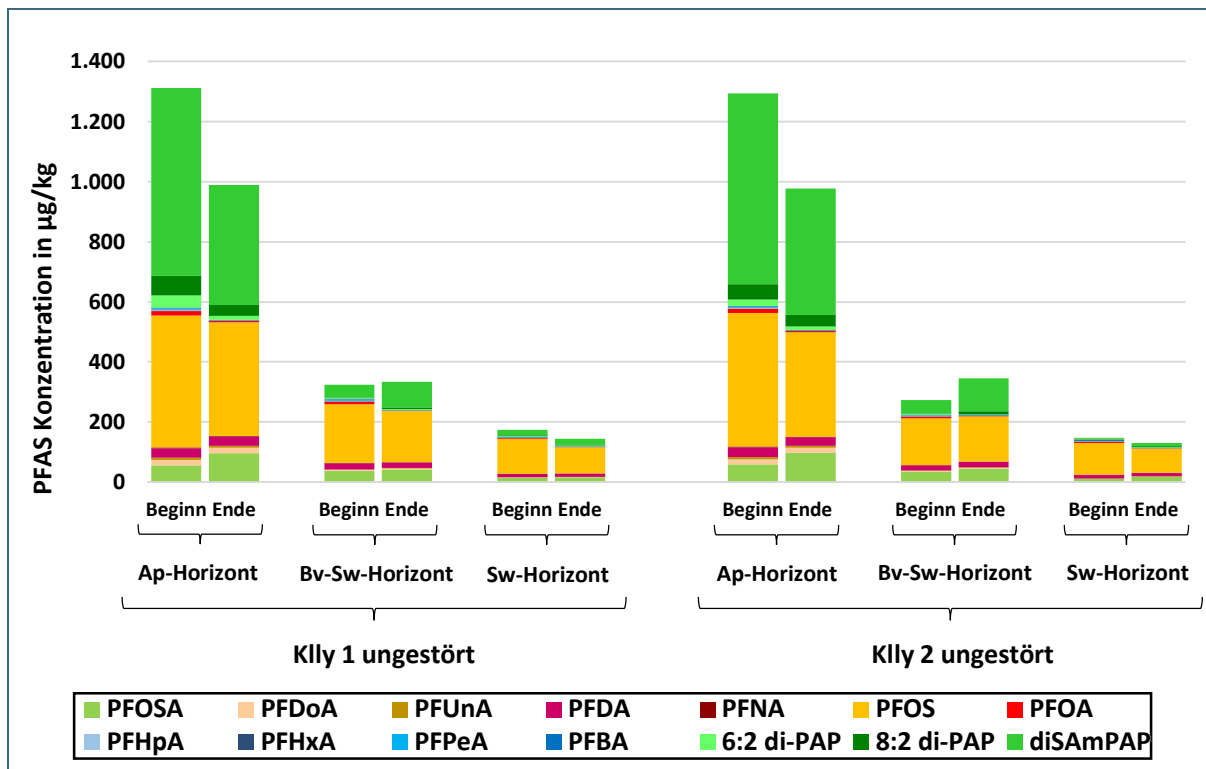


Abb. 19: PFAS-Konzentration im Feststoff in den beiden ungestörten Kleinlysimetern Killy 1 und Killy 2 in allen 3 Horizonten, zu Versuchsbeginn und zu Versuchsende

Abb. 20 zeigt die PFAS-Feststoffgehalte, gemessen zu Versuchsbeginn und Versuchsende, im Vergleich für die beiden gestörten Kleinlysimeter (Killy 3 und Killy 4) jeweils für die einzelnen Horizonte.

Im Oberboden der gestörten Kleinlysimeter konnten trotz Einbau eines unbelasteten Bodens geringe Konzentrationen an PFOS, PFDA, PFOSA und diSAmPAP gemessen werden.

Für die PFAS-Konzentrationen im Bv-Sw-Horizont ist ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden gestörten Lysimetern zu erkennen: Im 2. Horizont des Killy 4 sinkt die PFAS-Gesamtkonzentration über den Versuchszeitraum um 53 %. Zusätzlich ist eine Abnahme der Konzentration aller Einzelverbindungen zu verzeichnen. Besonders für PFOS (von 185 µg/kg auf 92 µg/kg) und diSAmPAP (von 52,5 µg/kg auf 9,5 µg/kg) sinken die Konzentrationen stark. Im zweiten Horizont des Killy 3 sinkt die PFAS-Gesamtkonzentration über den Versuchszeitraum um nur 5 %. Während die PFOS-Konzentration auch hier stark abnimmt (von 135 µg/kg auf 81 µg/kg) ist für PFOSA (von 13 µg/kg auf 22 µg/kg) und diSAmPAP (von 13 µg/kg auf 57 µg/kg) eine Zunahme der Konzentration zu verzeichnen.

Im Sw-Horizont nehmen in beiden Lysimetern sowohl die PFAS-Gesamtkonzentration, als auch die Konzentrationen der Einzelsubstanzen über den Versuchsverlauf deutlich ab.

Die Konzentrationen für 6:2 diPAP und 8:2 diPAP lagen in beiden Lysimetern in allen Horizonten unter der Bestimmungsgrenze.

Die Ergebnisse unterstützen die These, dass beim Austausch des Oberbodens der belastete Boden nicht zu 100 % entfernt wurde. Besonders die starke Zunahme des Precursors diSAmPAP im Bv-Sw-Horizont des Killy 3 lässt sich nur auf diese Weise erklären. Zusätzlich übersteigen die diSAmPAP-Konzentrationen im Oberboden des Killy 3 die zu Versuchsbeginn gemessenen Konzentrationen im

Bv-Sw-Horizonts und lassen sich somit nicht vollständig über Verschleppungen zwischen den Horizonten durch die Versuchsauflösung erklären. Nichtsdestotrotz können Verschleppungen nicht ausgeschlossen werden.

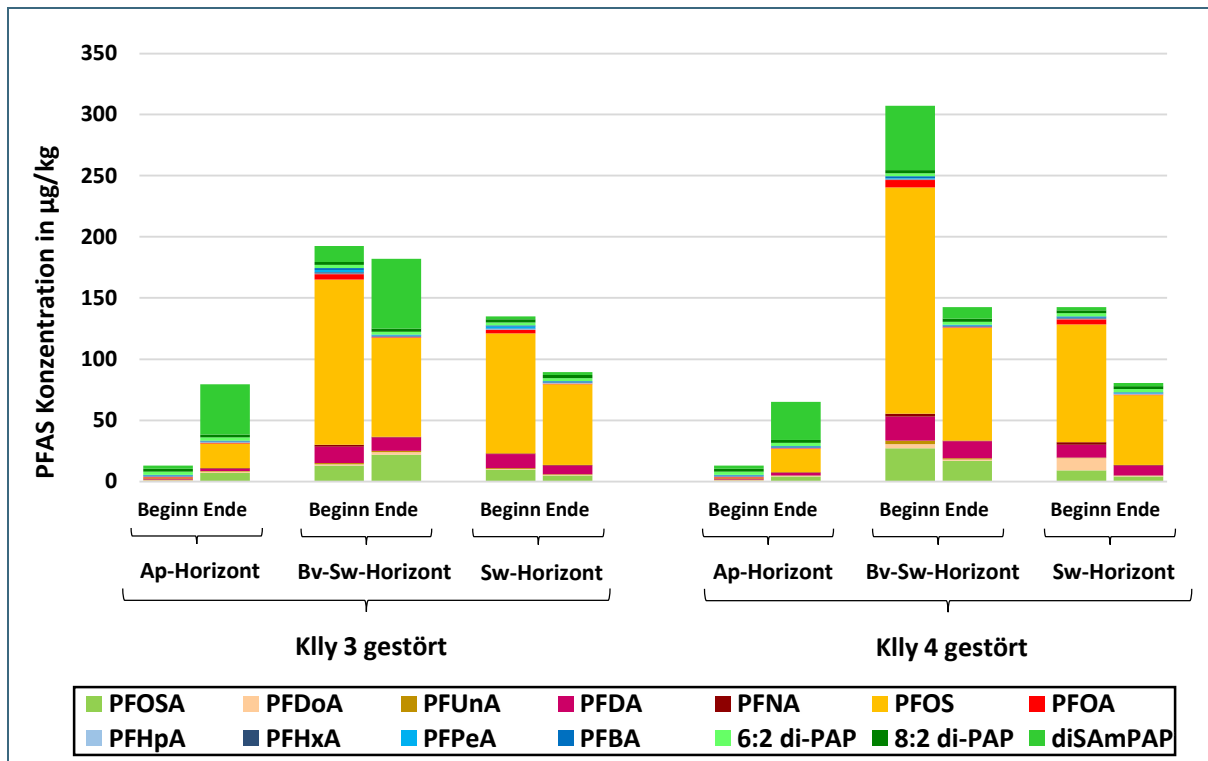


Abb. 20: PFAS-Konzentration im Feststoff in den beiden gestörten Kleinlysimetern Killy 3 und Killy 4 in allen 3 Horizonten, zu Versuchsbeginn und zu Versuchsende

Da im Feststoff die Konzentrationen der kurzketigen Verbindungen meist unter der Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg liegen, und die mobilen PFAS-Verbindungen hauptsächlich aus kurzketigen Verbindungen bestehen, wurden für die Massenbilanz der mobilen PFAS-Gehalte die Werte im Eluat herangezogen. Die PFAS-Gehalte im Eluat wurden in die drei Horizonte unterteilt. In Abb. 21 ist zu erkennen, dass für die ungestörten Kleinlysimeter die Summe aus dem PFAS-Gehalt im Sickerwasser und dem PFAS-Gehalt im Eluat zu Versuchsende deutlich über dem PFAS-Gehalt liegt, welcher zu Versuchsbeginn im Eluat gemessen wurde.

Auch für Killy 3 liegt der zu Versuchsbeginn gemessene Wert unter dem zu Versuchsende gemessenen Wert. Wie Abb. 20 zeigt, finden sich auch nach dem Austausch des Oberbodens ein Anteil an Precursor im Boden des Killy 3. Aus diesem Grund ist die Bilanz für Killy 3 mit erhöhten Werten zu Versuchsende im Vergleich zu Versuchsbeginn nicht verwunderlich. Für Killy 4 liegt der zu Versuchsende gemessene Gehalt an mobilen PFAS bei 81 % des zu Versuchsbeginn gemessenen Gehalts.

Eine Abnahme am Gehalt der mobilen PFAS-Verbindungen im Eluat ist für alle Kleinlysimeter in allen drei Horizonten gleichermaßen zu verzeichnen.

Der Anteil an mit dem Sickerwasser ausgetragenen PFAS-Verbindungen liegt für Killy 1 bei 108 % des zu Versuchsbeginn gemessenen Wertes, für Killy 2 bei 119 %, für Killy 3 bei 113 % und für Killy 4 bei 68 %.

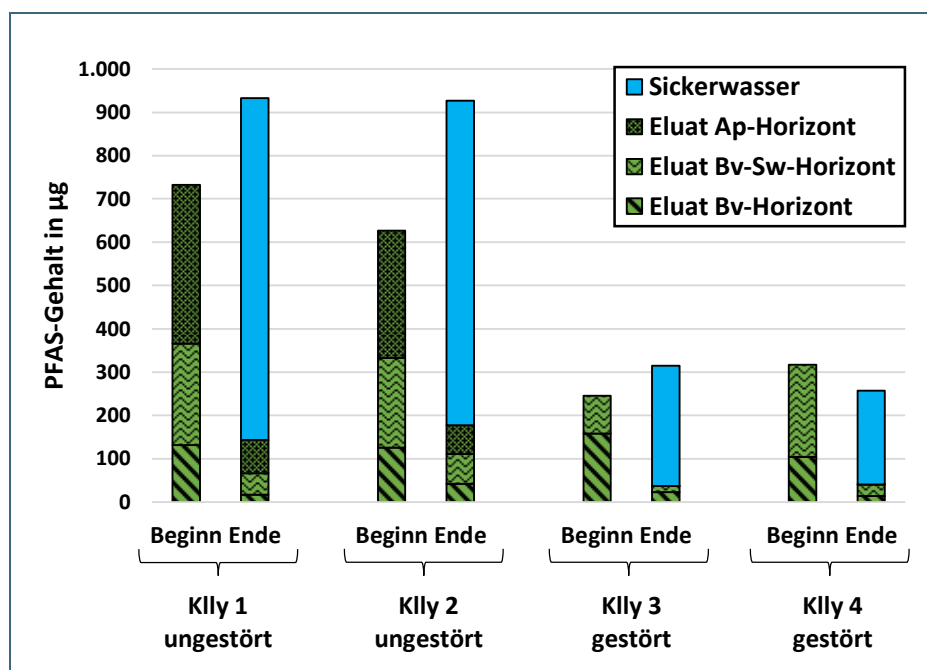


Abb. 21: Vergleich zwischen dem Gehalt an mobilen PFAS-Verbindungen im Eluat zu Versuchsbeginn und der Summe aus dem Gehalt an mobilen PFAS-Verbindungen im Eluat zu Versuchsende und dem Austrag der mobilen PFAS-Verbindungen mit dem Sickerwasser über den gesamten Versuchszeitraum

3.4 Abbauverhalten der Precursor

Dieses Kapitel befasst sich mit dem Abbauverhalten der Precursor und mit den entstandenen Abbauprodukten, die in den Kleinlysimetern gemessen wurden.

3.4.1 Abbau diSAmPAP

Wie die Ergebnisse der PFAS-Gesamtstoffanalyse in Kapitel 3 zeigen ist diSAmPAP im Oberboden die Vorläuferverbindung, die den größten Anteil ausmacht. Informationen zum Abbauverhalten von diSAmPAP im Boden sind in der Literatur nur schwer zu finden.

Benskin et al. (2013) untersuchten das biologische Abbaupotenzial durch Bakterien von diSAmPAP und EtFOSA in Meeressedimenten über 120 Tage bei 4 und 25 °C. Wie in Kapitel 1 beschrieben ist diSAmPAP eine Verbindung aus einem Phosphatester und zwei EtFOSE-Ketten. Die Untersuchungen zeigten, dass diSAmPAP nur schwer abbaubar ist. Bei 4 °C wurde eine Halbwertszeit von >3.400 Tagen bestimmt, bei 25 °C eine Halbwertszeit von >380 Tagen. Nach 120 Tagen konnten dennoch potenzielle Abbauprodukte, inklusive EtFOSAA, FOSAA und PFOS, gefunden werden. Die Halbwertszeit für EtFOSE lag mit 44 Tagen bei 25 °C und 160 Tagen bei 4 °C deutlich niedriger, die entstandenen Hauptabbauprodukte waren in absteigender Reihenfolge EtFOSAA, PFOS, EtFOSA, FOSAA und PFOSA.

In einer anderen Studie untersuchten Zhang et al. (Zhang et al. 2018) die Biotransformation von diSAmPAP und triSAmPAP zu PFOS in Frischwassersedimenten. Für diSAmPAP konnte neben dem Endprodukt PFOS auch die Zwischenabbauprodukte PFOSA und EtFOSAA gefunden werden.

Auch verschiedene Artikel zum Abbauverhalten von EtFOSE weisen die Abbauprodukte EtFOSAA, FOSAA, PFOSA und PFOS nach (Zhao et al. 2016; Rhoads et al. 2008; Mejia Avendaño und Liu 2015). Die Untersuchungen zeigten übereinstimmend, dass EtFOSAA das Hauptabbauprodukt war, während FOSAA und PFOSA die höchste Stabilität aufwiesen.

