

TEXTE

77/2022

Abschlussbericht

Erarbeitung von fachlichen Grundlagen für die Ableitung von Bewertungsmaßstäben für weitere bodenrelevante, bisher nicht in der BBodSchV enthaltenen Schadstoffe und Schadstoffgruppen in Böden (Schwerpunkt PFAS) im Wirkungspfad Boden-Pflanze (FLUORTRANSFER)

von:

Dr. Marco Scheurer, Lukas Lesmeister
TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe

Dr. Jörn Breuer, Dr. Runa S. Boeddinghaus, Maren Schultheiß, Dr. Melanie Mechler
Landwirtschaftliches Technologiezentrum Augustenberg (LTZ), Karlsruhe

Dr. Daniel Dobslaw, Prof. Dr. Karl-Heinrich Engesser, Dr. Bertram Kuch
Universität Stuttgart, Abfallwirtschaft, Stuttgart

TEXTE 77/2022

Ressortforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt,
Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz

Forschungskennzahl 3718 74 210 0

FB000734

Abschlussbericht

Erarbeitung von fachlichen Grundlagen für die Ableitung von Bewertungsmaßstäben für weitere bodenrelevante, bisher nicht in der BBodSchV enthaltenen Schadstoffe und Schadstoffgruppen in Böden (Schwerpunkt PFAS) im Wirkungspfad Boden-Pflanze (FLUORTRANSFER)

von

Dr. Marco Scheurer, Lukas Lesmeister

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe

Dr. Jörn Breuer, Dr. Runa S. Boeddinghaus, Maren

Schultheiß, Dr. Melanie Mechler

Landwirtschaftliches Technologiezentrum Augustenberg
(LTZ), Karlsruhe

Dr. Daniel Dobslaw, Prof. Dr. Karl-Heinrich Engesser, Dr.
Bertram Kuch

Universität Stuttgart, Abfallwirtschaft, Stuttgart

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
buergerservice@uba.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

 [/umweltbundesamt.de](https://www.facebook.com/umweltbundesamt.de)

 [/umweltbundesamt](https://twitter.com/umweltbundesamt)

Durchführung der Studie:

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser
Karlsruher Straße 84
76139 Karlsruhe

Landwirtschaftliches Technologiezentrum Augustenberg (LTZ)
Neßlerstraße 25
76227 Karlsruhe

Universität Stuttgart, Abfallwirtschaft
Bandtäle 2
70569 Stuttgart

Abschlussdatum:

Oktober 2021

Redaktion:

Fachgebiet II 2.6 Maßnahmen des Bodenschutzes
Dr. Evelyn Giese, Dr. Annegret Biegel-Engler

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Juli 2022

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Danksagung

Die Autorinnen und Autoren bedanken sich bei Prof. Dr. Hans-Peter Piepho für die Beratung zur statistischen Auswertung der erweiterten Länderabfrage und bei Harald Scharinger für die Analyse der Bodeneigenschaften für die erweiterte Länderabfrage, sowie bei Mario Müller, Iuliana Bejan, Melanie Zoska, Kim Stöhr, Walter Heisel, Daniel Beiser und Wolfgang Sauer für die Unterstützung bei der Durchführung der Gefäßversuche, ebenso bei Michael Merklinger, Pia Gerstner und Irena Ummenhofer del Amo für die Analyse der Pflanzen- und Bodenproben und Andreas Behr für die Herstellung der Bodeneluate.

Kurzbeschreibung: Erarbeitung von fachlichen Grundlagen für die Ableitung von Bewertungsmaßstäben für weitere bodenrelevante, bisher nicht in der BBodSchV enthaltenen Schadstoffe und Schadstoffgruppen in Böden (Schwerpunkt PFAS) im Wirkungspfad Boden-Pflanze (FLUORTRANSFER)

Durch ihr ubiquitäres Vorkommen, ihre Persistenz und ihre umweltschädlichen Einflüsse gilt die Relevanz von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) und polybromierten Diphenylethern (PBDE) als gesichert. Im Falle konkreter Schadensfälle konnte auch der Transfer verschiedener Vertreter dieser Stoffgruppen vom Boden in Pflanzen und daraus gewonnen Lebensmitteln nachgewiesen werden. Bislang besteht jedoch kein bundeseinheitliches Konzept zur Bewertung und Ableitung von Prüf- und Maßnahmenwerten von PFAS (und PBDE) im Wirkungspfad Boden-Nutzpflanze gemäß BBodSchG und BBodSchV.

Im Projekt FLUORTRANSFER wurden Möglichkeiten überprüft, ein entsprechendes Test- und Bewertungskonzept basierend auf der aktuellen Datenlage unter der Prämisse des präventiven Verbraucherschutzes zu entwickeln. Des Weiteren sollten bestehende Kenntnisse zum Ausmaß des Transfers von Böden in Pflanzen bzw. bestimmte Pflanzenkompartimente erweitert und Forschungslücken identifiziert werden. Zu diesem Zweck wurden eine ausführliche Literaturrecherche für beide Stoffgruppen, und für PFAS zusätzlich Gefäßversuche im Gewächshaus mit drei verschiedenen Kulturen und Böden sowie neun Testsubstanzen und unterschiedlichen Belastungsniveaus durchgeführt. In Ergänzung dazu fand eine ausgedehnte Länderabfrage zum Datenbestand von PFAS in Böden und Pflanzen in den Bundesländern statt.

Die Studie ergab, dass der Boden-Pflanze-Transfer von zahlreichen Einflussfaktoren im Boden, den Pflanzen und der Umgebung abhängt, die räumlich wie zeitlich variabel und in verschiedenen Kontaminationssituationen unterschiedlich relevant sein können. Daher wird die Entwicklung eines in jeder Situation zuverlässigen, einheitlich anwendbaren und zugleich praktikablen Bewertungskonzepts für den PFAS-Transfer in Nutzpflanzen in naher Zukunft nur schwer realisiert werden können. Mittelfristig wird ein Vor-Ernte-Monitoring empfohlen, das sich in Baden-Württemberg beim Umgang mit belasteten Ackerflächen bewährt hat. Forschungsbedarf besteht vor allem im Bereich nicht extrahierbarer Rückstände in Böden und Pflanzen.

Abstract: Development of technical basics to derive evaluation standards for further relevant soil pollutants and pollutant groups in soils, which are not yet included in the BBodSchV (focus on PFAS) in the soil-plant-pathway (FLUORTRANSFER)

Due to their ubiquitous environmental presence, persistence and harmful influences, the relevance of per- and polyfluorinated alkyl substances (PFASs) and polybrominated diphenylethers (PBDEs) is evident. Furthermore, cases at real contamination sites proved the transfer of various representatives of these substances from soil into plants and subsequently food products. Up to now, however, there has been no uniform national concept to evaluate and derive test values and action values for PFASs (and PBDEs) within the soil-plant-pathway in accordance with the BBodSchG and BBodSchV.

The FLUORTRANSFER project examined possibilities to develop an appropriate concept for test and evaluation based on the currently available data under the premise of preventive consumer protection. Moreover, the aim was to extend existing knowledge on the uptake of these contaminants from soil into plants and specific plant compartments as well as to identify research gaps. Therefore, an extensive literature review was conducted for both compound classes. For PFASs, additional pot experiments were conducted in a greenhouse comprising three different crops and soils as well as nine test substances and different exposure levels. An extensive survey regarding PFAS-data in soils and plants was conducted at federal states level, too.