Abb. 22 zeigt eine deutliche Zunahme der PFOSA-Gehalte im Feststoff über den Versuchszeitraum für die beiden ungestörten Kleinlysimeter, der zu Versuchsende gemessene Wert entspricht 150 bis 157 % des zu Versuchsbeginn gemessenen Wertes. Die Unterteilung der im Feststoff gemessenen PFOSA-Gehalte in die einzelnen Horizonte zeigt für die ungestörten Lysimeter, dass der Gehalt in allen drei Horizonten zunimmt. In beiden Kleinlysimetern (Klly 1 und Klly 2) ist die Zunahme zu Versuchsende im obersten Horizont besonders hoch: Der zu Versuchsende gemessene Gehalt beträgt 175 % (Klly 1) beziehungsweise 166 % (Klly 2) des zu Versuchsbeginn gemessenen Gehalts. Während im Klly 1 die Zunahme im zweiten und dritten Horizont mit 114 % etwas geringer ausfällt, liegen die Werte im Klly 2 mit 132 % (zweiter Horizont) und 171 % (dritter Horizont) des zu Versuchsbeginn gemessenen Gehalts deutlich höher.

Die gestörten Kleinlysimeter verhalten sich dagegen unterschiedlich, während im Klly 3 eine Zunahme zu verzeichnen ist, der Endwert entspricht 134 % des zu Beginn gemessenen Wertes, ist für Klly 4 hingegen eine Abnahme zu verzeichnen (68 % des zu Beginn gemessenen Gehalts). Wie in Abb. 20 zu sehen ist konnten auch in den Lysimetern mit ausgetauschten Oberboden bei der Versuchsauflösung geringe Gehalte an diSAmPAP (31–41 µg/kg) im Oberboden gemessen werden. Zusätzlich konnten im Bv-Sw-Horizont des Klly 3 57 µg/kg gemessen werden, während im Klly 4 hier nur 9,5 µg/kg gemessen wurden. Diese Gehalte könnten Ursache für die Zunahme an PFOSA in Klly 3 sein. Auch in der Aufschlüsselung in die einzelnen Horizonte zeigen die gestörten Lysimeter Unterschiede. Im zweiten Horizont des Klly 3 ist eine Zunahme auf 169 % des zu Beginn gemessenen Gehalts gemessen worden, im dritten Horizont nimmt der Gehalt hingegen auf 53 % ab. Im Gegensatz dazu nimmt der Gehalt im Klly 4 sowohl im zweiten (auf 63 %) als auch im dritten Horizont (auf 44 %) ab.

In allen Kleinlysometern wurde nur 1 % des zu Beginn gemessenen PFOSA-Gehalts mit dem Sickerwasser ausgetragen. Diese Ergebnisse sind vermutlich auf das hohe Adsorptionspotenzial und die geringe Mobilität von PFOSA zurückzuführen (Zhao et al. 2018).

Auch in der 3-jährigen Mesokosmosstudie zum Verbleib von 13 PFAS in einer Klärschlamm-Boden-Mischung (Verhältnis 1:2) von Venkatesan und Halden (2014) nahm die Konzentration von PFOSA über den Versuchszeitraum zu, und zeigte somit ein sehr ähnliches Verhalten. Als Ursache wird der Abbau von nicht bekannten Precursor vermutet.

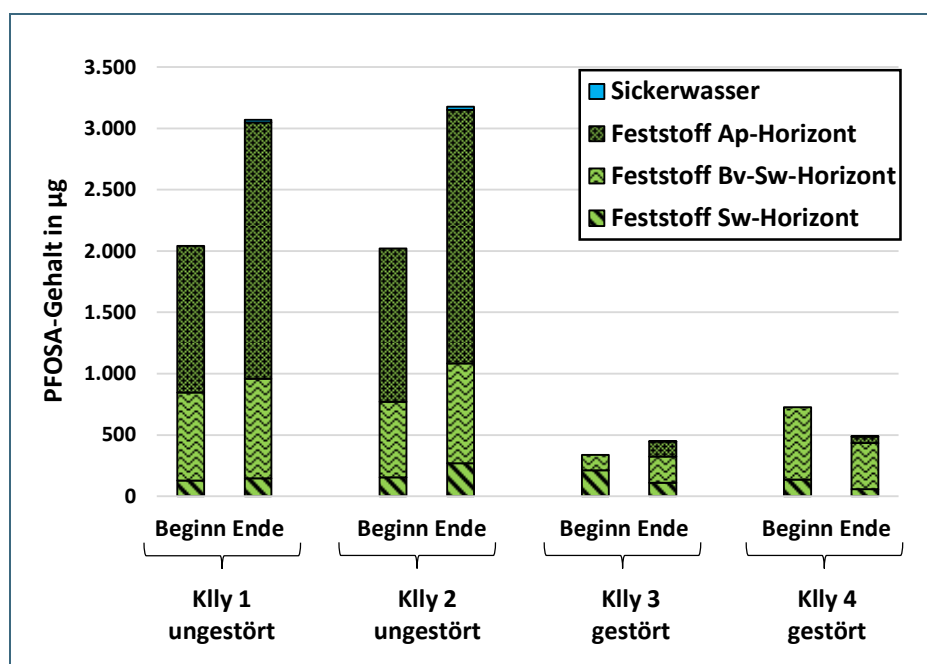


Abb. 22: Vergleich zwischen dem PFOSA-Gehalt im Feststoff zu Versuchsbeginn und der Summe aus PFOSA-Gehalt im Feststoff zu Versuchsende und dem PFOSA-Austrag mit dem Sickerwasser über den gesamten Versuchszeitraum

In verschiedenen Quellen wird PFOS als Endabbauprodukt für EtFOSE und diSAmPAP benannt (Benskin et al. 2013; Zhang et al. 2018; Rhoads et al. 2008). Von Benskin et al. (2013) und Rhoads et al. (2008) wird der Abbauprozess von EtFOSE wie folgt beschrieben:

EtFOSE -> EtFOSAA -> EtFOSA -> FOSAA -> PFOSA -> PFOSI -> PFOS

Abb. 23 zeigt die Massenbilanz für eben dieses Endprodukt. In den ungestörten Kleinlysometern 1 und 2 und im gestörten Killy 4 ist nur ein sehr geringer Unterschied der Gehalte zu Versuchsende im Vergleich zu Versuchsbeginn zu sehen (für Killy 1 105 %, für Killy 2 102 % und für Killy 4 94 %), dieser liegt allerdings im Rahmen der Messunsicherheit. Für Killy 3 hingegen entspricht der Wert zu Versuchsende 128 % des zu Versuchsbeginn gemessenen Gehalts. Da PFOSA eine sehr hohe Stabilität aufweist, und der Gehalt an PFOS nur gering zunimmt, scheint der letzte Abbauschritt nur sehr langsam vorstatten zu gehen. Die Unterteilung in die einzelnen Horizonte zeigt, dass in den ungestörten Lysimeter der Gehalt an PFOS in allen Horizonten um etwa 15 bis 25 % abnimmt, mit Ausnahme des Bv-Sw-Horizonts des Killy 2. Auch in den gestörten Lysimetern nimmt der Gehalt in den unteren beiden Horizonten, hier nimmt der Gehalt sogar um 33 bis 50 % ab.

Etwa 20 % des zu Versuchsbeginn gemessenen Wertes wurde aus den ungestörten Lysimetern mit dem Sickerwasser ausgetragen, aus dem gestörten Killy 3 waren es, 54 % und 37 % aus Killy 4. PFOS adsorbiert über hydrophobe Wechselwirkungen stark an Bodenpartikel und ist deutlich weniger mobil als kurzkettige PFAS-Verbindungen oder PFOA (Bolan et al. 2021), aus diesem Grund ist der Anteil im Vergleich zu den kurzkettigen Verbindungen jedoch gering.

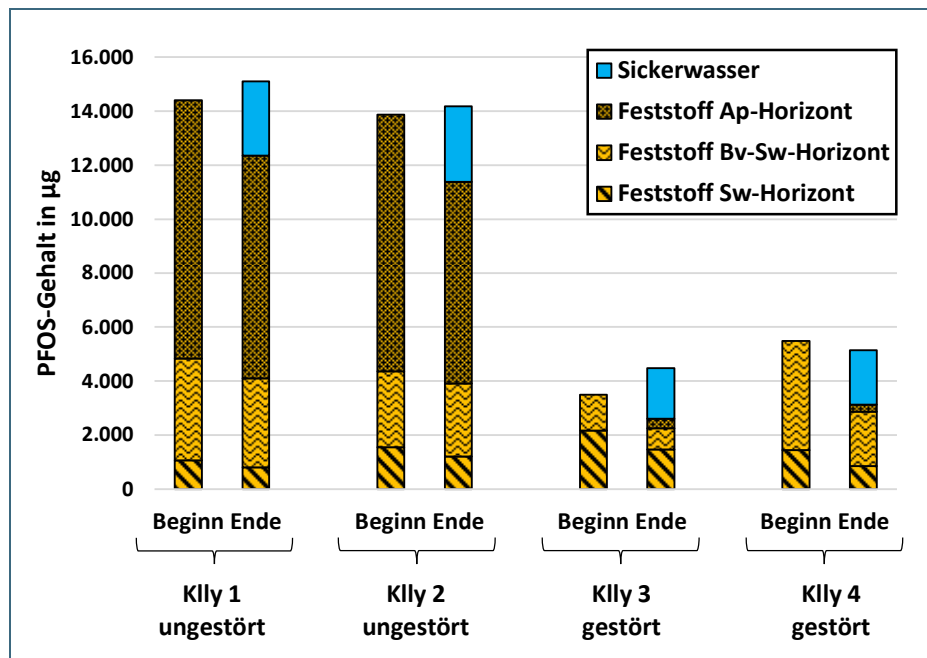


Abb. 23: Vergleich zwischen dem PFOS-Gehalt im Feststoff zu Versuchsbeginn und der Summe aus PFOS-Gehalt im Feststoff zu Versuchsende und dem PFOS-Austrag mit dem Sickerwasser über den gesamten Versuchszeitraum

Abb. 24 zeigt die PFOS-Konzentration im Sickerwasser über den Versuchszeitraum in allen vier Lysimetern. Wie ein Vergleich mit der PFAS-Gesamtkonzentration im Sickerwasser (Abb. 13) zeigt, verläuft die PFOS-Konzentration relativ parallel dazu. Allerdings ist der abnehmende Trend des Konzentrationsverlaufs weniger stark ausgeprägt. Der parallele Verlauf ist mit dem hohen Anteil von PFOS an der PFAS-Gesamtkonzentration zu erklären.

Der PFOS-Konzentrationsverlauf des ungestörten Killy 1 zeigt bis zur 16. Woche nach Beregnungsbeginn einen zunehmenden Trend auf, und verhält sich damit in Abweichung zu den restlichen Lysimetern. Für den ungestörten Killy 2 ist generell ein abnehmender Trend des PFOS-Konzentrationsverlaufes zu verzeichnen, vor allem in der ersten Versuchshälfte sind aber auch größere Konzentrationssprünge nach oben zu sehen. Ab der 27. Woche nach Beregnungsbeginn pendeln sich die PFOS-Konzentrationen der ungestörten Lysimeter zwischen 24 und 28 µg/l ein.

Die Konzentrationen der gestörten Lysimeter weisen in der ersten Versuchshälfte größere Schwankungen zwischen 23 und 32 µg/l auf. In der zweiten Versuchshälfte, ab der 27. Woche, verhalten sich die gestörten Lysimeter parallel zu den ungestörten Lysimetern und pendeln zwischen 16 und 20 µg/l.

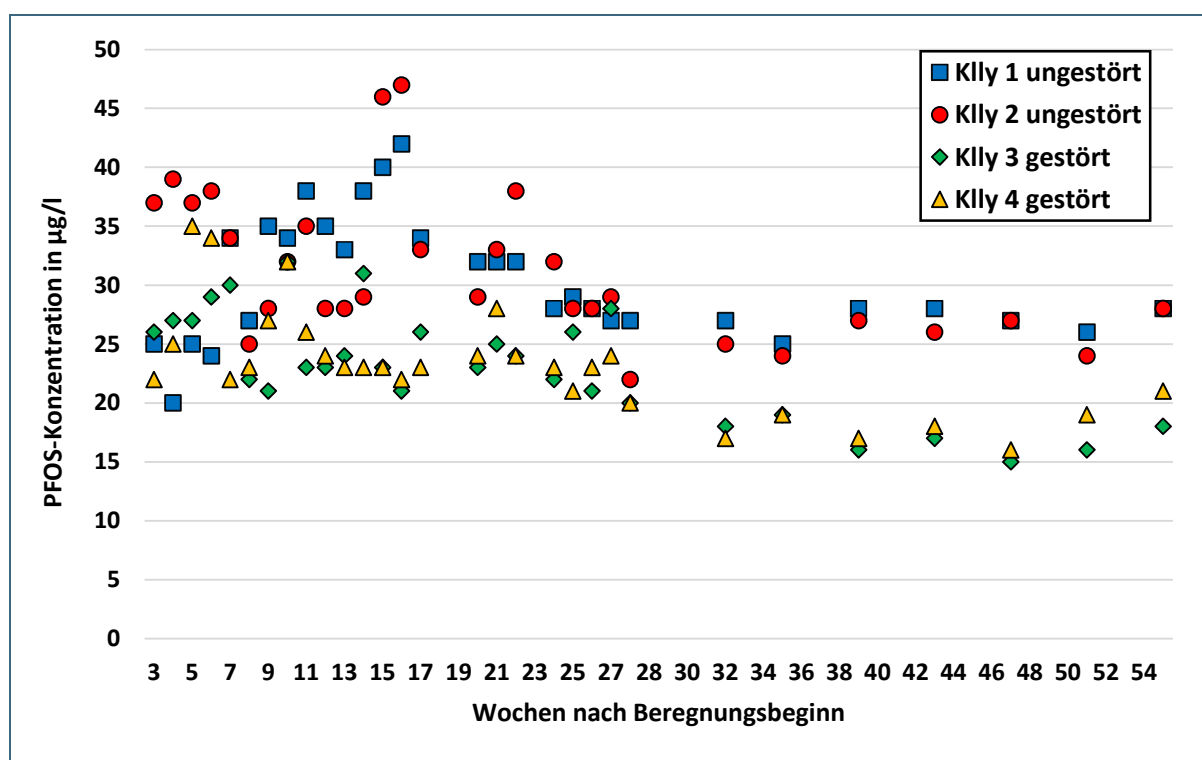


Abb. 24: PFOS-Konzentration im Sickerwasser über den Versuchszeitraum

Da PFOS die Hauptkontaminante an diesem Standort ist, wurde zusätzlich der Austrag an PFOS mit dem Sickerwasser im Verhältnis zum Wasser/Feststoff-Verhältnis (Abb. 25) dargestellt. Der Kurvenverlauf ist steiler als für den PFAS-Gesamtgehalt und flacht auch für Kleinlysimeter 3 und 4 kaum ab. Zu Versuchsende wurden aus den gestörten Kleinlysimeter ungefähr 823 µg (etwa 30 %) weniger PFOS ausgetragen. Da PFOS eine deutlich geringere Mobilität als die kurzkettigen PFAS-Verbindungen und PFOA aufweist, war für diese Verbindung ein verzögerter Effekt des Oberbodenaustauschs zu erwarten.