The study revealed that soil-plant transfer depends on numerous influencing factors in and of the soil, the plants and the environment, which can be spatially and temporally variable and can have different relevance in different contamination scenarios. Therefore, the development of a reliable, uniformly applicable and practicable assessment concept for PFAS transfer in crops working in any situation is considered unlikely in the near future. Instead, we recommend the application of a pre-harvest monitoring, which has proven successful in Baden-Württemberg for dealing with contaminated arable crops. There is need for research especially in the area of non-extractable residues in soils and plants.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	11
Tabellenverzeichnis	14
Abkürzungsverzeichnis	17
Zusammenfassung.....	19
Summary	29
1 Einleitung.....	38
2 Zusammenstellung und Auswertung vorliegender Erkenntnisse zu PFAS in Böden.....	39
2.1 Literaturstudie.....	39
2.1.1 Grundsätzliches Umweltverhalten von PFAS im Boden/Pflanze-Mikrokosmos.....	42
2.1.2 Abhängigkeit des Transfers von der Hydrophobizität und der PFAS-Kettenlänge	43
2.1.2.1 Kettenlängenabhängigkeit ohne Einfluss von Bodenpartikeln.....	43
2.1.2.2 Kettenlängenabhängigkeit bei Wachstum im Boden	44
2.1.2.3 PFAA $\geq$ C4.....	46
2.1.2.4 Ultra-kurzkettige PFAA (C2 und C3).....	50
2.1.3 Abhängigkeit des Transfers von der funktionellen Gruppe	52
2.1.4 Abhängigkeit des Transfers von pflanzenspezifischen Merkmalen (Spezies, Kompartiment).....	55
2.1.5 Abhängigkeit des PFAS-Transfers von nicht pflanzenspezifischen Eigenschaften	58
2.1.5.1 Einfluss der PFAS-Konzentration im Boden	58
2.1.5.2 Der Einfluss des organischen Kohlenstoffs im Boden und anderer Faktoren	59
2.1.6 Komplexe Transferfaktorenbestimmung beim Vorhandensein von Präkursoren.....	60
2.1.7 Zusammenfassung der Literaturrecherche zu PFAS	62
2.2 Länderabfrage	66
2.3 Erweiterte Länderabfrage	67
2.3.1 Einfluss von Bodeneigenschaften auf die PFAS-Aufnahme in Pflanzen	76
2.3.1.1 Winterweizen (Körner)	77
2.3.1.2 Körnermais (Körner)	79
2.3.1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse	79
3 Literaturstudie PBDE	81
3.1 Einsatz von PBDE und Umweltrelevanz	81
3.2 Expositionspfade.....	82
3.3 Expositionspfade Mensch	86

3.4	Transformation von PBDE in der Bodenphase und Sedimenten	87
3.5	Transformation von PBDE in der Gasphase	88
3.6	Transformation von PBDE in Pflanzen	88
3.7	Boden-Wurzel-Transport von PBDE	90
3.8	Einflussfaktoren auf PBDE-Aufnahme in die Pflanze	96
3.8.1	Freigesetzte pflanzliche Produkte.....	96
3.8.2	Pflanzenspezies	96
3.8.3	Rhizosphäre und Mykorrhiza	97
3.8.4	Spezifische Wurzeloberfläche/Blattoberfläche	97
3.8.5	Lipid-Gehalt der Pflanze.....	98
3.8.6	Organikgehalt des Bodens	98
3.8.7	Biokohle	99
3.8.8	Klärschlamm.....	100
3.8.9	Kompost und Gärreste.....	101
3.8.10	Bodenfeuchte.....	101
3.8.11	Kunststoffgranulat	102
3.8.12	Weitere Additive	102
3.8.13	Solubilisierer	102
3.8.14	Makro- und Spurenelemente.....	102
3.8.15	Schwermetalle	103
3.9	Prädikative mathematische Modelle	104
3.10	Transfer- und Translokationsfaktoren für spezifische Pflanzen	106
4	Gefäßversuche zur PFAS-Aufnahme in Pflanzen	107
4.1	Grundsätzliches Vorgehen	107
4.2	Berechnung von Transferfaktoren	108
4.3	Analyseverfahren	109
4.4	Auswahl der Testpflanzen.....	109
4.5	Durchführung der Aufwuchsversuche	110
4.5.1	Erstes Versuchsjahr (Vegetationsperiode 2019).....	110
4.5.2	Zweites Versuchsjahr (Vegetationsperiode 2020).....	112
4.6	Auswahl der zu analysierenden Proben.....	113
4.7	Ergebnisse der Aufwuchsversuche	114
4.7.1	Kontrollen	114

4.7.2	Ackerkulturen	115
4.7.2.1	PFAS-Mix.....	115
4.7.2.2	diPAP-Ansätze.....	126
4.7.2.3	Steigerungsversuch.....	135
4.7.3	Grünlandaufwuchs (Weidelgras)	151
4.7.3.1	PFAS-Mix.....	151
4.7.3.2	diPAP.....	156
5	Einfluss von Extraktionsmethoden.....	162
5.1	Eluate der Kontrollproben aus den Versuchen mit Ackerkulturen und Weidelgras	162
5.2	Eluate vs. Extrakte in belasteten Bodenproben der Weidelgrasversuche.....	164
5.3	Eluate vs. Extrakte aus dem Steigerungsversuch.....	166
5.4	Fazit des Methodenvergleichs	168
6	Transferfaktoren.....	170
7	Handlungsempfehlungen und Forschungsbedarf	172
8	Quellenverzeichnis	176
A	Ergänzung zur erweiterten Länderabfrage	193
B	Ergänzung zu Gefäßversuchen	195
C	Ergänzung zu PBDE.....	205

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Umfang gesichteter Transferfaktoren bzw. ableitbarer Boden/Pflanze-Wertepaare im Rahmen bisher veröffentlichter internationaler Studien (Stand: April 2020).	41
Abbildung 2:	Lineare Regressionen durch die Mediane für a) PFCA mit 3–13 perfluorierten Kohlenstoffatomen und b) PFSA mit 4, 6, 8 und 10 perfluorierten Kohlenstoffatomen.	47
Abbildung 3:	Konzentrationen von TFAA und anderen PFCA in Pflanzenproben aus Hintergrund- und stark mit PFAS kontaminierten landwirtschaftlichen Flächen.....	52
Abbildung 4:	Anzahl der bei der Länderabfrage übermittelten Pflanzenanalysen in Baden-Württemberg, Hessen, Nordrhein-Westfalen und Niedersachsen.....	67
Abbildung 5:	Korrelation zwischen $\log K_{OW}$ und RCF für PBDE.	92
Abbildung 6:	Einfluss von lösevermittelnden Additiven auf die BDE-209-Aufnahme in Salz-Teichbinse.....	94
Abbildung 7:	Korrelation zwischen $\log K_{OW}$ und Translokationsfaktor für PBDE.	95
Abbildung 8:	Einfluss des Lipidgehalts von Pflanzenwurzeln auf die BDE-209-Aufnahme.	98
Abbildung 9:	Konzentration von PBDE und alternativen Flammschutzmitteln in mit Klärschlamm versetzten Bodenproben über einen Zeitraum von drei Jahren.	101
Abbildung 10:	Korrelation $\log K_{OW}$ und Transferfaktor für 25 umwelttechnisch relevante PBDE.	106
Abbildung 11:	Schematische Darstellung des Versuchsablaufs (links) und der Gesamtprobenzahl (rechts) für Weidelgras für die Vegetationsperiode 2019.	111
Abbildung 12	Schematische Darstellung des Versuchsablaufs (links) und der Gesamtprobenzahl (rechts) für die Ackerkulturen Weizen und Soja für die Vegetationsperiode 2019.....	111
Abbildung 13	Schematische Darstellung der Gesamtprobenzahl (links) und der Versuchsgefäße (rechts) für Weidelgras für die Vegetationsperiode 2020.	112
Abbildung 14	Schematische Darstellung der Versuchsgefäße (links) und der geplanten Probennahmestrategie (rechts) für die Ackerkulturen Weizen und Soja für die Vegetationsperiode 2020.....	113
Abbildung 15:	Konzentration dotierter Substanzen in den Testböden unmittelbar nach Dotierung (Sollwert 63 $\mu\text{g}/\text{kg}$).	116

Abbildung 16:	Entwicklung der PFAS-Konzentrationen in den Testböden der Variante PFAS-Mix in Ansätzen mit Sommerweizen und Soja.	117
Abbildung 17:	PFAS-Konzentrationen in Weizen- und Sojakompartimenten zum Zeitpunkt der Vollreife im Jahr 2019 (PFAS-Mix).....	119
Abbildung 18:	Stoffbilanzen in Ansätzen mit Ackerkulturen und PFAS-Mix 2019.....	121
Abbildung 19:	Korrelation der Perfluoralkylkettenlänge von PFCA mit Transferfaktoren für vegetative Pflanzenkompartimente von Weizen (oben) und Soja (unten).	122
Abbildung 20:	Korrelation der Perfluoralkylkettenlänge von PFCA mit Transferfaktoren für Reproduktionsorgane von Weizen (oben) und Soja (unten).	123
Abbildung 21:	Korrelation der Perfluoralkylkettenlänge von PFCA mit Transferfaktoren für Weizenkörner und Sojabohnen gemittelt über alle Böden.	124
Abbildung 22:	Korrelation der Perfluoralkylkettenlänge von PFSA mit Transferfaktoren für Sommerweizen-Stroh (oben) und für Soja-Restpflanze (unten).	125
Abbildung 23:	Transferfaktoren für Sommerweizen und Soja in verschiedenen Böden: Zwischenernte und Vollreife (PFAS-Mix).	126
Abbildung 24:	Konzentration an 6:2 diPAP (Sollwert 500 µg/kg) und weiterer detektierter Verbindungen in den Testböden zum Versuchsbeginn.	127
Abbildung 25:	Entwicklung der PFAS-Konzentrationen in mit diPAP dotierten Böden in Ansätzen mit Sommerweizen und Soja (Vegetationsperioden 2019 und 2020).	129
Abbildung 26:	PFAS-Konzentrationen in verschiedenen Kompartimenten von Sommerweizen und Soja in 2019 und 2020 jeweils zur Vollreife (Variante Präkursor).	131
Abbildung 27:	Stoffbilanz bezogen auf eingesetzte PAP Monomere in verschiedenen Ansätzen mit 6:2 diPAP 2019 und 2020.....	133
Abbildung 28:	PFAS-Konzentrationen in Wurzeln der Ackerkulturen am Ende der Vegetationsperiode 2020.....	134
Abbildung 29:	Mittelwerte der PFAS-Gehalte im Weizenstroh kultiviert auf drei unterschiedlichen Böden (n = 3).	136
Abbildung 30:	Mittelwerte der PFAS-Gehalte im Weizenkorn kultiviert auf drei unterschiedlichen Böden (n = 3).	137
Abbildung 31:	Mittelwerte der PFAS-Gehalte in der Weizenwurzel kultiviert auf drei unterschiedlichen Böden (n = 3).	138

Abbildung 32:	Gemessene Bodenkonzentrationen im Steigerungsversuch gemittelt über alle PFAS und Böden im Vergleich zu angestrebten Zielkonzentrationen (rot).....	146
Abbildung 33:	Prozentuale Veränderung der Bodenkonzentrationen von acht PFAA im Forchheimer Boden (n = 2).	148
Abbildung 34:	Prozentuale Veränderung der Bodenkonzentrationen von acht PFAA im Augustenberger Boden (n = 2).	149
Abbildung 35:	Veränderung der Bodenkonzentrationen von acht PFAA im Wendelsheimer Boden (n = 2).....	150
Abbildung 36:	Bodenkonzentrationen bei Weidelgrasaufwuchs (PFAS-Mix).	152
Abbildung 37:	PFAA-Konzentrationen im Weidelgrasaufwuchs (PFAS-Mix).	153
Abbildung 38:	PFAA-Konzentrationen in Wurzeln von Weidelgras am Ende der Vegetationsperiode (Variante PFAS-Mix).....	154
Abbildung 39:	Im Aufwuchs von Weidelgras wiedergefundener Anteil an PFAA bezogen auf dotierte Menge im Boden.....	155
Abbildung 40:	Bodenkonzentrationen bei Weidelgrasaufwuchs (Variante Präkursor).	157
Abbildung 41:	PFAS-Konzentrationen im Weidelgrasaufwuchs (Präkursor-Variante).	158
Abbildung 42:	PFAS-Konzentrationen in Wurzeln von Weidelgras am Ende der Vegetationsperiode (Variante Präkursor).	159
Abbildung 43:	Massenbilanz der in Aufwüchsen gefundenen PFAS und der auf untersuchte Böden dotierten Menge PAP (als Monomere) zu Beginn des Experiments.	160
Abbildung 44:	PFAS-Gehalte in wässrigen Eluaten von Kontrollen der Bodenproben.....	163
Abbildung 45:	Gemessene Bodenkonzentrationen dotierter PFAS im Steigerungsversuch für alle Böden vor der Aussaat und nach der Ernte im Vergleich zu den Zielkonzentrationen.....	167

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Perfluoralkylkettenlängenabhängigkeit des Transferfaktors bei linearer Regression durch log-Transferfaktoren (Literaturwerte).	49
Tabelle 2:	Transferfaktoren für PFCA und PFSA gleicher Perfluoralkylkettenlänge in Weizen (Topfversuche, unterschiedliche Dotierung der Böden).	53
Tabelle 3:	Zusammenfassung der wesentlichen Einflussfaktoren des Boden-Pflanze-Transfers von PFAS.	65
Tabelle 4:	Geringfügigkeitsschwellenwerte für PFAS in Trinkwasser und Sickerwasserproben.	69
Tabelle 5:	Belastungskategorien mit PFAS verunreinigter Böden in Mittelbaden. QS = Quotientensumme.	69
Tabelle 6:	Mittelwerte der Summe detektierter Einzelverbindungen (PFAS) in µg/kg oberhalb der Bestimmungsgrenze von 2 µg/kg (± Standardabweichung) unterteilt nach Belastungskategorie (BK) des Bodens. Werte für Obst und Gemüse beziehen sich auf µg/kg Frischmasse, alle anderen Werte auf µg/kg Trockensubstanz. Soweit kein Pflanzenteil gesondert angegeben ist, beziehen sich die PFAS-Gehalte auf das Haupternteprodukt der jeweiligen Kultur. n = Anzahl untersuchter Proben, NA = nicht anwendbar.	70
Tabelle 7:	Signifikanztabelle aus GAMM-Statistik für PFBA-Gehalte in Winterweizenkörnern aus 180 Pflanzenproben von 161 Flächen	78
Tabelle 8:	Signifikanztabelle aus GAMM-Statistik für PFPeA-Gehalte in Winterweizenkörnern aus 180 Pflanzenproben von 161 Flächen	78
Tabelle 9:	Signifikanztabelle aus GAMM-Statistik für PFHxA-Gehalte in Winterweizenkörnern aus 180 Pflanzenproben von 161 Flächen	78
Tabelle 10:	Signifikanztabelle aus GAMM-Statistik für PFBA-Gehalte in Körnern von Körnermais aus 148 Pflanzenproben von 99 Flächen	79
Tabelle 11:	Konzentrationen an PBDE-Kongeneren in Staub in ng g TS ⁻¹ . ..	85
Tabelle 12:	Konzentrationen an BDE-Kongeneren in Kiefernadeln in ng g TS ⁻¹	85
Tabelle 13:	Standorte für die Entnahme von Böden und dort entnommene Bodenart.	108