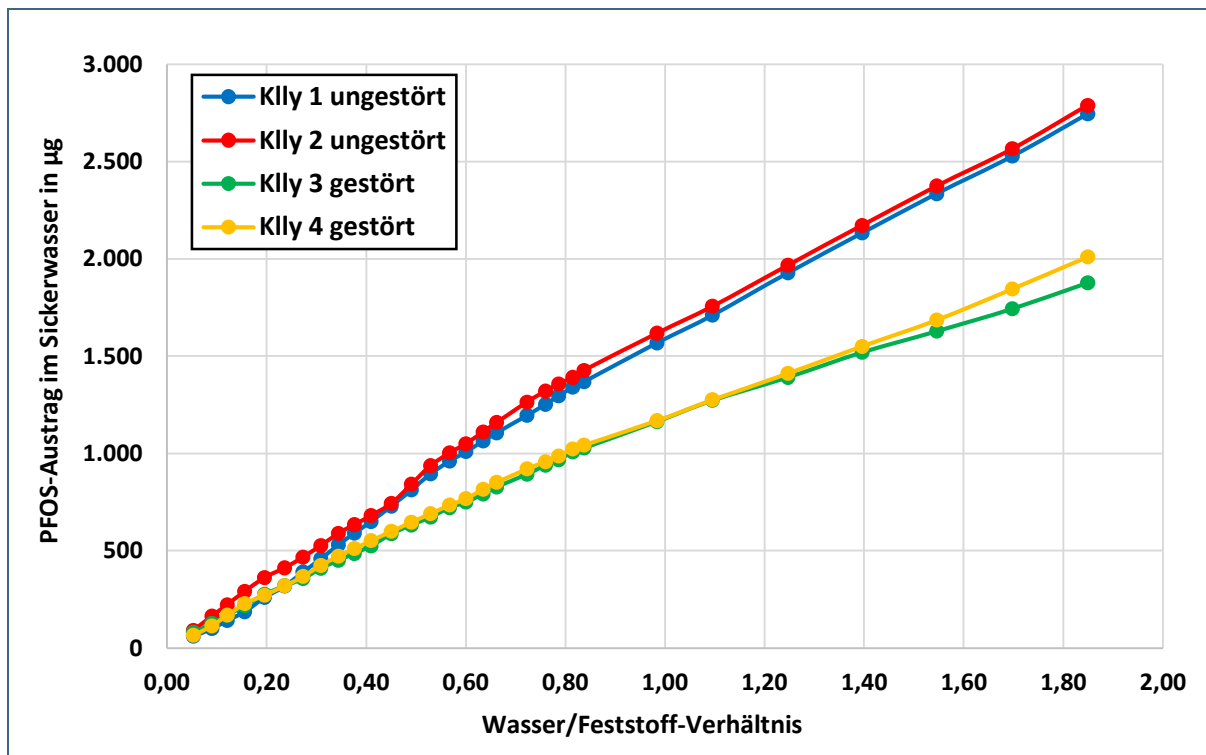


Abb. 25: Die Summe der mit dem Sickerwasser ausgetragenen PFOS Konzentration in µg im Verhältnis zum erreichten Wasser/Feststoff-Verhältnis für die beiden ungestörten Kleinlysimeter (Killy 1 und Killy 2) und die beiden gestörten Kleinlysimeter (Killy 3 und Killy 4)

3.4.2 Abbau 6:2 diPAP

6:2 diPAP ist die Vorläuferverbindung in den Kleinlysimetern mit dem geringsten Anteil. Auch wenn sich mehr Quellen zum Abbauverhalten der diPAPs als zu den diSAMPAPs finden lassen, ist die Informationslage auch hier spärlich.

Lee et al. (2014) untersuchten den biologischen Abbau im Boden und die Pflanzenaufnahme von diPAPs (speziell 6:2 diPAP) und Perfluorcarbonsäuren (PFASA) aus Papierschlamm und Klärschlamm in einem Gewächshausversuch. Zusätzlich wurde ein Feldversuch durchgeführt, bei dem auf zwei landwirtschaftlichen Feldern eine Mischung aus Kompost und Papierschlamm (Mischung 1:4) aufgebracht wurde. Die Ergebnisse zeigten, dass im Boden sowohl im Gewächshaus als auch im Feld ein Abbauprozess der diPAP-Verbindungen stattfand. Dies zeigte sich vor allem in der Konzentrationsabnahme der diPAP-Verbindungen, und zunächst einer Zunahme der Fluortelomeralkohole (FTOH) und dann auch der PFASAs über den Versuchszeitraum. Als Abbauprodukte wurden 5:3 FTA, PFBA, PFPeA und PFHxA gefunden.

Liu und Liu (Liu und Liu 2016) untersuchten die Halbwertszeit von PAPs und die Entstehung von PFASAs durch den Abbau der PAPs im Boden. Die Untersuchungen ergaben eine Halbwertszeit von

12 Tagen für 6:2 diPAP mit den Hauptabbauprodukten 5:3 FTA, PFPeA und PFHxA. Außerdem konnte in geringen Mengen (<1 %) das Abbauprodukt PFBA gefunden werden.

Auf Basis der in der Literatur gefundenen Abbauprodukte wurde eine Bilanz für die PFAS-Verbindungen PFPeA und PFHxA erstellt. Da 5:3 FTA weder im Feststoff noch im Eluat oder im Sickerwasser gemessen wurde, kann für diesen Stoff keine Bilanz erstellt werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass 5:3 FTA einen Anteil an den unbekanntem PFAS-Verbindungen gemessen in AOF und EOF ausmacht. Da wie bereits erwähnt die Messwerte für die kurzkettigen PFAS-Verbindungen in der Feststoffbestimmung unter der Bestimmungsgrenze liegen, und PFPeA und PFHxA zu den kurzkettigen Verbindungen zählen, wurden für die Bilanzen die Ergebnisse der Eluatuntersuchungen herangezogen.

Abb. 26 zeigt die Bilanz für PFPeA. Für die beiden ungestörten Kleinlysimeter Killy 1 und Killy 2 liegt die Summe aus dem PFPeA-Gehalt im Sickerwasser und dem zu Versuchsende im Eluat gemessenen PFPeA-Gehalt deutlich über dem Wert der zu Versuchsbeginn im Eluat gemessen wurde. Dies ist auch für den gestörten Kleinlysimeter Killy 3 zu sehen, allerdings deutlich geringer. Für Killy 4 stimmen die Werte zu Versuchsbeginn und Versuchsende ungefähr überein. Auffällig ist das sowohl im ungestörten Killy 1, als auch in den gestörten Killy 3 und Killy 4 die Abnahme des PFPeA-Gehalts in allen Horizonten gleichermaßen stattfindet, während im ungestörten Killy 2 der PFPeA-Gehalt hauptsächlich im Oberboden zurückgeht (auf 27 % des ursprünglich gemessenen Wertes). Im Sw-Horizont geht der Gehalt lediglich auf 85 % zurück, im Bv-Sw-Horizont bleibt er stabil.

In allen Kleinlysimetern wird der Großteil des PFPeA-Gehalts mit dem Sickerwasser ausgetragen: 166 % des zu Versuchsbeginn gemessenen Gehalts für Killy 1, 130 % für Killy 2, 96 % für Killy 3 und 62 % für Killy 4.

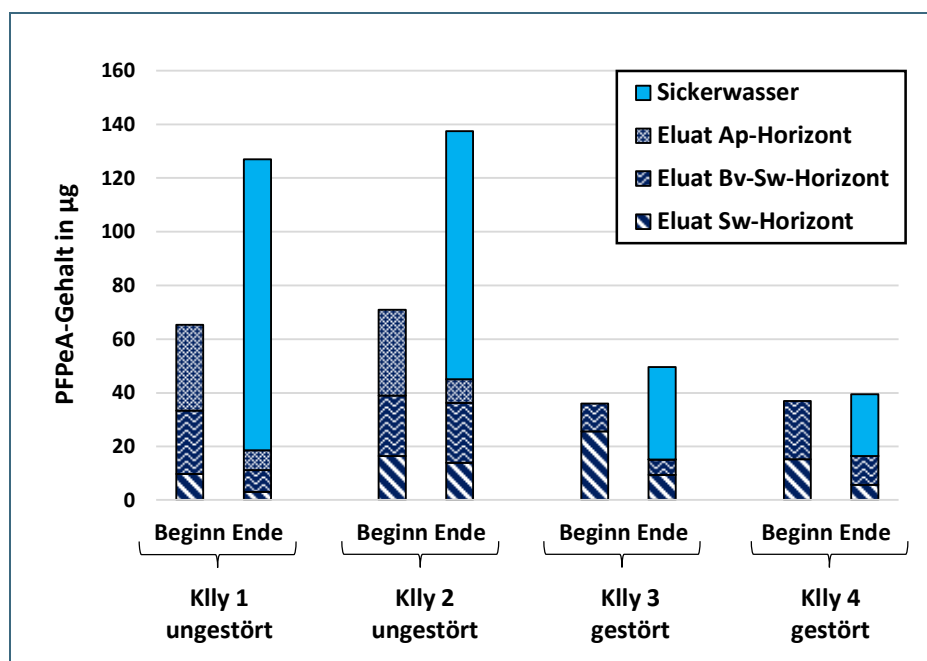


Abb. 26: Vergleich zwischen dem PFPeA-Gehalt im Eluat zu Versuchsbeginn und der Summe aus dem PFPeA-Gehalt im Eluat zu Versuchsende und dem PFPeA-Austrag mit dem Sickerwasser über den gesamten Versuchszeitraum

Die gemessene PFPeA-Konzentration im Sickerwasser über den Versuchszeitraum ist in Abb. 27 zu sehen. Der Konzentrationsverlauf für die gestörten Lysimeter verläuft sehr parallel: Zu Versuchsbeginn nimmt die Konzentration im Sickerwasser stark ab und geht gegen 0. Ab etwa der 8 Wochen nach Beregnungsbeginn stagniert die PFPeA-Konzentration dann. Zu Versuchsende hin, etwa ab der 39. Woche nach Beregnungsbeginn, ist wieder eine leichte Zunahme an der PFPeA-Konzentration zu verzeichnen.

Die ungestörten Kleinlysimeter unterscheiden sich in ihrem Konzentrationsverlauf leicht voneinander. Die PFPeA-Konzentration im Sickerwasser des Killy 1 ist bis zur 9. Woche nach Beregnungsbeginn stabil auf einem Niveau bei etwa 1,2 µg/l, dann sinkt die Konzentration leicht bis in der 14. Woche eine Konzentration von 0,88 µg/l erreicht ist. Daraufhin steigt der Wert erst leicht an, und macht dann in der 32. Woche einen Sprung auf den Höchstwert von 1,8 µg/l. Nach der 39. Woche sinkt die Konzentration wieder, bis zu Versuchsende, wenn eine Konzentration von 0,55 µg/l erreicht wird. Die Konzentration im Sickerwasser des Killy 2 hingegen nimmt parallel zu den gestörten Lysimetern bis zur 10. Woche nach Beregnungsbeginn erst stark (von 2,7 µg/l auf 1 µg/l) und dann bis zur 27. Woche leicht (auf 0,55 µg/l) ab. Nach der 27. Woche ab Beregnungsbeginn ist wieder eine leichte Zunahme bis zu einem Niveau von 1 µg/l (39. Woche) zu verzeichnen, dieses Niveau wird bis zur 47. Woche gehalten, danach sinkt die Konzentration wieder leicht bis zu Versuchsende eine Konzentration von 0,73 µg/l erreicht wird.

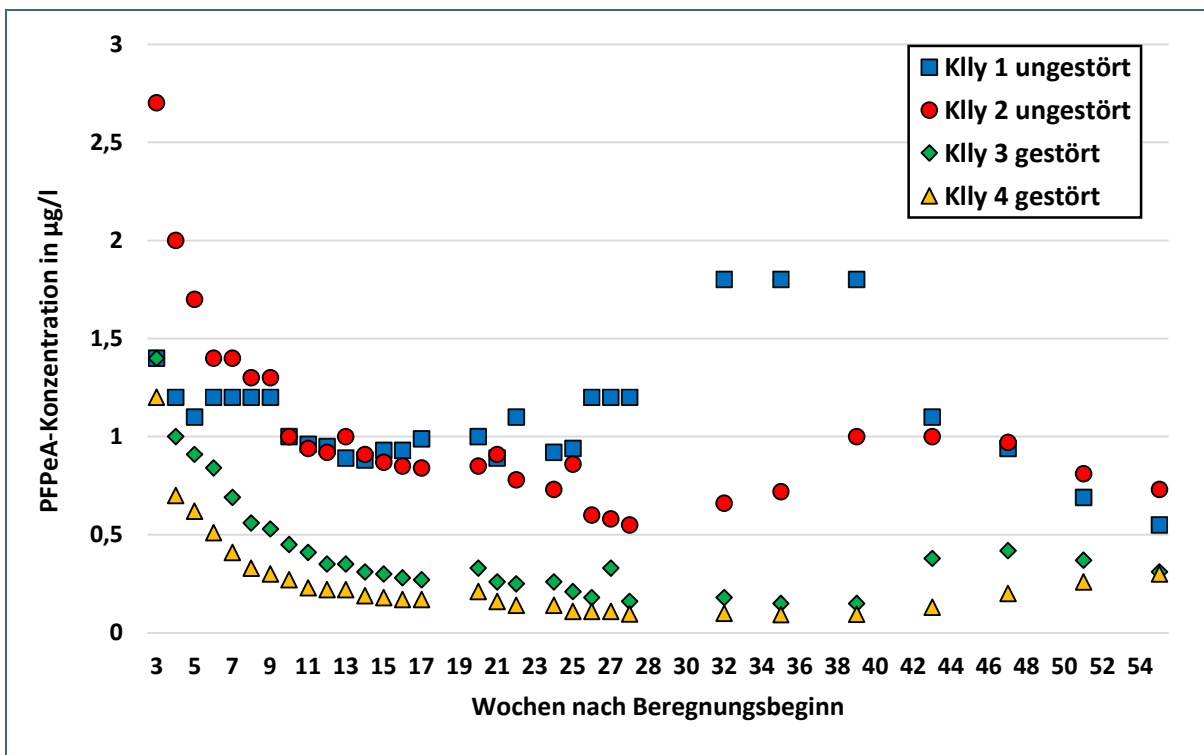


Abb. 27: PFPeA-Konzentration im Sickerwasser über den Versuchszeitraum

Abb. 28 zeigt die Bilanz für die PFAS-Verbindung PFHxA. Die Ergebnisse gleichen den PFPeA Ergebnissen sowohl in Bezug auf die Unterschiede der Werte zu Versuchsbeginn und Versuchsende, also auch in Bezug auf die Tatsache das der größte Anteil mit dem Sickerwasser ausgetragen wird. Ein Unterschied zum Verhalten des PFPeA-Gehalts ist lediglich im Abnahmeverhalten innerhalb der einzelnen Horizonten zu sehen, da sich für PFHxA alle vier Kleinlysimeter gleichverhalten, und auch für den ungestörten Killy 2 eine starke Abnahme in allen drei Horizonten stattfindet.