Tabelle 14:	Gemessene Konzentrationen ($\mu\text{g/kg}$) in Pflanzenproben der Kontrollgruppen von Weizen und Soja bei Zwischenernten 2019.....	115
Tabelle 15:	Ergebnisse der paarweisen multiplen Vergleichstests zwischen Dotierung und Bodenherkunft für die einzelnen PFAS in Korn, Stroh und Wurzel.....	140
Tabelle 16:	Transferfaktor für Korn Bodenwert: Dotierung (TF_{Dot}).....	141
Tabelle 17:	Transferfaktor für Korn Bodenwert: Start (= TF_{Start}).	142
Tabelle 18:	Transferfaktor für Korn Bodenwert: Mittelwert (= TF_{MW}).	142
Tabelle 19:	Gesamtentzug PFAS in g/Gefäß für Stroh in fünf Dotierstufen (0–500) und drei Böden.....	144
Tabelle 20:	Gesamtentzug PFAS in g/Gefäß für Korn in fünf Dotierstufen und drei Böden.	144
Tabelle 21:	Gesamtentzug PFAS in g/Gefäß für die gesamten oberirdischen Pflanzenteile in fünf Dotierstufen und drei Bodenherkünften.	145
Tabelle 22:	Vergleich der PFAA-Konzentrationen in $\mu\text{g/kg}$ im Boden mit Weidelgrasaufwuchs in MeOH-Extrakten und wässrigen Eluaten (Forchheimer Boden).	164
Tabelle 23:	Vergleich der PFAA-Konzentrationen in $\mu\text{g/kg}$ im Boden mit Weidelgrasaufwuchs in MeOH-Extrakten und wässrigen Eluaten (Augustenberger Boden).	165
Tabelle 24:	Vergleich der PFAA-Konzentrationen in $\mu\text{g/kg}$ im Boden mit Weidelgrasaufwuchs in MeOH-Extrakten und wässrigen Eluaten (Wendelsheimer Boden).	165
Tabelle 25:	6:2 diPAP-Konzentrationen in $\mu\text{g/kg}$ in Böden mit Weidelgrasaufwuchs in MeOH-Extrakten und wässrigen Eluaten.....	166
Tabelle 26:	Mittlere RPDs (Angabe in %) verschiedener Extraktionsmethoden für Duplikate des Steigerungsversuchs.	167
Tabelle 27:	Vor- (+) und Nachteile (-) von methanolischem Extrakt vs. wässriger Elution.	169
Tabelle 28:	PFAS-Summe in $\mu\text{g/kg}$ (Gemüse und Obst als kg Frischgewicht, anderes als kg Trockensubstanz) für verschiedene Kulturen, beprobt auf neun Flächen in der Zeit von 2015 bis 2020 im Rahmen des Vor-Ernte-Monitorings.	193
Tabelle 29:	Nachuntersuchung der Kontrollproben von Sommerweizen.	195
Tabelle 30:	Gemessene Konzentrationen in Pflanzenproben der Kontrollgruppen von Weizen und Soja bei Vollreife 2019.	196
Tabelle 31:	Gemessene Konzentrationen in Pflanzenproben der Kontrollgruppen von Weizen bei Vollreife 2020.	197

Tabelle 32:	Gemessene Konzentrationen in Pflanzenproben der Kontrollgruppen von Soja bei Vollreife 2020.	198
Tabelle 33:	Gemessene Konzentrationen in Pflanzenproben der Kontrollgruppen von Weidelgras 2019.....	199
Tabelle 34:	Gemessene Konzentrationen in Pflanzenproben der Kontrollgruppen von Weidelgras 2020.....	200
Tabelle 35:	Transferfaktoren in Stroh und Wurzel von Sommerweizen aus dem Steigerungsversuch basierend auf verschiedenen Bodenwerten.	201
Tabelle 36:	In Literatur verfügbare Transfer- und Translokationsfaktoren für PBDE in Nutzpflanzen für die Lebensmittelgewinnung. ...	205

Abkürzungsverzeichnis

6:2 CI-PFESA	6:2 chlorierte Polyfluoralkylethersulfonsäure
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit
BDE	Bromierte Diphenylether
diPAP	Disubstituierte polyfluorierte Phosphatester
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff („dissolved organic carbon“)
DONA	Perfluor-4,8-dioxa-3-nonansäure
EtFOSA	<i>N</i> -Ethyl-perfluoroctansulfonamid
EtFOSAA	<i>N</i> -Ethyl-perfluoroctansulfonamidessigsäure
FASA	Perfluoralkansulfonamid(e)
FASAA	Perfluoralkansulfonamidessigsäure(n)
FASE	Perfluoralkansulfonamidethanol(e)
FOSA	Perfluoroctansulfonamid
FOSAA	Perfluoroctansulfonamidessigsäure
FT-akrylat	Fluortelomerakrylat(e)
FTCA	Fluortelomercarbonsäure(n)
FTOH	Fluortelomeralkohol(e)
FTSA	Fluortelomersulfonsäure(n)
FTUCA	ungesättigte Fluortelomercarbonsäure(n)
GenX	2,3,3,3-Tetrafluor-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluorpropoxy)propansäure
HPFHpA	7 <i>H</i> -Dodecafluorheptansäure
H2PFDA	2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -Perfluordecansäure
H4PFUnDA	2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,3 <i>H</i> -Perfluorundecansäure
LABO	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz
MKW	Mineralölkohlenwasserstoffe
NER	Nicht extrahierbare Rückstände
PAP	Polyfluoralkylphosphorsäureester
PBDE	Polybromierte Diphenylether
PFAA	Perfluoralkylsäure(n)
PFBA	Perfluorbutansäure
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure
PFCA	Perfluorcarbonsäure(n)
PFDA	Perfluordecansäure
PFDODA	Perfluordodecansäure
PFDS	Perfluordecansulfonsäure
PFECA	per- und polyfluorierte Ethercarbonsäuren
PFESA	Perfluorethersulfonsäuren
PFEtS	Perfluorethansulfonsäure

PFHpA	Perfluorheptansäure
PFHpS	Perfluorheptansulfonsäure
PFHxA	Perfluorhexansäure
PFHxS	Perfluorhexansulfonsäure
PFNA	Perfluornonansäure
PFOA	Perfluoroctansäure
PFOS	Perfluoroctansulfonsäure
PFPA	Perfluoralkylphosphonsäuren
PFPeA	Perfluorpentansäure
PFPIA	Perfluorphosphinsäure(n)
PFPrA	Perfluorpropansäure
PFPrS	Perfluorpropansulfonsäure
PFSA	Perfluorsulfonsäure(n)
PFTeDA	Perfluortetradecansäure
PFTrDA	Perfluortridecansäure
PFUnDA	Perfluorundecansäure
POP	persistent organic pollutants
RCF	Wurzelkonzentrationsfaktor („root concentration factor“)
SAmPAP	Phosphatester auf Basis von Perfluorctansulfonamidethanol
SCF	Sprosskonzentrationsfaktor („shoot concentration factor“)
SDS	Natriumdodecylsulfat
sFTOH	Sekundäre(r) Fluortelomeralkohol(e)
TFAA	Trifluoressigsäure
TFMS	Trifluormethansulfonsäure
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff („total organic carbon“)
UBA	Umweltbundesamt, Dessau

Zusammenfassung

Eine von der OECD zusammengetragene Liste industriell hergestellter per- und polyfluorierter Alkylsubstanzen (PFAS) umfasst 4730 Substanzen (OECD, 2018). Dazu kommen ungewollte Nebenprodukte und Verunreinigungen sowie Transformationsprodukte, die in der abiotischen Umwelt und durch biologischen Metabolismus entstehen können. Der Großteil dieser PFAS kann potentiell zu extrem persistenten perfluorierten Alkylsäuren (PFAA) abgebaut werden.

Die hohe Relevanz von PFAS ist unstrittig und im Zuge der durchgeführten Untersuchungen zur Charakterisierung konkreter Schadensfälle konnte auch der Transfer verschiedener Vertreter dieser Stoffgruppe vom Boden in Pflanzen und eine Belastung landwirtschaftlicher Produkte klar belegt werden. Es fehlen allerdings bundeseinheitliche Bewertungsmaßstäbe für die Ableitung von Prüf- und Maßnahmenwerten des Wirkungspfads Boden-Nutzpflanze gemäß BBodSchG und BBodSchV. Darüber hinaus wurden in vorangegangenen Studien sowohl auf Ebene der Pflanzenart als auch auf der des Pflanzenkompartiments starke individuelle Belastungsunterschiede festgestellt. Auch die Standzeit der Pflanze, die vorherrschende Bodenart, klimatische Bedingungen und das Bewässerungsregime können nachgewiesener Maßen einen Einfluss auf die aufgenommene PFAS-Menge haben.