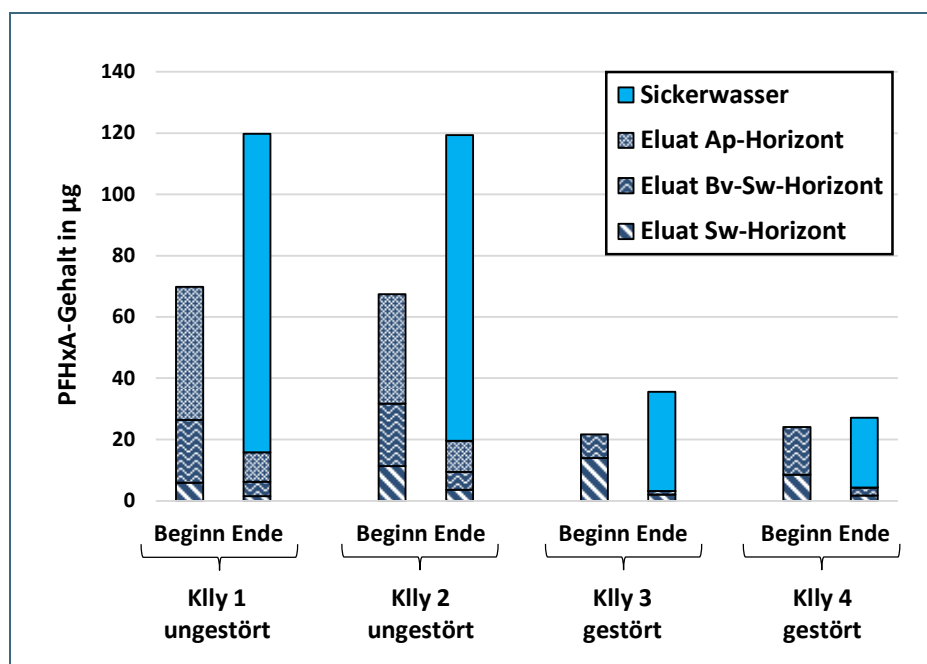


Abb. 28: Vergleich zwischen dem PFHxA-Gehalt im Eluat zu Versuchsbeginn und der Summe aus dem PFHxA-Gehalt im Eluat zu Versuchsende und dem PFHxA-Austrag mit dem Sickerwasser über den gesamten Versuchszeitraum

Der PFHxA-Konzentrationsverlauf im Sickerwasser ist in Abb. 29 abgebildet. Während die Konzentration im ungestörten Killy 1 zu Versuchsbeginn (bis zur 7. Woche nach Beregnungsbeginn) von 2,1 µg/l auf 2,8 µg/l zunimmt, nimmt sie im ungestörten Killy 2 von 3,3 µg/l auf 2,9 µg/l ab. Ab der 8. Woche nach Beregnungsbeginn ist der Konzentrationsverlauf der beiden ungestörten Lysimeter weitestgehend parallel und verläuft ähnlich einer exponentiellen Abnahme.

Die Konzentrationsverläufe der gestörten Lysimeter Killy 3 und Killy 4 verhalten sich gleich: Die Konzentration nimmt zu Versuchsbeginn stark ab, ab der 15. Woche nach Beregnungsbeginn sinkt die Konzentration dann nur noch leicht, und ab der 25. Woche hält die Konzentration ein Niveau von etwa 0,16 µg/l für Killy 3 und etwa 0,14 µg/l für Killy 4.

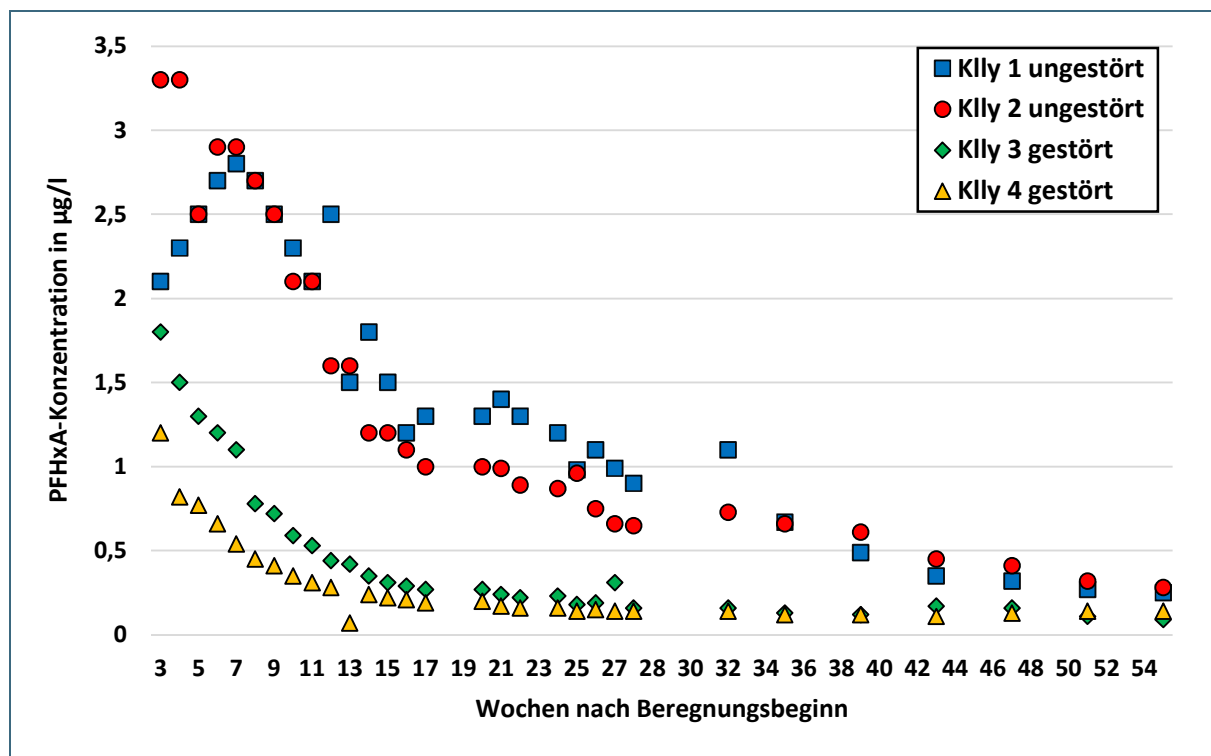


Abb. 29: PFHxA-Konzentration im Sickerwasser über den Versuchszeitraum

3.4.3 Abbau 8:2 diPAP

Die dritte PFAS-Vorläuferverbindung mit hohem Anteil in den Oberböden der ungestörten Kleinlysimeter ist 8:2 diPAP. Auch für diesen Vorläufer sind verschiedene Abbauprodukte in der Literatur zu finden.

Liu und Liu ((Liu und Liu 2016) untersuchten nicht nur die Halbwertszeit und Abbauprodukte für 6:2 diPAP, sondern auch für 8:2 diPAP. Die Untersuchungen zeigten, dass der biologische Abbau im Boden von 8:2 diPAP mit einer Halbwertszeit von >1000 Tagen deutlich langsamer stattfindet 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 (<1 %) konnten auch PFHxA, 7:3 FTA und PFHpA gefunden werden.

Bizkarguenaga et al. (2016) untersuchten zum einen den Abbau von 8:2 diPAP in zwei verschiedenen Böden in Abwesenheit von Kulturpflanzen, und zum anderen den Abbau im Boden und die Pflanzenaufnahme beim Anbau von Kopfsalat und Karotten. Ein Hauptaugenmerk für die Auswahl der Böden wurde auf unterschiedlich hohe TOC-Gehalte gelegt. In den Böden ohne Kulturpflanzen wurde auch in

diesem Versuch als Hauptabbauprodukt PFOA gefunden, allerdings variierten die Werte stark in Abhängigkeit des TOC-Gehalts (10 % im Boden mit geringerem TOC-Gehalt und 62 % im Boden mit höherem TOC-Gehalt). In geringen Mengen (<10 %) konnten die Abbauprodukte 8:2 monoPAP, 8:2 FTUCA, 8:2 FTCA, 7:3 FTCA, PFHxA und PFHpA gefunden werden. In den Pflanzversuchen wurde zwar auch PFOA als Abbauprodukt mit dem größten Anteil gefunden, aber neben 7:3 FTCA, PFHxA und PFHpA konnten hier auch geringe Konzentrationen an PFNA, PFPeA und PFBA gefunden werden.

Da die Bilanz für PFHxA bereits für 6:2 diPAP (Kapitel 3.4.2) dargestellt wurde, und 7:3 FTCA weder im Feststoff noch im Sickerwasser zum Analysenumfang gehört, fokussiert sich dieses Kapitel auf die Bilanzen für PFHpA und PFOA.

Abb. 30 zeigt die Bilanz für PFHpA mit dem zu Versuchsbeginn im Eluat gemessenen Wert im Vergleich zu der Summe aus dem zu Versuchsende im Eluat gemessenen Gehalt und dem PFHpA-Gehalt im Sickerwasser. Auch für PFHpA wurden die im Eluat gemessenen Werte herangezogen, da die Konzentrationen im Feststoff unter der Bestimmungsgrenze liegen. PFHpA weist eine ähnliche Bilanz wie PFHxA und PFPeA auf. Der PFAS-Gehalt zu Versuchsende liegt für die ungestörten Lysimeter deutlich über dem Gehalt zu Versuchsbeginn, 158 % für Killy 1 und 178 % für Killy 2. Auch für den gestörten Killy 3 liegt der Wert zu Versuchsende bei 151 % des zu Versuchsbeginn gemessenen Wertes, für Killy 4 liegt er bei 112 %. In den gestörten Kleinlysimetern befinden sich im Feststoff zu Versuchsende nur noch 10 % des zu Versuchsbeginn gemessenen PFHpA. Auch für den PFHpA-Gehalt findet die Abnahme in allen Kleinlysimetern in allen drei Horizonten gleichermaßen statt.

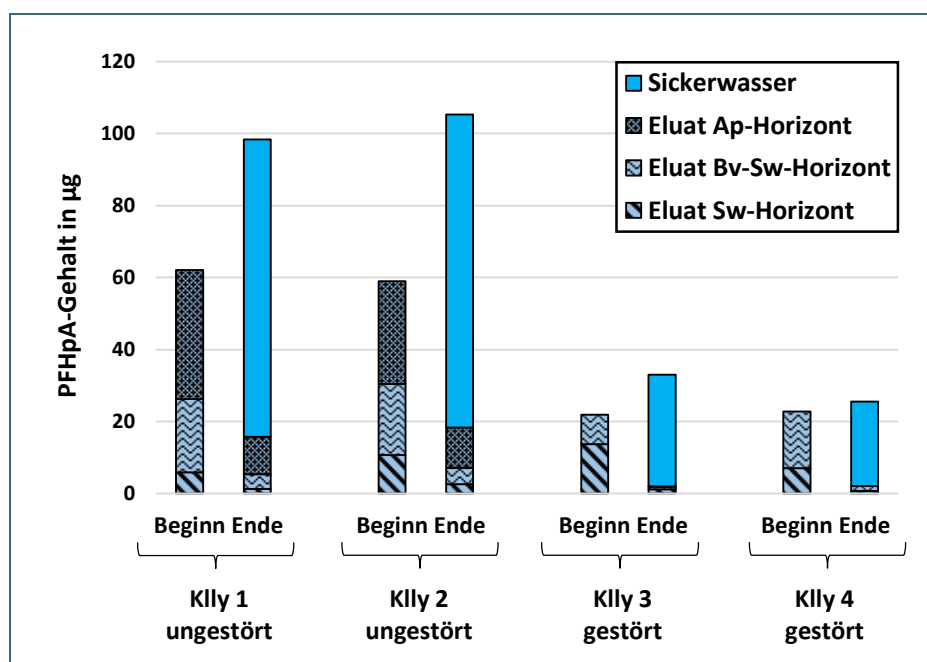


Abb. 30: Vergleich zwischen dem PFHpA-Gehalt im Eluat zu Versuchsbeginn und der Summe aus dem PFHpA-Gehalt im Eluat zu Versuchsende und dem PFHpA-Austrag mit dem Sickerwasser über den gesamten Versuchszeitraum

Abb. 31 zeigt den Konzentrationsverlauf für PFHpA im Sickerwasser über den Versuchszeitraum. Sowohl für die gestörten als auch für die ungestörten Lysimeter verhält sich die PFHpA-Konzentration ähnlich der PFHxA-Konzentration. Für Killy 1 ist zu Versuchsbeginn, bis zur 6. Woche, eine Zunahme der Konzentration zu verzeichnen (von 2,2 µg/l auf 2,5 µg/l). Für Killy 2 nimmt die Konzentration von Versuchsbeginn ab. Ab der 7. Woche stimmen die Konzentrationsverläufe der beiden ungestörten Kleinlysimeter dann überein. Bis zur 14. Woche nach Beregnungsbeginn nimmt die Konzentration ab, ab der 15. Woche pendelt die Konzentration beider Lysimeter um einen Wert von 1 µg/l, ab der 22. Woche (Killy 1) beziehungsweise der 24. Woche (Killy 2) ist dann erneut eine langsame Abnahme in der Konzentration zu verzeichnen.

Für die gestörten Lysimeter (Killy 3 und Killy 4) nimmt die Konzentration zu Versuchsbeginn erst stark und dann langsam ab. Zu Versuchsende gehen die Konzentrationen gegen 0.

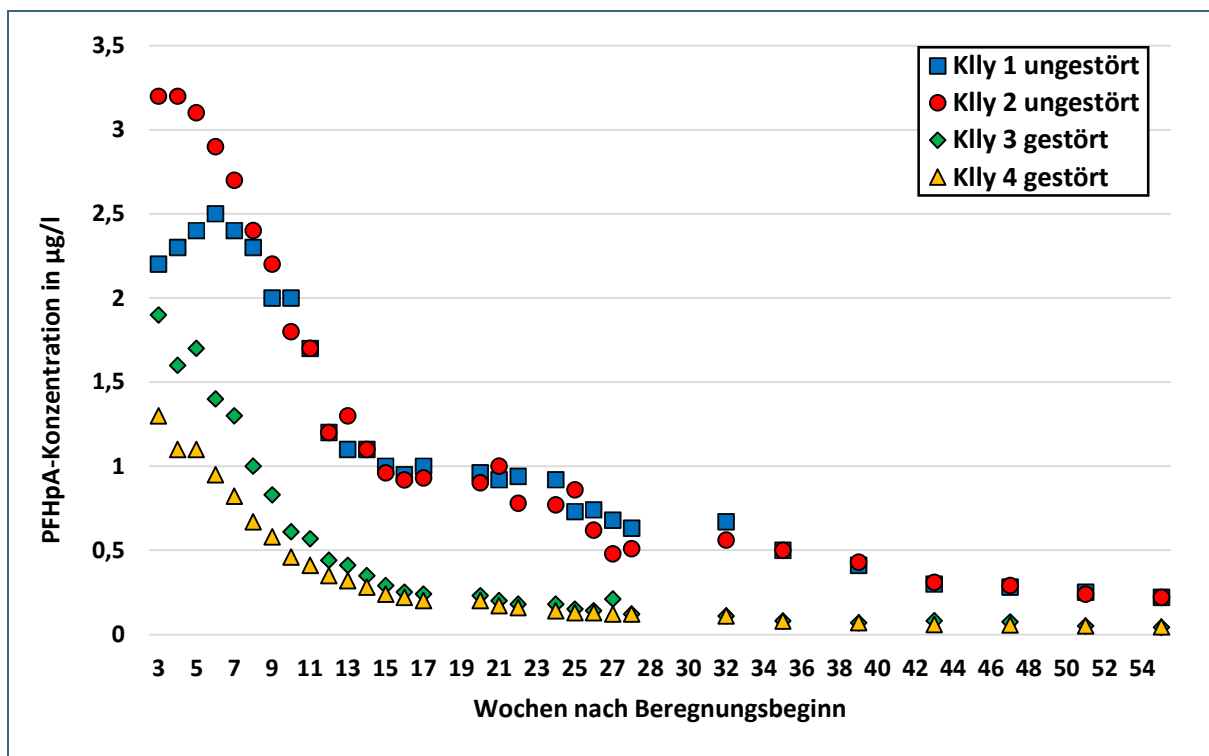


Abb. 31: PFHpA-Konzentration im Sickerwasser über den Versuchszeitraum

Für PFOA können wiederum die PFAS-Gehalte im Feststoff herangezogen werden. Die Bilanz (Abb. 32) zeigt, dass sich PFOA ähnlich den kurzkettigen Verbindungen verhält. Für die ungestörten Kleinlysimeter wurden etwa 90 % des zu Beginn im Feststoff gemessenen PFOA mit dem Sickerwasser ausgetragen, für Killy 3 waren es sogar 150 %, für Killy 4 nur 72 %. Verschiedene Untersuchungen zeigten, dass PFOA trotz der langen Kettenlänge eine hohe Mobilität aufweist und somit verstärkt mit dem Sickerwasser ausgetragen wird (Bolan et al. 2021; Gellrich et al. 2012; Stahl et al. 2013). Außerdem konnte ähnlich zu den kurzkettigen PFAS-Verbindungen eine Zunahme der PFOA Massenbilanz über den Versuchszeitraum für die Kleinlysimeter Killy 1, Killy 2 und Killy 3 festgestellt werden. Auch ein Blick auf die einzelnen Horizonte zeigt, dass die Abnahme des PFOA-Gehalts in allen Horizonten gleichermaßen stattfindet.