Aus Gründen des vorbeugenden Verbraucherschutzes war das Ziel des Projekts FLUORTRANSFER festzustellen, ob die vorliegende Datengrundlage für die Entwicklung eines entsprechenden Test- und Bewertungskonzepts ausreichend ist. Darüber hinaus sollte die Frage beantwortet werden, in welchem Ausmaß der Transfer von PFAS vom Boden in Pflanzen bzw. in bestimmte Pflanzenteile stattfindet und welche offenen Fragen und Forschungsdefizite bestehen. Hierzu wurden neben einer umfangreichen Literaturrecherche auch Gefäßversuche mit verschiedenen Kulturen, Testsubstanzen und -konzentration mit unterschiedlichen Böden in Gewächshausversuchen durchgeführt. Diese wurden durch eine Länderabfrage zum Datenbestand in den Bundesländern ergänzt.

Literaturstudie zum PFAS-Transfer Boden-Pflanze

Die vorhandenen wissenschaftlichen Publikationen zum PFAS Transfer Boden-Pflanze wurden bis einschließlich April 2020 umfassend gesichtet. Daraus konnten 4500 Transferfaktoren entnommen bzw. mit den recherchierten Analysedaten errechnet werden. Aus diesen konnten wiederum ca. 2600 Wertepaare identifiziert werden, bei denen die Berechnung von Transferfaktoren quantitative Aussagen ermöglichte. Die große Anzahl von Studien für Süßgräser wie Weizen (*Triticum* spp.), Mais (*Zea mays*) und Reis (*Oryza* spp.) spiegelt deren wichtige Rolle in der menschlichen Ernährung wider. Allerdings ist verwunderlich, dass keine einzige Untersuchung zum PFAS Transfer in Zuckerrohr identifiziert werden konnte, welches global die individuellen Produktionsvolumina der drei Süßgräser-Kulturen sogar noch übertrifft. Die meisten Transferfaktoren liegen für Weizen vor. Der größte Anteil entfällt hier auf die Verbindung Perfluorooctansäure (PFOA) für die auch über alle untersuchten Pflanzen hinweg die meisten Transferfaktoren vorliegen. Für Vorläuferverbindungen (Präkursoren) von PFAA sowie für ultra-kurzkettige PFAS liegen entweder keine oder sehr wenige Studien vor.

Der wichtigste Aufnahmepfad für PFAS in Pflanzen ist ihre Aufnahme über die Wurzeln. Die Lösung von PFAS im Porenwasser ist somit eine Grundvoraussetzung für deren Pflanzenaufnahme. Im Boden erzeugt die Transpiration der Pflanzen einen Konzentrationsgradienten, der einen erhöhten Transport von hydrophileren Verbindungen im Porenwasser hin zu den Pflanzenwurzeln bewirkt, während länger-kettige PFAS stärker an der Bodenmatrix retardiert werden. In einigen Studien konnte auch gezeigt werden, dass die Translokation von PFAA in

vegetative Pflanzenteile mit zunehmender Perfluoralkylkettenlänge abnimmt. Aufgrund der höheren Mobilität in der Bodenmatrix und innerhalb der Pflanze ergeben sich die höchsten Transferfaktoren für vegetative Pflanzenteile i. d. R. für hydrophilere PFAA mit kurzer Alkylkettenlänge.

Über die Gesamtheit der Literaturdaten ergab sich eine sehr gute Korrelation zwischen der PFAA-Kettenlänge und den logarithmierten Transferfaktoren (PFCA: $r^2 = 0,89$ und PFSA $r^2 = 0,99$). Die Veränderungen des *log* Transferfaktors pro perfluoriertem Kohlenstoffatom liegen für perfluorierte Carbonsäuren (PFCA) mit -0,25 und perfluorierte Sulfonsäuren (PFSA) mit -0,24 auf einem sehr ähnlichen Niveau. Obwohl die Kettenlängenabhängigkeit der Transferfaktoren für PFCA wie PFSA gegeben ist, hat deren Kopfgruppe dennoch einen Einfluss auf das Ausmaß der von Pflanzen aufgenommenen Anteile. So finden sich in der gesichteten Literatur Beispiele, die zeigen, dass beim Vergleich von PFAS gleicher Perfluoralkylkettenlänge PFCA höhere Transferfaktoren aufweisen. Einschränkend wurde aber ebenfalls festgestellt, dass diese Unterschiede bei kurzkettigen PFAS deutlich ausgeprägter sind und bei langkettigen Vertretern kaum mehr nachzuweisen sind.

Entscheidend für die PFAS-Aufnahme und -Akkumulation ist auch die Pflanzenart bzw. das betrachtete Pflanzenkompartiment. Bereits Unterschiede in der Wurzelstruktur können die Wirksamkeit der selektiven Substanzakkumulation und -translokation beeinflussen. So entspricht der bei Dikotyledonen vorhandene Casparische Streifen einer zusätzlich selektiven Barriere in den Zellwänden der Wurzelendodermis und somit einem frühen Hindernis bei der Verlagerung zwischen Wurzeln und Spross. Innerhalb der Pflanze stellt der Transpirationsstrom den Hauptgrund für die hohe Akkumulation pflanzenverfügbarer PFAS in stark transpirierenden Pflanzenteilen (hauptsächlich den Blättern) dar. Grundsätzlich wird in allen einbezogenen Studien ein vergleichsweise geringer Transfer in Fortpflanzungs- und Speicherorgane berichtet, der oftmals mit zusätzlichen Transferbarrieren innerhalb von Pflanzen auf dem Weg von den Wurzeln über die Triebe zu den generativen Kompartimenten begründet wurde.

Generell wurde auch eine zunehmende Akkumulation von PFAS in Pflanzen oder bestimmten Pflanzenteilen mit steigender Bodenkonzentration festgestellt. Dieser Effekt wird mit zunehmender Kettenlänge tendenziell stärker, der mögliche Boden-Pflanzen-Transfer scheint jedoch begrenzt zu sein, was durch abnehmende Transferfaktoren mit zunehmender PFAS-Konzentration im Boden gezeigt wurde.

Neben stoffspezifischen Eigenschaften, Pflanzenart und der Konzentration im Substrat hängt die Bioakkumulation von PFAS von den Bodeneigenschaften ab. Insbesondere der Anteil des organischen Kohlenstoffs im festen Substrat scheint negativ mit der pflanzlichen PFAS-Aufnahme zu korrelieren. Dies ist darin begründet, dass für die Wechselwirkung von PFAS mit organischem Kohlenstoff in Boden und Sediment ebenfalls eine Kettenlängenabhängigkeit besteht. Darüber hinaus beeinflussen die Zusammensetzung des organischen Kohlenstoffs sowie der pH-Wert des Porenwassers die Sorption und damit die Pflanzenverfügbarkeit von PFAS.

Die Beurteilung der Wechselwirkungen mit und zwischen verschiedenen Einflussfaktoren für die PFAS-Aufnahme in Pflanzen wird insbesondere unter realen Bedingungen im Feld durch das Vorhandensein von Präkursoren erheblich erschwert. Zum einen stellt der Abbau wenig mobiler Präkursoren ein kontinuierliches Reservoir für pflanzenverfügbare PFAA dar, zum anderen unterliegen hydrophile kurzkettige PFAA im Feld der Auswaschung in tiefere Bodenschichten. Die meisten bekannten PFAS-Kontaminationen sind auf Einsätze von Feuerlöschschäumen zurückzuführen. Allerdings dominieren auf landwirtschaftlichen Flächen die Ausbringung von

Klärschlamm und die atmosphärische Deposition flüchtiger Verbindungen. Die generelle Verfügbarkeit von PFAS für Pflanzen kann dabei stark von der Art der Kontamination beeinflusst werden. Im Falle der Aufnahme von PFAA wird sie darüber hinaus von der Abbaukinetik ihrer Präkursoren bestimmt. Der Transfer der meisten PFAA-Präkursoren in vegetative Pflanzenkompartimente wird in der wissenschaftlichen Literatur aufgrund ihrer Molekülgröße als gering eingestuft. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass ein Großteil dieser Präkursoren bereits im Boden durch mikrobielle Aktivitäten in der Rhizosphäre und pflanzeigene Wurzelexsudate abgebaut wird, und nicht erst nach der Aufnahme in die Pflanzen.

Länderabfrage und weitergehende Auswertung

Neben der Literaturrecherche wurde eine Länderabfrage zum Vorliegen von Monitoringdaten zu PFAS sowie zu durchgeführten Untersuchungen hinsichtlich des Transfers Boden-Pflanze durchgeführt. Es wurden 1968 Pflanzen- und Bodenwerte aus Baden-Württemberg, Hessen, Nordrhein-Westfalen und Niedersachsen bereitgestellt. Fast 97 % aller Daten stammten aus Baden-Württemberg, wo in zwei Gebieten mit großflächigen PFAS-Bodenbelastungen (Landkreise Rastatt/Baden-Baden und Mannheim) Proben genommen und nahezu achtzig unterschiedliche Kulturen untersucht wurden.

Als Basis für eine weitergehende Auswertung mit dem Ziel, den Transfer von PFAS aus dem Boden in verschiedene Pflanzenarten besser abschätzen zu können, wurde die Betrachtung weiterer Bodeneigenschaften innerhalb dieses Vorhabens als sinnvoll erachtet. Von mit PFAS-belasteten Flächen im Raum Mittelbaden wurden deshalb im Rahmen des Projekts 438 Bodenproben gezogen, um deren Bodenart, pH-Wert und organischen Kohlenstoffgehalt (C_{org}) zu bestimmen. Für die untersuchten Flächen lagen sowohl Pflanzenprobenanalysen verschiedener Jahre aus dem Vor-Ernte-Monitoring als auch i. d. R. einmalige Bodenuntersuchungen in Form von Eluat- und Feststoffanalysen vor. Nach Konsolidierung von Teilflächen verblieben von den 438 beprobten Flächen noch 394 Einzelflächen in der Auswertung, für die im Rahmen des Vor-Ernte-Monitorings in der Zeit von 2015 bis 2020 insgesamt 855 Proben auf PFAS untersucht worden waren.

In neun Kulturen (Asiasalat, Batavia, Brokkoli, Flower Sprouts, Portulak, Rote Beete, Sellerie, Zuckermais, Zwiebel) wurden keine PFAS oberhalb der Bestimmungsgrenze von $2 \mu\text{g/kg}$ nachgewiesen. Der höchste gemessene PFAS-Summengehalt in dem Datensatz wurde mit mehr als $1700 \mu\text{g/kg}$ in Hanfblättern detektiert. In den Pflanzen überwog mit 551 Werten oberhalb der Bestimmungsgrenze die Aufnahme kurzkettiger PFAS, während nur 70 Proben auch langkettige PFAS enthielten. In 19 Proben aus Körnermais, Winterweizen, Salat, Saatmais und Wintergerste wurden keinerlei kurzkettige, sondern ausschließlich langkettige PFAS nachgewiesen. In den meisten Fällen handelte es sich in diesen Proben um PFOA. Die Anzahl untersuchter Proben schwankte stark zwischen einzelnen Kulturen und Pflanzenteilen, sie gaben aber dennoch Hinweise auf eine kulturartenspezifische Aufnahme von PFAS.

Der C_{org} -Gehalt der untersuchten Flächen lag zw. $0,63$ und $5,73 \text{ mg/kg}$, der pH-Wert zw. $4,8$ und $7,7$. Insgesamt wurden mittels Fingerprobe sechs unterschiedliche Bodenarten nachgewiesen, aus denen für die statistische Auswertung der mittlere Tongehalt als numerischer Wert bestimmt wurde ($8,6 \text{ \%}$ – $30,1 \text{ \%}$). Für die statistische Analyse der Einflüsse von Bodeneigenschaften und PFAS-Gehalten im Boden auf PFAS-Gehalte im Erntegut wurden die beiden Kulturen mit ausreichender Anzahl an untersuchten Proben (Winterweizenkörner und Körnermaiskörner) ausgewählt. Die angewandten Modelle zeigen, dass die Quotientensumme, über alle Verbindungen hinweg, in Winterweizen und Körnermais in einem signifikanten Zusammenhang mit der Höhe der PFAS-Aufnahme in die Pflanzenkompartimente steht. Ebenso

besitzt der Gehalt individueller PFAS im Bodeneluat in den meisten Fällen einen signifikanten Einfluss auf die PFAS-Aufnahme in die Pflanzen. Die Aufnahme in die Pflanzen wird sowohl durch die im Boden vorhandenen PFAS-Gehalte als auch durch deren Verfügbarkeit bedingt, wobei letztere von den Bodeneigenschaften beeinflusst wird. Der PFAS-Gehalt in den Pflanzen steht folglich in einem signifikanten Zusammenhang zu den Interaktionen des C_{org} -Gehalts, pH-Werts und/oder Tongehalts und den PFAS-Gehalten im Boden. Die Bodeneigenschaften haben damit einen wichtigen Einfluss auf die PFAS-Aufnahme in Pflanzen und müssen standortspezifisch berücksichtigt werden.

Gefäßversuche

In Gefäßversuchen wurden drei Testböden (ein leichter, sandig-lehmiger Boden, ein mittlerer, lehmiger Boden und ein schwerer Boden, lehmiger Ton oder Ton) verwendet, die mit einem Gemisch aus PFCA (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA) sowie PFSA (PFBS, PFHxS und PFOS) (Variante PFAS-Mix) oder 6:2 diPAP (Variante Präkursor) dotiert wurden. Die Versuche wurden in Kick-Brauckmann-Gefäßen aus PE-Kunststoff und einem Innenvolumen von ca. 7 L durchgeführt, die nachweislich PFAS-frei sind.

Als Testpflanzen wurden Weizen und Soja als Vertreter von Ackerkulturen und Weidelgras als typischer Grünlandaufwuchs angebaut. Bei allen Dreien handelt es sich um Kulturen mit weit verbreitetem oder stark zunehmendem Anbau in Süddeutschland, bei denen in der Vergangenheit bereits eine vergleichsweise starke Aufnahme von PFAS in Pflanzenteile beobachtet wurde. Sie stellen nach derzeitigem Kenntnisstand allesamt „Risikokulturen“ hinsichtlich des Transfers von PFAA in Pflanzen dar und erschienen daher als besonders geeignet für Versuche zur Erarbeitung von Grundlagen für ein Test- und Bewertungskonzept in Hinblick auf den Wirkungspfad Boden-Nutzpflanze.

Bei Weidelgras waren während der Vegetationsperiode mehrere Ernten (Schnitte) aus dem gleichen Gefäß möglich. Die Ernten für die Ackerkulturen wurden während der vegetativen Wachstumsphase und zur Vollreife der Kulturen durchgeführt. Zum Zeitpunkt der Zwischenernte konnten nur vegetative Pflanzenteile beprobt werden. Bei der Ernte zur Vollreife wurden die Pflanzen in Restpflanze, Korn/Bohne sowie Spelzen/Hülsen aufgeteilt und die Pflanzenkompartimente getrennt voneinander analysiert. Die Ansätze wurden mit PFAS-freiem Wasser lediglich bis zu 80 % der nutzbaren Feldkapazität gegossen, um einen Austrag von PFAS mit dem Gießwasser zu verhindern.