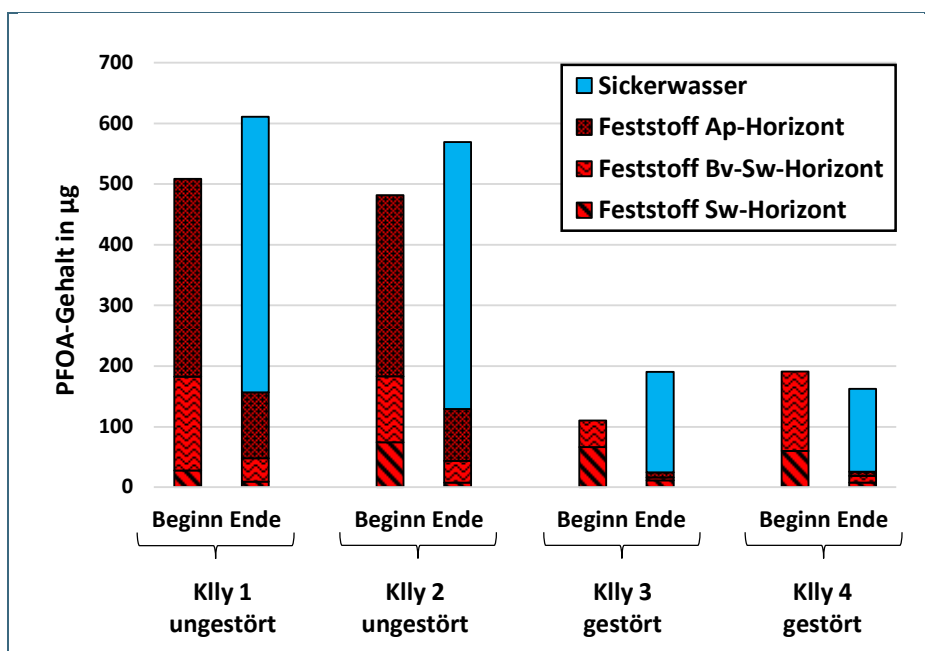


Abb. 32: Vergleich zwischen dem PFOA-Gehalt im Feststoff zu Versuchsbeginn und der Summe aus PFOA-Gehalt im Feststoff zu Versuchsende und dem PFOA-Austrag mit dem Sickerwasser über den gesamten Versuchszeitraum

In Abb. 33 ist der Konzentrationsverlauf für PFOA im Sickerwasser über den Versuchszeitraum dargestellt. Die PFOA-Konzentration verhält sich ähnlich zu den kurzkettingen Verbindungen PFHxA und PFHpA, allerdings liegt der Wert für den ungestörten Killy 1 bis einschließlich der 5. Woche nach Beregnungsbeginn stabil bei einem Wert von 8,2 µg/l, erst dann ist eine Zunahme in der Konzentration zu verzeichnen, bis in der 9. Woche ein Höchstwert von 9,5 µg/l erreicht ist. Die PFOA-Konzentration im ungestörten Killy 2 macht zu Versuchsbeginn einen Sprung von 9 µg/l auf 13 µg/l, von der 5. bis zur 7. Woche liegt der Wert stabil bei 11 µg/l, ab der 8. Woche nimmt die Konzentration dann stetig ab. Die Konzentrationsverläufe für die beiden ungestörten Lysimeter stimmen ab der 10. Woche weitestgehend überein. Sie weisen einen abnehmenden Trend mit leichten Schwankungen auf. Nach der 17. Woche ist dann nur noch ein geringer abnehmender Trend zu erkennen. Zu Versuchsende erreicht Killy 1 eine Konzentration von 1,9 µg/l und Killy 2 von 1,4 µg/l.

Zu Versuchsbeginn ist in dem Konzentrationsverlauf der gestörten Lysimeter für PFOA ein leichter Unterschied zu PFHxA und PFHpA zu erkennen. Die Konzentrationen pendeln bis einschließlich der 6. Woche nach Beregnungsbeginn um einen Wert von 7,9 µg/l (Killy 3) beziehungsweise 6 µg/l (Killy 4), erst nach der 6. Woche nimmt die Konzentration zunächst stark und ab der 17. Woche dann leicht ab. Zu Versuchsende liegen die Konzentrationen bei etwa 0,15 µg/l.

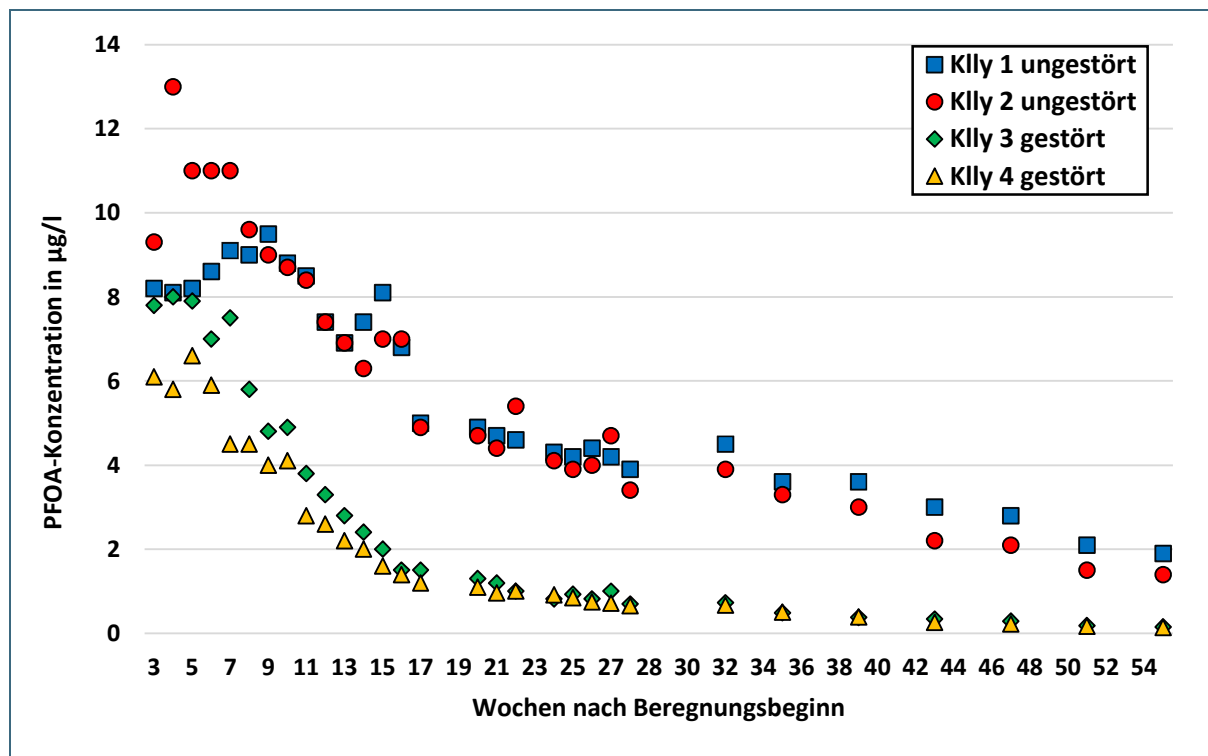


Abb. 33: PFOA-Konzentration im Sickerwasser über den Versuchszeitraum

Abb. 34 zeigt den PFOA Austrag mit dem Sickerwasser im Verhältnis zum Wasser/Feststoff-Verhältnis. Für Killy 3 und Killy 4 flacht die Kurve schon nach wenigen Wochen deutlich ab. In der 55. Woche nach Beregnungsbeginn findet sich im Sickerwasser dieser beiden Lysimeter nur noch eine PFOA Konzentration von $> 0,15 \mu\text{g/l}$, während in den ungestörten Lysimetern noch eine Konzentration zwischen $1,4$ und $1,9 \mu\text{g/l}$ zu finden ist. Insgesamt wurden zu Versuchsende aus den Lysimetern mit ausgetauschtem Oberboden 66 % weniger PFOA ausgetragen, als aus den ungestörten Lysimetern.

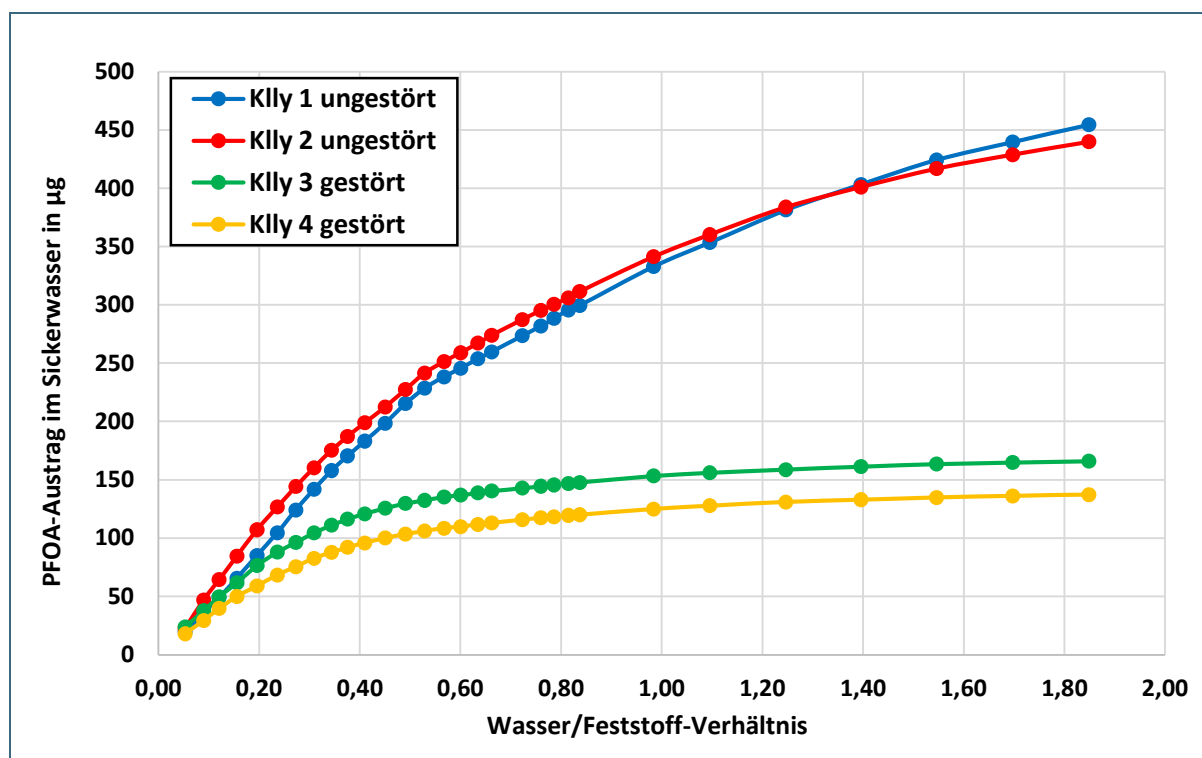


Abb. 34: Die Summe der mit dem Sickerwasser ausgetragenen PFOA Konzentration in μg im Verhältnis zum erreichten Wasser/Feststoff-Verhältnis für die beiden ungestörten Kleinlysimeter (Killy 1 und Killy 2) und die beiden gestörten Kleinlysimeter (Killy 3 und Killy 4)

3.4.4 Zusammenfassung Precursorabbau

Da für alle drei Precursor die Gehalte der in der Literatur benannten Abbauprodukte in den ungestörten Lysimetern bei Versuchsende über den Gehalten bei Versuchsbeginn liegen, und dieser Effekt bei den gestörten Lysimetern mit ausgetauschten Oberböden deutlich geringer, bzw. nicht vorhanden ist, kann von einem Abbauprozess ausgegangen werden. Das bedeutet, dass durch die Entfernung der belasteten Oberböden der Abbau der Precursor zu diesen Verbindungen unterbleibt, sie somit nicht nachgeliefert werden und damit auf Dauer eine deutlich geringere Menge mit dem Sickerwasser ausgetragen wird.

3.5 Auswirkung der Trockenphasen und Starkregenereignisse

Abb. 35 zeigt den Einfluss der Trockenperioden (Dauer etwa 10 Tage) und Starkregenereignisse (Intensität: etwa 35 l/m² in 6 Stunden) auf die PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser der gestörten und ungestörten Kleinlysimeter. Zusätzlich sind die durchschnittliche Sickerwassermenge und die durchschnittliche Beregnungsmenge eingezeichnet. Auch wenn bei der Entnahme der Monolithen ein Verfahren eingesetzt wird, dass die Bodenstruktur weitestgehend ungestört belässt, sind geringe Auswirkungen auf das Sickerwasser und den Stoffaustrag zu Versuchsbeginn nicht auszuschließen. Aus diesem Grund wurde der Beginn der ersten Trockenphase möglichst weit herausgezögert. Die Messergebnisse zeigen vor allem in den ersten Wochen nach Beregnungsbeginn und generell bis in die 27. Woche starke Schwankungen der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser, die sich weder auf die Trockenperioden noch auf die simulierten Starkregenereignisse zurückführen lassen. Wie in früheren Lysimeterversuchen zum Verhalten der PFAS-Verbindungen im Sickerwasser (Hübner et al. 2011) zeigt sich auch in diesem Versuch kein Zusammenhang zwischen Niederschlags- beziehungsweise Sickerwassermengen und den PFAS-Konzentrationen.

Im Jahr 2012 wurden bereits Kleinlysimeterversuche zum Transport- und Mobilitätsverhalten von PFAS-Verbindungen am LfU durchgeführt. Hierbei wurden Lysimeter mit Böden zweier Standorte, die aufgrund des Einsatzes fluorhaltiger Löschschäume eine hohe PFAS-Belastung aufwiesen, über sechs bzw. vier Monate betrieben. Auch in diesem Versuch wurden Trockenperioden und Starkregenereignisse simuliert, es konnte ebenfalls kein Einfluss auf den Verlauf der PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser festgestellt werden (Ulrich et al. 2019).