In der Variante PFAS-Mix wurde im ersten Versuchsjahr eine Summen-Konzentration von 500 µg/kg eingesetzt; in der Variante Präkursor die gleiche Konzentration des Einzelstoffs (6:2 diPAP). Die beiden Ansätze mit Sommerweizen und Soja der Variante PFAS-Mix wurden nach dem ersten Versuchsjahr aufgelöst. Die Ansätze der Variante Präkursor wurden im zweiten Jahr mit der jeweils anderen Kultur weitergeführt, um so einen Kulturwechsel zu simulieren. Sämtliche Versuchsansätze mit Weidelgras wurden über beide Jahre weitergeführt. Außerdem wurde im zweiten Versuchsjahr ein Versuchsansatz mit Weizen in allen drei Böden durchgeführt, der neben einer Kontrolle auch PFAA in vier Konzentrationsstufen (10 µg, 50 µg, 100 µg, 500 µg; Summe aus acht Einzelstoffen) enthielt. Hierdurch wurde sich der Fragestellung angenähert werden, ab welcher PFAS-Konzentration im Boden kein wesentlicher Transfer mehr in das Korn von Weizen zu erwarten ist.

In der Variante **PFAS-Mix** war für die meisten Ansätze in den untersuchten Bodenproben eine Abnahme der meisten Substanzen von den Zeitpunkten vor Aussaat, über die Zwischenernten, bis zur Ernte bei Vollreife festzustellen. Mit steigender Alkylkettenlänge werden die Abnahmen

geringer und für die beiden langkettigsten Vertreter, PFOA und PFOS, waren im sandig-lehmigen Boden keine bedeutenden Veränderungen der Bodenkonzentrationen im zeitlichen Verlauf mehr zu erkennen.

In Sommerweizen und Soja wurden die unterschiedlichen PFAS in um Faktor 10^1 bis 10^3 (max. für PFBS) höheren Konzentrationen in vegetativen Kompartimenten nachgewiesen, als in den korrespondierenden Reproduktionsorganen (Körnern und Bohnen). Eine Ausnahme bildete PFBA in den Sojabohnen, welches dort in höheren Konzentrationen nachgewiesen wurde als in der Restpflanze. Es fällt ebenfalls auf, dass die Sojabohnen deutlich höher belastet waren als die Weizenkörner.

Die in den Pflanzen nachgewiesenen absoluten Stoffmengen kurzkettiger PFCA in Weizen und Soja liegen in ähnlichen Bereichen. Der in den Reproduktionsorganen gefundene Anteil ist bei Soja allerdings deutlich größer. Dies legt die Vermutung nahe, dass Soja im Vergleich zu Weizen nicht zwangsläufig mehr kurzkettige PFAS aus den Böden aufnimmt, aber ein deutlich größerer Teil der absorbierten Stoffe bis in die Reproduktionsorgane verlagert wird. Bei Sommerweizen war für PFCA sowie für PFSA in vegetativen Pflanzenteilen als auch in Reproduktionsorganen eine verringerte PFAS-Aufnahme mit steigender Alkylkettenlänge zu erkennen. Bei Soja hingegen scheint diese Korrelation für beide Kompartimente nur für PFSA zu gelten. PFCA zeigten in den vegetativen Pflanzenteilen von Soja keine Korrelation zwischen Kettenlänge und Absorption. Dies ist darin begründet, dass die Translokation von PFCA von vegetativen Pflanzenorganen in die Bohnen wieder eine Kettenlängenabhängigkeit aufwies und mit steigender Alkylkettenlänge geringer wurde. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass die aufgenommene Stoffmenge an PFSA bei Soja durchweg höher ausfiel als bei Weizen, wobei auch hier der überwiegende Teil in den vegetativen Pflanzenkompartimenten verblieb.

Anhand von Transferfaktoren wurde die Abhängigkeit des Boden-Pflanze-Transfers von der Perfluoralkylkettenlänge detaillierter beleuchtet. Für die erhobenen Daten wurde eine lineare Regression durch die logarithmierten Transferfaktoren durchgeführt. Dabei war die Kettenlängenabhängigkeit der Transferfaktoren (ausgedrückt durch den Betrag der Steigung der linearen Regression) für PFCA immer im sandigen Lehm am geringsten und im tonigen Lehm am größten, was bedeutet, dass mehr kurzkettige PFAS im direkten Vergleich zu langkettigen PFAS aufgenommen wurden. Beim Vergleich der Ackerkulturen fiel auf, dass die logarithmierten Transferfaktoren mit steigender PFCA-Kettenlänge für Weizenstroh (-0,41 bis -0,52 pro CF_x -Einheit) stärker als die für die Sojarestpflanze (-0,03 bis -0,18 pro CF_x -Einheit) sanken. Ebenso wie die Konzentrationen aller PFCA in Sojabohnen deutlich höher waren als in Weizenkörnern, so war auch die Verringerung des $\log$ Transferfaktors mit steigender Kettenlänge in den Bohnen (-0,79 bis -1,0 pro CF_x) ausgeprägter als in den Körnern (-0,56 bis -0,74 pro CF_x). Während also bei der Aufnahme in die vegetativen Sojakompartimente wenig selektiert wird, scheint die Selektion bei der Verlagerung in die Bohnen im Vergleich zu Weizen stark ausgeprägt zu sein.

In einigen Fällen wurden vor allem kurzkettige PFAA bei der Zwischenernte in höheren Konzentrationen nachgewiesen als im Stroh und der Restpflanze zur Vollreife. Es kann vermutet werden, dass bei der initialen Wachstumsphase der Pflanzen eine verstärkte PFAS-Aufnahme stattfindet. Bis zur Ernte wird die Transpiration und damit der Stoffstrom vom Boden in die Pflanzen dann stark verringert. Zusätzlich verteilen sich die aufgenommenen Verbindungen bei der Ernte auf mehr Pflanzenmasse, was zu einer Art „Verdünnungseffekt“ führt. Auch eine Verlagerung in andere Pflanzenteile kann stattfinden, wie zum Beispiel in die Bohnen bei Soja.

Für PFSA gilt diese Aussage nicht, hier lagen die Konzentrationen in den vegetativen Kompartimenten zur Vollreife meistens deutlich über den zur Zwischenernte gefundenen, sodass eine signifikante „Verdünnung“ oder eine relevante Umlagerung hier nicht stattzufinden scheint.

Auch bei den Versuchen mit Weidelgras war die Verfügbarkeit von PFAS von der Bodenart und der Alkylkettenlänge der PFAA abhängig. Darüber hinaus wurden im ersten Weidelgrasschnitt für alle drei Böden die weitaus höchsten Konzentrationen kurzkettiger PFCA nachgewiesen, die im weiteren Verlauf der Schnitte exponentiell abnahmen. Die Konzentrationen der restlichen PFAA lassen eine kontinuierliche, aber gleichbleibende Entnahme durch Weidelgras aus den Böden vermuten.

In den Ansätzen mit **6:2 diPAP** konnte die Vorläuferverbindung im Boden bereits am Ende der ersten Vegetationsperiode nur noch in sehr geringen Konzentrationen nachgewiesen werden. Hauptsächlich fand ein Umsatz zu PFPeA, gefolgt von PFHxA und PFBA statt. 6:2 diPAP selbst wurde nur in vergleichsweise geringen Konzentrationen in den Pflanzen nachgewiesen und lag bei den meisten Analysen unterhalb der Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg. Die höchsten Konzentrationen in allen drei Kulturen wies PFPeA auf, welches auch schon in den Böden die dominante Substanz war, gefolgt von PFHxA und PFBA. Obwohl die Konzentrationen der Abbauprodukte von 6:2 diPAP im Wendelsheimer Boden am höchsten war, war dort die PFAA-Akkumulation in Pflanzen am geringsten, was auf eine schlechtere Pflanzenverfügbarkeit im tonigen Lehm im Gegensatz zu den anderen Böden hindeutet.

Auch bei der Variante Präkursor reicherten sich nur geringe Mengen PFAA in den Reproduktionsorganen im Vergleich zu den vegetativen Kompartimenten an. Ebenso übertrafen auch im diPAP-Ansatz mit Soja die PFBA-Konzentrationen in den Bohnen die in der Restpflanze auf allen drei Böden. Höhere Konzentrationen an PFAA in den vegetativen Teilen zur Zwischenernte im Vergleich zur Vollreife ließen sich allerdings in geringerem Ausmaß erkennen als in den Ansätzen des PFAS-Mix. Offensichtlich führt das zunächst limitierte PFAA-Depot im Präkursor-Ansatz zu einer geringeren Menge pflanzenverfügbarer PFAS während der intensiven Wachstumsphase der Kulturen als dies bei den direkt dotierten Verbindungen in den Ansätzen mit PFAS-Mix der Fall war.