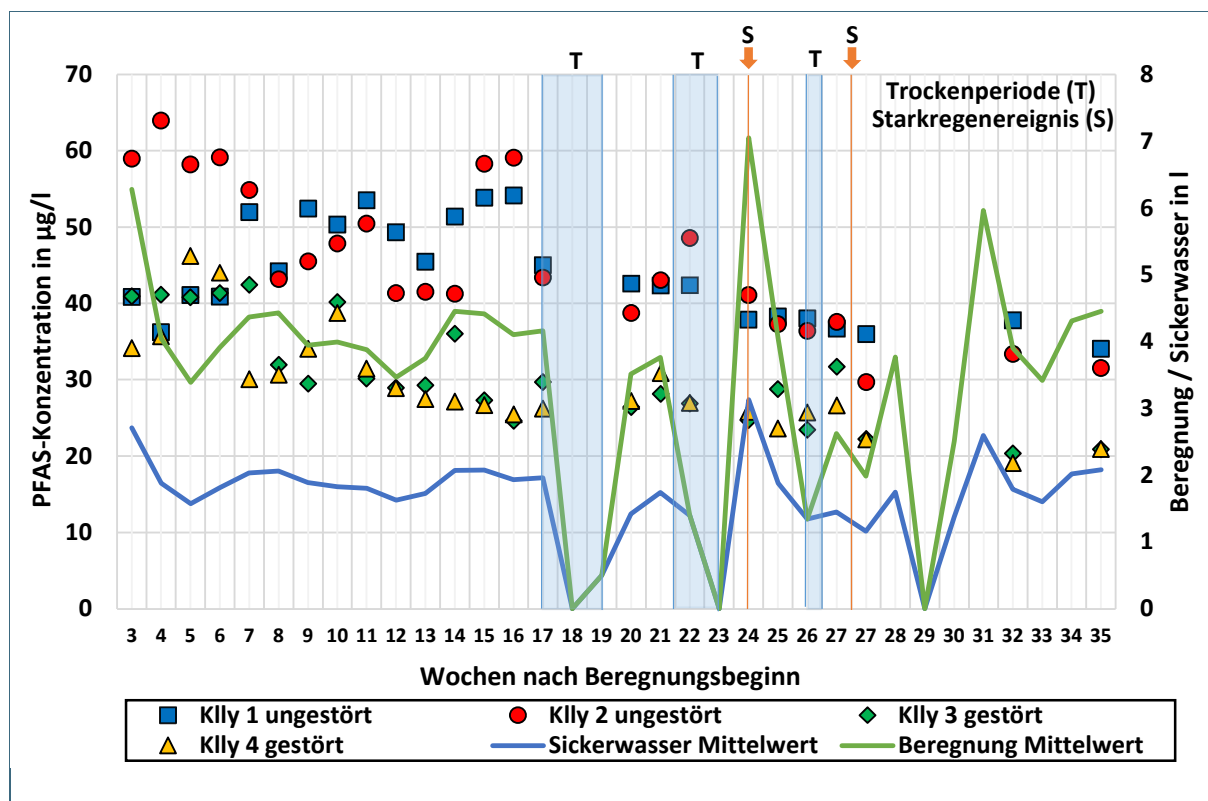


Abb. 35: PFAS-Konzentrationen gemessen im Sickerwasser mit Trockenperioden und Starkregenereignis

Wenn man nun den kumulierten Austrag an PFAS mit dem Sickerwasser für die dritte bis 35 Woche nach Beginn der Beregnung (Abb. 36) betrachtet, ist für alle Lysimeter eine gleichmäßige Kurve ohne große Schwankungen zu sehen. Auch hier ist kein Einfluss der Trockenperioden und Starkregenereignisse auf den PFAS-Austrag zu verzeichnen.

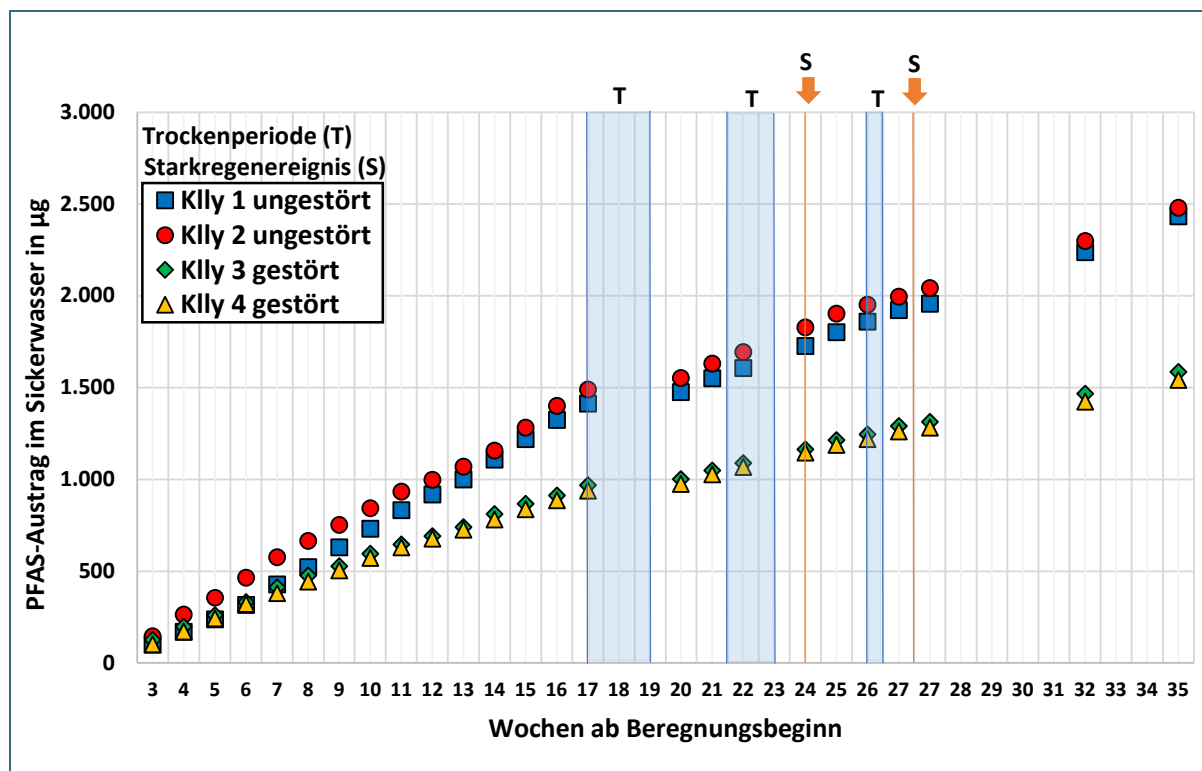


Abb. 36: PFAS Austrag mit dem Sickerwasser mit Trockenperiode und Starkregenereignis

3.6 Begleitparameter (pH, Leitfähigkeit, Trübung, TOC)

Die im Sickerwasser gemessenen pH-Werte (Abb. 37) waren bei allen Kleinlysimeter über den kompletten Versuchsverlauf sehr stabil, und lagen im Mittel bei einem pH von 8,2. Leichte Schwankungen gab es nur im Zeitraum der Trockenphasen und Starkregenereignisse.

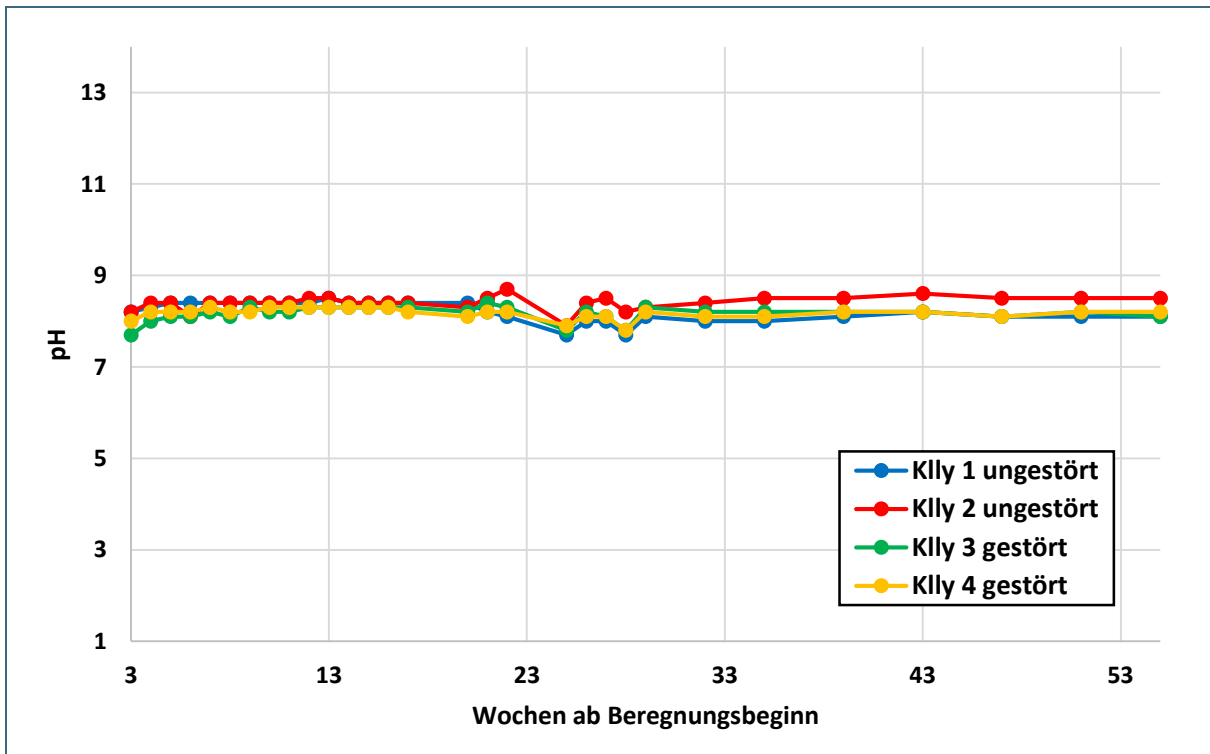


Abb. 37: pH-Werte gemessen im Sickerwasser der ungestörten Kleinlysimeter (Killy 1 und Killy 2) und der gestörten Kleinlysimeter (Killy 3 und Killy 4)

Die Leitfähigkeit im Sickerwasser nahm bis zur 20. Woche nach Beregnungsbeginn bei allen Kleinlysimitern erst etwas stärker, dann nur leicht zu. Der höchste Wert wurde in dem ungestörten Kleinlysimitern 1 mit 1.200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ gemessen. Nach der 20. Woche sank der Wert leicht, aber kontinuierlich. Auch hier gab es stärkere Schwankungen nur im Zeitraum der Trockenphasen und Starkregenereignisse. Generell weisen die ungestörten Kleinlysimitern zu Versuchsbeginn und auch bei Versuchsende eine deutlich höhere Leitfähigkeit auf, als die Kleinlysimitern mit unbelastetem Oberboden. Zwischen der 29. und 43. Woche nach Beregnungsbeginn liegen die Werte des Killy 1 allerdings unter den Werten des Killy 3.

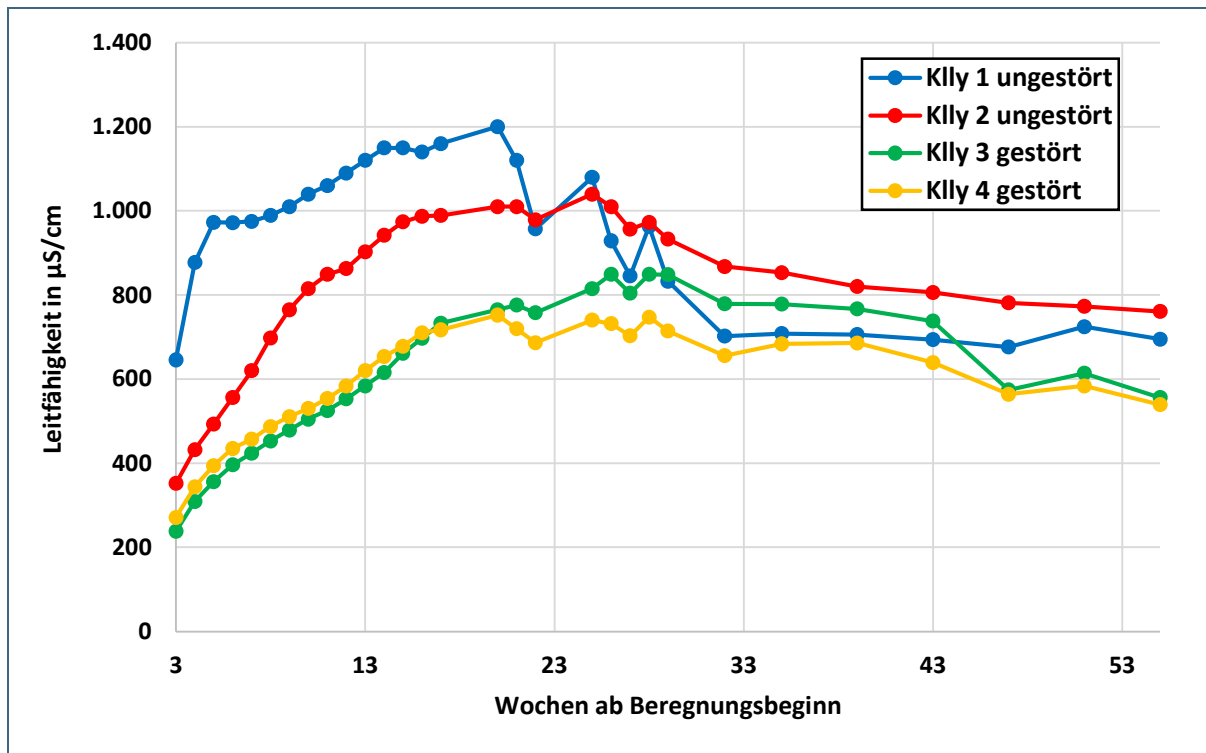


Abb. 38: Leitfähigkeit in $\mu\text{S}/\text{cm}$ gemessen im Sickerwasser der ungestörten Kleinlysimitern (Killy 1 und Killy 2) und der gestörten Kleinlysimitern (Killy 3 und Killy 4)

Organisches Material spielt für die Sorption von PFAS eine wichtige Rolle: PFAS können über elektrostatische oder über hydrophobe Wechselwirkungen an die geladene Oberfläche von organischem Material adsorbieren (Bolan et al. 2021). Außerdem können PFAS mit gelöster organischer Substanz Komplexe bilden und somit gebunden werden. Untersuchungen zeigen, dass die Sorption sowohl mit zunehmender Kettenlänge der PFAS-Verbindungen, als auch mit zunehmendem Gehalt an organischem Material steigt (Bolan et al. 2021). Je höher die Sorption, desto geringer ist der Austrag mit dem Sickerwasser.

Die im Sickerwasser gemessenen TOC-Gehalte (Total organic matter = organisches Material) (Abb. 39) unterliegen stärkeren Schwankungen als die Leitfähigkeit und der pH-Wert, verhalten sich aber für alle Kleinlysimeter parallel. Zu Versuchsbeginn nimmt der TOC-Gehalt im Sickerwasser für alle Kleinlysimeter, mit Ausnahme Kily 1, konstant ab. Der TOC-Gehalt für Kily 1 nimmt in den ersten Wochen zu, und erst ab der 6. Woche konstant ab. In der 16. Woche nach Beregnungsbeginn, und damit eine Woche vor Beginn der ersten Trockenphase, ist bei allen Kleinlysimetern eine erste Spitze in den TOC-Gehalten zu verzeichnen. Der individuell höchste TOC-Gehalt in allen Kleinlysimetern wurde in der 26. Woche nach Beregnungsbeginn gemessen. Auch für den TOC gilt, die höchsten Werte wurden im Sickerwasser des Kily 1 gemessen, hier allerdings über den kompletten Versuchsverlauf. Bis zur 39. Woche hat auch Kily 2 höhere Werte als die gestörten Kleinlysimeter, pendelt sich aber ab der 39. Woche in einem ähnlichen Bereich ein.

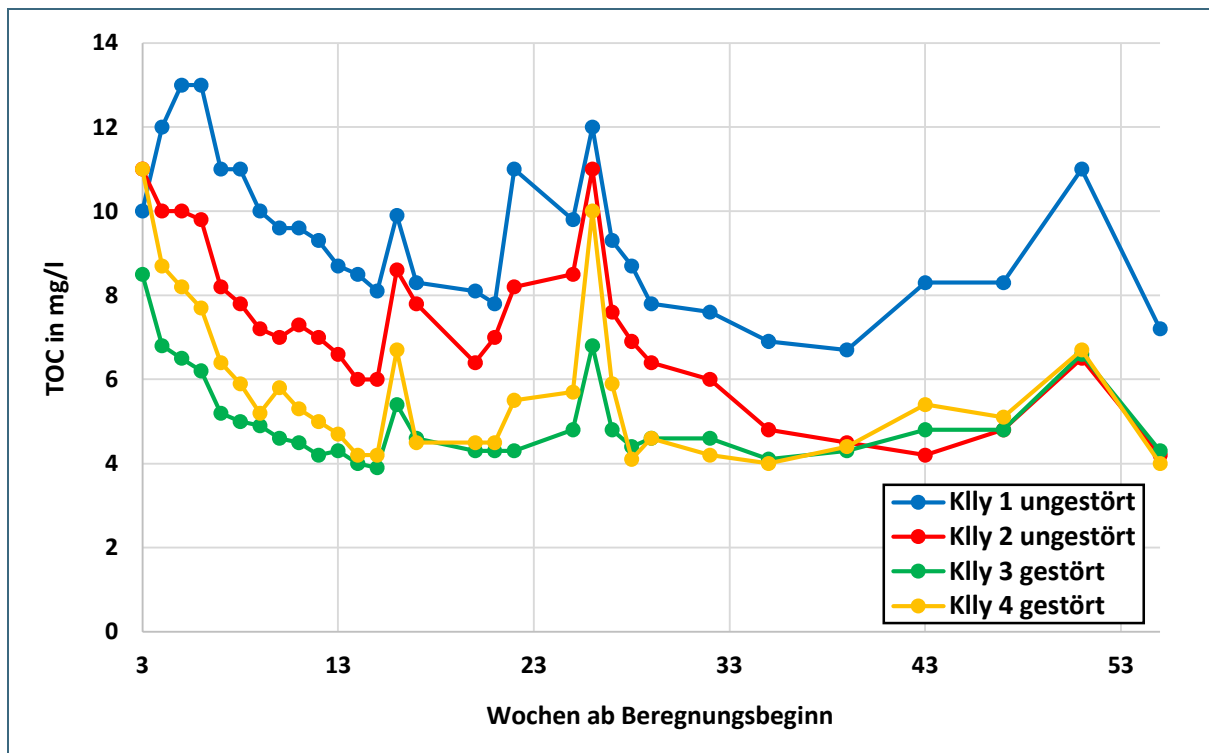


Abb. 39: TOC in mg/l gemessen im Sickerwasser der ungestörten Kleinlysimeter (Kily 1 und Kily 2) und der gestörten Kleinlysimeter (Kily 3 und Kily 4)

4 Diskussion in Hinblick auf die Situation in Mittelbaden

4.1 Erkenntnisse zum Elutionsverhalten einzelner PFAS-Verbindungen

Mit Hilfe von Kleinlysimeteruntersuchungen (60 cm Bodensäule) ist eine erste Abschätzung des Verlagerungspotenzials von mobilen Stoffen aus dem Versuchsboden möglich. Sie stellen eine Annäherung an die Realität da, es sind in der Regel allerdings keine genauen auf den Standort des Bodens bezogenen Aussagen zum Eintrag der untersuchten PFAS-Verbindungen in das Grundwasser möglich. Grund hierfür ist, dass der Flurabstand in der Regel deutlich größer ist und die Sorption im Unterboden bis hin zur Grundwasseroberfläche nicht untersucht werden kann. Dies gilt insbesondere für stark sorbierende PFAS-Verbindungen wie PFOS. In Hinblick auf eine Übertragbarkeit der Ergebnisse sind ferner die Unterschiede der Versuchsbedingungen im Labor zu den Bedingungen im Freiland von Bedeutung.

Unterschiede Labor- und Freilandbedingungen

Im Freiland treten stark schwankende Witterungsbedingungen auf. Dies betrifft sowohl tageszeitliche als auch jahreszeitliche Schwankungen von Temperatur, Niederschlag, Strahlung und auch Bodenfeuchte. Ferner unterliegen die landwirtschaftlich genutzten Böden einer regelmäßigen Bodenbearbeitung.

Im Labor lag über den gesamten Versuchszeitraum eine konstante Temperatur von etwa 10 °C vor. Abgesehen von wenigen Wochen, bei der der Niederschlag zur Simulation von Starkregen- und Trockenphasen variiert wurde, war die Niederschlagsintensität gleichmäßig. Die durch künstliche Beregnung simulierte Niederschlagsmenge betrug über den Versuchszeitraum etwa 1550 mm, dies entspricht in etwa der anderthalb fachen Niederschlagsmenge in Mittelbaden. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass im Labor fast keine Evapotranspiration stattfand und die durch Beregnung aufgebrauchte Wassermenge fast vollständig (etwa 87 %) als Sickerwasser aufgefangen wurde. Nach Berechnungen der LUBW beträgt die Sickerwassermenge am untersuchten Standort mit durchschnittlich 334 mm lediglich etwa ein Drittel des Jahresniederschlags von im Mittel 982 mm, etwa zwei Drittel des Niederschlags verdunsten. Demnach ist die Sickerwasserrate im Versuch etwa 6 Mal so hoch wie im Feld. Dies dürfte der wesentliche Unterschied zu den Feldbedingungen darstellen, der vor allem die Verlagerungsprozesse stark beeinflusst.

Abgesehen von den simulierten Starkregen- und Trockenphasen lag im Labor über weite Strecken eine hohe Bodenfeuchte vor. Die Variation der Beregnungsmenge zeigte keinen unmittelbaren Einfluss auf die Sickerwassergehalte. Ein Einfluss der Beregnung und insbesondere der Bodenfeuchte auf den Precursorabbau kann aber nicht ausgeschlossen werden. Neben zu trockenen Verhältnissen im Sommer, die die mikrobielle Aktivität hemmen, könnten an diesem Standort auch die Staunässe (unterhalb des untersuchten Bodenkörpers folgt im Profil der Sd-Horizont in Form eines Tu3) in bestimmten Zeiträumen die aerobe Abbauproduktaktivität vermindern. Daneben fehlten im Labor mechanische Einflüsse der Bodenbearbeitung bzw. -durchlüftung und die Sonneneinstrahlung, die die biologischen Abbauprozesse im Boden beeinflussen können.

Die PFAS-Verunreinigung am untersuchten Standort ist stark von diSAMPAP als Precursor und PFOS als wesentlichem Abbauprodukt geprägt. Entsprechend dominant ist der Anteil an PFOS an den PFAS-Summengehalten sowohl bei den untersuchten Feststoffen als auch bei den Eluat (siehe Abb. 9 und Abb. 11).

Der Konzentrationsverlauf für Summe PFAS im Sickerwasser (siehe Abb. 13) ist dem Verlauf von PFOS daher sehr ähnlich (s. Abb. 24). Nach einer wechselhaften Anfangsphase ist ein stetiger Rückgang der Gehalte zu beobachten, der bei den gestörten Lydimetern etwas stärker ausgeprägt ist

(siehe auch Kapitel 4.3). Bei den ungestörten Lysimetern gehen die Sickerwasserkonzentrationen von Summe PFAS und PFOS um etwa die Hälfte zurück. Dies korrespondiert mit den Eluatgehalten im Boden, die bei Versuchsende etwa halb so groß sind wie zu Beginn des Versuchs.

Unter Freilandbedingungen wäre ein so starker Rückgang eher nicht zu erwarten. Aufgrund der hohen Sickerwasserrate im Labor (siehe oben) sind diese Ergebnisse nicht direkt auf die Freilandbedingungen übertragbar. Aussagen, in welcher Ausprägung sich ein Konzentrationsrückgang im Freiland ergeben würde und wie sich dieser gegebenenfalls auf die Verlagerung ins Grundwasser auswirkt, sind für Summe PFAS und PFOS nicht möglich. Grundwasseruntersuchungen in den PFAS-verunreinigten Gebieten in Mittelbaden, auch in der Nähe des Standorts der Probenahme, zeigen nur vereinzelt geringe Nachweise von PFOS, da PFOS stark an die Bodenmatrix sorbiert und bei den vorliegenden Flurabständen noch nicht bis ins Grundwasser verlagert wurde.

Die Untersuchungen zeigen aber eine grundsätzliche Verlagerbarkeit von PFOS auch bei Standorten mit bindigen Böden auf. Mittel- bis langfristig ist hier mit einem Eintrag von PFOS ins Grundwasser zu rechnen.

Im Unterschied dazu sind die mobileren PFAS-Verbindungen, insbesondere die kurzkettigen perfluorierten Carbonsäuren – PFBA, PFPeA, PFHxA – sowie PFHpA und PFOA die wesentlichen Parameter im Grundwasser der PFAS-verunreinigten Bereiche in Mittelbaden (siehe auch <https://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/wasser/PFAS-karten-online>(LUBW)). Diese Verbindungen zeigen vor allem unterhalb des humosen Oberbodens nur eine geringe Sorptionsneigung (ARCADIS 2018) und werden somit im Bodenprofil in der Regel rasch mit dem Sickerwasser verlagert. Für diese mobileren Verbindungen können daher auch aus Kleinlysimeterversuchen näherungsweise Aussagen zum Eintrag ins Grundwasser abgeleitet werden, allerdings sind die Unterschiede in den Randbedingungen zu beachten.

Für die mobilen Carbonsäuren zeigen die Untersuchungen einen starken Rückgang der Konzentrationen im Sickerwasser der gestörten, aber auch der ungestörten Kleinlysimeter. Dies ist sowohl in den Verläufen der Einzelverbindungen (Abb. 27, Abb. 29, Abb. 31 und Abb. 33) als auch in der Darstellung der Summe der mobilen PFAS-Verbindungen (Abb. 17:) erkennbar. Am deutlichsten ist der Verlauf im Sickerwasser bei PFHxA, PFHpA und PFOA. Bei PFBA und PFPeA ist dagegen ab der 32. Berechnungswoche ein Anstieg festzustellen. Dieses Phänomen ist aus der Trinkwasseraufbereitung mit Aktivkohle bekannt. Mit zunehmender Beaufschlagung der Aktivkohle werden auch dort die kurzkettigen Verbindungen PFBA und PFPeA von den längerkettigen PFAS-Verbindungen von den Sorptionsplätzen verdrängt und passieren zeitverzögert die Filtereinheit.

Auch die Eluatgehalte im Oberboden gehen im Vergleich vor und nach Versuch zurück. Der Konzentrationsrückgang über den Versuchszeitraum beträgt etwa 78 % für die mobilen Verbindungen.

Auch hier ist kritisch zu hinterfragen, inwiefern die Beobachtungen im Labor auf das Freiland übertragen werden können. Aus den wenigen vorliegenden Mehrfachuntersuchungen im Feld gibt es bislang keine Hinweise auf einen vergleichbar raschen Rückgang der Konzentrationen der mobilen Carbonsäuren (mündliche Information von Landratsamt Rastatt, Geschäftsstelle PFAS). Aufgrund der hohen Sickerwasserrate ist davon auszugehen, dass der Rückgang dieser PFAS-Verbindungen im Sickerwasser im Labor die Entwicklung im Freiland deutlich überschätzt.

Die Auswertung der Bodenuntersuchungen zu Beginn und am Ende des Versuchs zeigen einen vergleichsweise hohen Precursorabbau (Kapitel 4.2). Eine unter Laborbedingungen gehemmte Nachlieferung der mobilen PFAS-Verbindungen aus dem Abbau der Precursor scheidet somit als mögliche Ursache für den Rückgang der Konzentrationen im Sickerwasser aus. Bei PFOS ist der Rückgang der Konzentration im Sickerwasser in den ungestörten Lysimetern weniger stark ausgeprägt als bei den

mobileren PFAS-Verbindungen. Möglicherweise ändert sich die Konzentration von PFOS im Sickerwasser deutlich langsamer, da der Transport in der Bodensäule durch eine hohe Adsorption an die Bodenmatrix bestimmt wird.

Weitere Erkenntnisse zum Elutionsverhalten einzelner PFAS-Verbindungen sind aus den laufenden Großlysometerversuchen (Durchmesser 1,13 m, Länge 2 m) zu erwarten. Die Großlysimeter sind in die Lysimeterstation der LfU in Wielenbach eingebaut und somit den klimatischen Bedingungen Vor-Ort ausgesetzt. Zudem werden sie praxisnah bewirtschaftet.

4.2 Erkenntnisse zum Precursorabbau

Bei den ungestörten Lysimetern ergibt 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 um etwa 40 bis 47 % für den EOF.

Der Gehalt an PFOSA als typisches Zwischenabbauprodukt der diSAmPAP steigt im Ap-Horizont deutlich an (von etwa 1.200 µg auf etwa 2080 µg). Es findet ein signifikanter Abbau von Precursor über die Versuchslaufzeit hin statt. Dies gilt auch, wenn man eine gewisse Verlagerung in den Bv-Sw-Horizont berücksichtigt, die aufgrund von möglicherweise unscharfen Horizontübergängen beim Ausbau der Lysimeter nicht ausgeschlossen werden kann (Kapitel 3.3).

Auch die Feststoffgehalte der mobilen Carbonsäuren gehen deutlich zurück, während PFOS und andere weniger mobile PFAS wie PFDA nur einen geringen Rückgang zeigen. Die Eluatgehalte gehen über den Versuchszeitraum in allen Lysimetern zurück.

Mit Blick auf die unterschiedlichen Randbedingungen im Labor und im Freiland (Kapitel 4.1) könnte insbesondere eine gleichmäßige Bodenfeuchte und günstigere Redoxbedingungen (Durchlüftung) den Precursorabbau im Labor begünstigt haben. Ferner könnten die gleichmäßige Temperatur und die höhere Sickerwasserrate zu einer erhöhten Abbaurate der Precursor beigetragen haben.

In Hinblick auf den Zeitraum des Abbaus ist zu berücksichtigen, dass die Probenahme für die Untersuchungen vor Versuchsbeginn bereits beim Stechen der Lysimeter am 11.12.2018 im Feld erfolgte, diese Proben wurden bis zur Durchführung der Elutionen am 17.1.2019, beziehungsweise der Feststoffbestimmung am 12.2.2019, dunkel und bei 4 °C im Kühlschrank gelagert. Zwischen der letzten Sickerwasserbeprobung am 9.4.2020 und der Entnahme der Bodenkerne am 14.7.20 wurden die Lysimeter noch 96 Tage im Labor bei 10 °C gelagert. Die Probenahme nach Versuchsende erfolgte am selben Tag. Ab diesem Zeitpunkt wurden auch diese Proben dunkel und im Kühlschrank bei 4 °C, bis zur Durchführung der Elutionen am 31.8.20, beziehungsweise der Feststoffbestimmung am 8.9.2020, gelagert.

In Mittelbaden liegen bisher nur vereinzelt zeitversetzte Untersuchungen zu EOF bzw. Precursor im Feld vor, die allerdings keine Hinweise auf einen vergleichbar hohen Rückgang der Precursorgehalte zeigten (mündliche Information von Landratsamt Rastatt, Geschäftsstelle PFAS).

Für eine bessere Einordnung der Laborergebnisse in Hinblick auf die Situation im Freiland ist die Auswertung der Großlysometerversuche abzuwarten.

4.3 Erkenntnisse zum Bodenaustausch als Sanierungsmaßnahme

Der Versuchsaufbau war so angelegt, dass ein Bodenaustausch von 30 cm (Ap-Horizont) simuliert werden sollte. Es sollen Aussagen ermöglicht werden, wie stark der Abtrag und Austausch des Oberbodens an diesem exemplarisch ausgewählten Standort im Raum Rastatt zu einer Verringerung der PFAS-Gehalte im Sickerwasser und somit perspektivisch im Grundwasser führen würde.

Die Unterschiede in den Sickerwassergehalten können nach einem Jahr Versuchslaufzeit im Labor als unerwartet gering eingestuft werden. So wurden im Sickerwasser der gestörten Kleinlysimeter für die Summe PFAS nur 38 % weniger gemessen als in den ungestörten Lysimetern. Dabei ist weiterhin zu berücksichtigen, dass die im Versuch gewählte Berechnungsmenge im Vergleich zum Freiland doppelt so groß war und aufgrund fehlender Transpirationsverlusten eine um den Faktor sechs höhere Sickerwasserrate, d.h., Auswaschungspotenzial, als im Freiland vorlag.

Der geringe Unterschied der PFAS-Gehalte im Sickerwasser ist auf die Charakteristika des untersuchten Standorts zurückzuführen. Sowohl die bindige Bodenmatrix (toniger Schluff) als auch das von PFOS dominierte PFAS-Spektrum bedingen einen stark verzögerten Stofftransport aufgrund von Adsorption. PFOS als dominierende PFAS-Verbindung wird in dem bindigen Boden stark zurückgehalten und nur langsam im Profil verlagert. Es dauert vergleichsweise lange, bis die im Bv-Sw-Horizont noch vorhandene PFOS-Menge mit dem Sickerwasser ausgetragen wird, die fehlende Nachlieferung aus dem ausgetauschten Ap-Horizont der gestörten Lysimeter macht sich über die Laufzeit des Versuchs in der Sickerwasserkonzentration nicht so stark bemerkbar.

Der Blick auf die unterschiedlichen PFAS-Verbindungen ergibt ein differenzierteres Bild. Im Unterschied zu PFOS und anderen langkettigen PFAS-Verbindungen ist bei den mobileren Carbonsäuren (vor allem PFBA, PFPA, PFHxA, PFHpA und PFOA) der Konzentrationsrückgang im Sickerwasser der gestörten Kleinlysimeter schneller und stärker ausgeprägt. Die Konzentrationen gehen über die Versuchslaufzeit auf ein sehr geringes Niveau (0,05–0,3 µg/l) zurück. Für diese Verbindungen könnten mögliche Sanierungszielwerte im Größenbereich der GFS-Werte durch einen Austausch des Oberbodens realistisch erreicht werden.

Allerdings wird aufgrund der stark erhöhten Sickerwasserrate auch bei den ungestörten Lysimetern ein deutlicher Konzentrationsrückgang beobachtet (siehe auch Kapitel 4.2). Der schnelle Konzentrationsrückgang bei den mobilen Carbonsäuren kann mit der deutlich geringeren Adsorptionsneigung dieser erklärt werden. Vorhandene Stoffmengen werden rasch im Profil verlagert und ausgetragen, so dass die Konzentrationen dieser Verbindungen im Sickerwasser schnell zurückgehen. In den ungestörten Lysimetern wird die Konzentration weitgehend von der Nachlieferung aus dem Abbau der Precursor und der Sickerwassermenge bestimmt, der Rückhalt durch Adsorption an die Bodenmatrix spielt eine untergeordnete Rolle.

In Hinblick auf die Eignung eines Bodenaustauschs als Sanierungsmaßnahme könnte es an diesem Standort sinnvoll sein, tiefer als 30 cm (Ap-Horizont) abzutragen. Die Feststoffuntersuchungen (Abb. 9) zeigen, dass sowohl im Bv-Sw- als auch im Sw-Horizont hohe Gehalte von PFOS im Feststoff vorliegen und auch die Eluatwerte (Abb. 11) durchgehend hoch sind (etwa 40–60 µg/l). Aufgrund der hohen Entsorgungskosten (etwa 150.000 € pro 10 cm Boden und ha) wäre die Maßnahme ökologisch und wirtschaftlich absehbar unverhältnismäßig.

5 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, dass durch den Austausch des Oberbodens eine Verbesserung der Situation herbeigeführt werden kann. Über den gesamten Versuchszeitraum wurden aus den Kleinlysimetern mit ausgetauschtem Oberboden etwa 38 % weniger PFAS (insgesamt etwa 2.300 µg) mit dem Sickerwasser ausgetragen, als aus den ungestörten Kleinlysimetern (etwa 3.740 µg). Die Unterschiede in den Sickerwassergehalten können nach einem Jahr Versuchslaufzeit im Labor jedoch als unerwartet gering eingestuft werden.

Besonders für die kurzkettigen PFAS-Verbindungen, sowie für PFOA, ist schon nach wenigen Wochen eine starke Abnahme im Sickerwasseraustrag zu verzeichnen. Für diese Verbindungen könnten mögliche Sanierungszielwerte im Größenbereich der GFS-Werte durch einen Austausch des Oberbodens realistisch erreicht werden. Für die am untersuchten Standort dominierende PFAS-Verbindung PFOS ist zwar ein Effekt der Maßnahme sichtbar, allerdings deutlich schwächer und verzögert. Bei einer hypothetisch deutlich verlängerten Laufzeit wird eine deutlich weitergehende Wirkung des Oberbodenaustauschs postuliert.

Ein Abbau der Precursor zu verschiedenen einkettigen PFAS-Verbindungen konnte nachgewiesen werden. Die Ergebnisse zeigen, dass durch die Entfernung des belasteten Oberbodens der Abbau der Precursor zu diesen Verbindungen bzw. deren Nachlieferung entfällt. Da ein Teil dieser entstehenden Verbindungen besonders mobil ist, reduziert sich dadurch auch der Austrag der PFAS mit dem Sickerwasser.

Die simulierten Trockenperioden und Starkregenereignisse hatten keinen Effekt auf die PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser. Außerdem konnte in diesem Versuch kein Zusammenhang zwischen Niederschlags- bzw. Sickerwassermengen und den PFAS-Konzentrationen festgestellt werden.

In Hinblick auf die Eignung eines Bodenaustauschs als Sanierungsmaßnahme könnte es an diesem Standort sinnvoll sein, mehr als 30 cm (Ap-Horizont) abzutragen. Aufgrund der hohen Entsorgungskosten stellt sich dann allerdings verstärkt die Frage, ob die Maßnahme noch verhältnismäßig ist.

Für PFAS-belastete Böden sind nur geringe Deponiekapazitäten vorhanden und die Ablagerung der Böden ist mit einem hohen Aufwand und hohen Kosten verbunden. Zu alternativen Sanierungsverfahren fehlen oft die Erfahrungswerte und Kostenschätzungen für die Anwendung im großen Maßstab (Dr. Thomas Held und Dr. Michael Reinhard 2020). Aus diesem Grund müsste vor einem Austausch/Abtragen der belasteten Oberböden geklärt werden, wie mit diesen weiter verfahren werden soll. Außerdem muss auf einen geeigneten Austauschboden geachtet werden. Zu beachten ist, dass neben den monetären Kosten auch erhebliche ökologische Beeinträchtigungen mit einem Bodenaustausch verbunden sind. Ein neu eingebauter, schadstoffarmer Boden ist auf Jahrzehnte biologisch und physikalisch fundamental gestört und disfunktional. Dies gilt insbesondere bei größeren Aushubtiefen bis unterhalb des Pflughorizonts. Beide Aspekte sind in einer Verhältnismäßigkeitsprüfung zu berücksichtigen.

Weiterer Forschungsbedarf

Um zu untersuchen, inwieweit die Ergebnisse auf Standorte mit anderen Randbedingungen übertragen werden können, wären ergänzende Lysimeterversuche hilfreich. Zu prüfen wäre, ob Standorte mit weniger stark sorbierender Bodenmatrix (z. B. sandige Böden), weniger tiefgehenden Belastungen und nur geringen Anteilen an diSAMPAP/PFOS für einen Bodenaustausch besser geeignet sein könnten.

Untersuchungen, gegebenenfalls mit einer verminderten Sickerwasserrate, könnten verschiedene Bodenarten und Belastungssituationen hinsichtlich Precursor und PFAS-Signatur berücksichtigen. Aufgrund der Limitierung der Versuchsanordnung mit den Kleinlysimetern (Höhe: 60 cm), sollten gegebenenfalls Standorte ausgewählt werden, die unterhalb des Ap-Horizonts eine geringere Belastung aufweisen. Um die Aushubtiefe variieren zu können, könnten alternativ Versuche im Großlysimetermaßstab konzipiert werden. Gegebenenfalls könnten hierzu auch die laufenden Großlysimeterversuche einbezogen werden.

Um die Übertragbarkeit der Laborergebnisse auf die Situation im Freiland besser einschätzen zu können, wären Versuchsansätze hilfreich, bei denen der Einfluss von Temperatur, Bodenfeuchte, Bewuchs und Bodenbearbeitung untersucht wird. Aufgrund der einfacheren Handhabung könnte geprüft werden, ob hierzu gegebenenfalls Versuche mit geschütteten Lysimetern ausreichend sein könnten. Ergänzende gesättigte Säulenversuche mit dem gleichen Boden könnten hilfreich sein, den Beitrag aus der Freisetzung perfluorierter Carbonsäuren aus dem Precursorabbau von transportbedingten Konzentrationsänderungen abgrenzen zu können.

6 Literaturverzeichnis

3M (1999): Fluorochemical use, distribution and release overview. U.S. EPA Docket, EPA-HQ-OPPT-2002-0051-0080.

ARCADIS (2018): PFAS-Belastung in Mittel- und Nordbaden. Modellstudie zur Untersuchung des Eintrags von PFAS aus belasteten Böden in das Grundwasser. Online verfügbar unter https://rp.baden-wuerttemberg.de/fileadmin/RP-Internet/Karlsruhe/Abteilung_5/Referat_54.1/Stabsstelle_PFAS/_DocumentLibraries/Documents/0_PFAS_forsch_modellstudie.pdf, zuletzt geprüft am 03.11.2021.

Benskin, Jonathan P.; Ikonou, Michael G.; Gobas, Frank A. P. C.; Begley, Timothy H.; Woudneh, Million B.; Cosgrove, John R. (2013): Biodegradation of N-ethyl perfluorooctane sulfonamido ethanol (EtFOSE) and EtFOSE-based phosphate diester (SAMPAP diester) in marine sediments. In: *Environmental Science & Technology* 47 (3), S. 1381–1389. DOI: 10.1021/es304336r.

Bizkarguenaga, E.; Zabaleta, I.; Prieto, A.; Fernández, L. A.; Zuloaga, O. (2016): Uptake of 8:2 perfluoroalkyl phosphate diester and its degradation products by carrot and lettuce from compost-amended soil. In: *Chemosphere* 152, S. 309–317. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.02.130.

Bolan, Nanthi; Sarkar, Binoy; Yan, Yubo; Li, Qiao; Wijesekara, Hasintha; Kannan, Kurunthachalam et al. (2021): Remediation of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) contaminated soils - To mobilize or to immobilize or to degrade? In: *Journal of Hazardous Materials* 401, S. 123892. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123892.

Dr. Thomas Held; Dr. Michael Reinhard (2020): Sanierungsmanagement für lokale und flächenhafte PFAS-Kontaminationen. Hg. v. Umweltbundesamt.

Gellrich, V.; Stahl, T.; Knepper, T. P. (2012): Behavior of perfluorinated compounds in soils during leaching experiments. In: *Chemosphere* 87 (9), S. 1052–1056. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.02.011.

Hübner, G.; Gierig, M.; Rast, U.; Sengl M. (2011): Analyse und Verteilungsverhalten von perfluorierten Chemikalien und anderen persistenten organischen Spurenstoffen in Klärschlamm und Boden. Hg. v. Bayerisches Landesamt für Umwelt (UmweltSpezial).

Landkreis Rastatt (2018): Untersuchung der Tiefenverlagerung von PFAS und potentiellen Vorläufersubstanzen auf landwirtschaftlich genutzten Flächen im Raum Rastatt / Baden-Baden.

Lange, Frank Thomas; Müller, Jens; Körner, Birgit (2017): Entwicklung eines fluorspezifischen Gruppenparameters „EOF“ für Boden und weitere Feststoffmatrices.

Lee, Holly; Tevlin, Alex G.; Mabury, Scotia A.; Mabury, Scott A. (2014): Fate of polyfluoroalkyl phosphate diesters and their metabolites in biosolids-applied soil. Biodegradation and plant uptake in greenhouse and field experiments. In: *Environmental Science & Technology* 48 (1), S. 340–349. DOI: 10.1021/es403949z.

Liu, Chen; Liu, Jinxia (2016): Aerobic biotransformation of polyfluoroalkyl phosphate esters (PAPs) in soil. In: *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)* 212, S. 230–237. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.01.069.

LUBW: PFAS-Karten Online. Hg. v. Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg. Online verfügbar unter <https://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/wasser/PFAS-karten-online>, zuletzt geprüft am 10.08.2021.

Mejia Avendaño, Sandra; Liu, Jinxia (2015): Production of PFOS from aerobic soil biotransformation of two perfluoroalkyl sulfonamide derivatives. In: *Chemosphere* 119, S. 1084–1090. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.09.059.

regioplus (2018): Bodenaufnahme und Probenahme zur Untersuchung der Tiefenverlagerung von PFAS Vorläufersubstanzen auf einer landwirtschaftlichen Fläche in Bühl. Unter Mitarbeit von Anna-Lena Löffler.

Rhoads, Kurt R.; Janssen, Elisabeth M. L.; Luthy, Richard G.; Criddle, Craig S. (2008): Aerobic biotransformation and fate of N-ethyl perfluorooctane sulfonamidoethanol (N-EtFOSE) in activated sludge. In: *Environmental Science & Technology* 42 (8), S. 2873–2878. DOI: 10.1021/es702866c.

Stahl, Thorsten; Riebe, Rika Alessa; Falk, Sandy; Failing, Klaus; Brunn, Hubertus (2013): Long-term lysimeter experiment to investigate the leaching of perfluoroalkyl substances (PFASs) and the carry-over from soil to plants. Results of a pilot study. In: *Journal of agricultural and food chemistry* 61 (8), S. 1784–1793. DOI: 10.1021/jf305003h.

Ulrich, Hanna; Gierig, Michael; Buchmeier, Georgia; Elsasser, Michael; Schlößer, Ilona; Neumann, Christiane et al. (2019): Per- und Polyfluorierte Chemikalien in Bayern. Untersuchungen 2006-2018. Hg. v. Bayerisches Landesamt für Umwelt. Augsburg (UmweltSpezial).

UNEP (2011): 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). Online verfügbar unter <http://www.pops.int/Implementation/IndustrialPOPs/PFOS/Guidance/tabid/5225/Default.aspx>.

Venkatesan, Arjun K.; Halden, Rolf U. (2014): Loss and in situ production of perfluoroalkyl chemicals in outdoor biosolids-soil mesocosms. In: *Environmental research* 132, S. 321–327. DOI: 10.1016/j.envres.2014.04.024.

Wagner, A.; Raue, B.; Brauch, H.-J.; Worch, E.; Lange, F. T. (2013): Determination of adsorbable organic fluorine from aqueous environmental samples by adsorption to polystyrene-divinylbenzene based activated carbon and combustion ion chromatography. In: *Journal of Chromatography A* 1295 (0), S. 82–89. DOI: 10.1016/j.chroma.2013.04.051.

Zhang, Shiyi; Peng, Hui; Di Mu; Zhao, Haoqi; Hu, Jianying (2018): Simultaneous determination of (N-ethyl perfluorooctanesulfonamido ethanol)-based phosphate diester and triester and their biotransformation to perfluorooctanesulfonate in freshwater sediments. In: *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)* 234, S. 821–829. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.12.021.

Zhao, Shuyan; Ma, Xinxin; Fang, Shuhong; Zhu, Lingyan (2016): Behaviors of N-ethyl perfluorooctane sulfonamide ethanol (N-EtFOSE) in a soil-earthworm system. Transformation and bioaccumulation. In: *The Science of the total environment* 554-555, S. 186–191. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.02.180.

Zhao, Shuyan; Zhou, Tao; Wang, Bohui; Zhu, Lingyan; Chen, Meng; Li, Dandan; Yang, Liping (2018): Different biotransformation behaviors of perfluorooctane sulfonamide in wheat (*Triticum aestivum* L.) from Earthworms (*Eisenia fetida*). In: *Journal of Hazardous Materials* (346), S. 191–198. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.12.018.



Eine Behörde im Geschäftsbereich
Bayerisches Staatsministerium für
Umwelt und Verbraucherschutz