Auch in Weidelgras wurde in allen drei Böden PFPeA (gefolgt von PFHxA und PFBA) in den höchsten Konzentrationen nachgewiesen und als Hauptprodukt von 6:2 diPAP im Boden identifiziert. Die PFPeA-Konzentrationen im Aufwuchs nahmen auf allen drei Böden mit zunehmender Anzahl der Schnitte kontinuierlich aber weniger drastisch als bei den direkt dotierten PFAA ab. Dies kann damit erklärt werden, dass zu Versuchsbeginn das zur Verfügung stehende PFAA-Depot geringer ist als bei dem Ansatz PFAS-Mix und erst durch den Abbau des Präkursors 6:2 diPAP angefüllt wird. Bei den ersten Schnitten konnte folglich nicht die maximal durch den Transpirationsstrom verlagerbare absolute Stoffmenge von der Pflanze aufgenommen werden.

Die Ergebnisse des **Steigerungsversuchs** wurden statistisch mit gemischten linearen Modellen und anschließenden paarweisen multiplen Vergleichstests ausgewertet. Hierzu wurden die PFAS-Gehalte der Einzelverbindungen in Weizenkorn, -stroh und -wurzel als abhängige Variablen und die Dotierung sowie die Bodenherkunft als feste Effekte eingesetzt. Es konnte dadurch gezeigt werden, dass die PFAS-Aufnahme in Pflanzen bei gleicher Dotierung der Böden, gleichen Standortbedingungen und gleicher Wasserzufuhr abhängig von den Bodeneigenschaften ist, was vermutlich auf den großen Unterschied im Tongehalt der Böden und damit deren Sorptionskapazitäten zurückzuführen ist. Dabei zeigten sich insbesondere für kurzkettige PFAS signifikante Unterschiede zwischen den Böden. Im Steigerungsversuch wurde die grundsätzliche

Aussage nochmals bestätigt, dass die nachgewiesenen Konzentrationen im Stroh deutlich höher als in den anderen oberirdischen Pflanzenteilen lagen. Beim Steigerungsversuch waren Gehalte der langkettigen PFAS in den Wurzeln höher als die der kurzkettigen Vertreter. Ähnliche Beobachtungen liegen bislang nur für Hydrokulturstudien vor, wo keine Interaktion mit Bodenpartikeln stattfindet. In vorangegangenen Untersuchungen war oftmals kein erkennbarer Trend zur Akkumulation in Pflanzenwurzeln erkennbar oder es wurde eine umgekehrte Abhängigkeit zur Kettenlänge analog zu den überirdischen Pflanzenteilen festgestellt. Die Wurzeln wiesen in allen Versuchsansätzen ähnliche Stoffmuster wie die Böden auf. Mit Ausnahme von PFOS waren auch bei den Versuchen mit Weidelgras die gefundenen Konzentrationen der einzelnen PFAA in den Wurzeln deutlich niedriger als in den Aufwüchsen und korrelierten positiv mit der Perfluoralkylkettenlänge. Möglich ist, dass die Wurzelproben vor der Analyse nicht ausreichend von anhaftenden Bodenpartikeln befreit werden konnten. Diese Problematik wurde auch bereits in der wissenschaftlichen Literatur diskutiert und die Anhaftung bzw. Einlagerung von PFAS-belasteten Bodenpartikeln an oder in die äußere Zellschicht der Wurzeln, insbesondere bei Böden mit hohem Anteil an feinen Tonpartikeln, scheint in der Laborpraxis nur schwierig zu lösen zu sein.

Im Rahmen des Steigerungsversuchs wurde außerdem untersucht wie sich die unterschiedlichen, in der wissenschaftlichen Literatur verwendeten, Berechnungsgrundlagen für Transferfaktoren auf die Ergebnisse auswirken können. Als Bodenwerte wurden die theoretisch dotierte PFAS-Konzentration, die vor der Aussaat tatsächlich gemessene Konzentration oder der Mittelwert aus vor der Aussaat und nach der Ernte gemessenen Konzentration herangezogen. Erwartungsgemäß führte die Wahl des verwendeten Bodenwertes zu erheblichen Unterschieden zwischen den Transferfaktoren. Dabei unterschieden sich die mit der Dotierung berechneten Transferfaktoren deutlich von den anderen Ansätzen, insbesondere die Werte für PFBA und PFPeA. Da in der Praxis Transferfaktoren benutzt werden könnten, um von einer detektierten PFAS-Belastung der Böden auf die später zu erwartende PFAS-Konzentration in den geernteten Pflanzen zu schließen und für das Freiland die wahre Höhe der Kontamination unbekannt ist, wird sowohl für dort als auch für Gefäßversuche die Verwendung der gemessenen Bodenkonzentration als Berechnungsgrundlage empfohlen.

Stoffbilanzen

Für alle Versuchsansätze musste festgestellt werden, dass die in den Pflanzenteilen und Böden am Ende der Vegetationsperiode gefundene Stoffmenge meist deutlich geringer war als der zudotierte Referenzwert. Dabei ist allerdings zu beachten, dass die Ergebnisse darauf schließen lassen, dass ein nicht unerheblicher Teil der dotierten PFAS zunächst stark an Bodenbestandteile adsorbiert und nicht extrahierbar ist, im Verlauf der Versuche aber verschiedentlich wieder freigesetzt werden kann und somit auch wieder analytisch erfassbar wird. Da die Abnahme der PFAS-Gesamtsumme im Versuchsverlauf im sandigen Lehm am höchsten und im tonigen Lehm am geringsten war, wird angenommen, dass es zunächst zu einer starken Adsorption der PFAS an die Ton- und/oder C_{org} -Partikel im Boden kommt und diese daher zu Versuchsbeginn nicht extrahierbar und damit messbar sind. Damit kann von einer punktuellen Messung der PFAS-Gehalte im Boden nicht zwingend auf den tatsächlich im Laufe der Zeit pflanzenverfügbaren und transferierbaren PFAS-Anteil geschlossen werden. Eine Erklärung für die gesteigerte Messbarkeit im Versuchsverlauf ist der Einfluss von Wurzelexsudaten, die zur Desorption von den Bodenpartikeln beitragen könnten. Dabei ist anzumerken, dass weder bei Weizen noch Soja alle verfügbaren Pflanzenteile analysiert wurden und die nicht untersuchten Kompartimente die Stoffbilanz weiter schließen könnten. Die Befunde für Weidelgras, das komplett analysiert wurde, legen allerdings den Schluss nahe, dass nicht extrahierbare Rückstände für die Lücke in

der Stoffmengenbilanz hauptverantwortlich sind. Zukünftige Forschungsprojekte sollten deshalb verstärkt den Fokus auf nicht extrahierbare Rückstände von PFAS in Böden und pflanzlichem Geweben legen und aufklären wie und in welchem Kompartiment sich diese ausbilden. Diese Wissenslücke zu schließen kann einen wichtigen Beitrag zum besseren Verständnis der Stoffverteilung innerhalb der Pflanze und Translokalisationsmechanismen liefern und ist wichtig für eine adäquate Abschätzung etwaiger Expositionsrisiken. Dabei ist zu beachten, dass nicht nur Pflanzenkompartimente berücksichtigt werden, die aufgrund des direkten menschlichen Verzehrs relevant sind, sondern auch Kompartimente, die zu Futtermitteln verarbeitet werden, da das Verfüttern belasteter Pflanzenteile an Nutztiere ein wichtiger Eintragspfad für PFAS in die Nahrungskette darstellt.

Vergleich von Extraktionsmethoden

Als weiterer Teilaspekt des Projekts wurden zusätzlich zu den Bodenanalysen mit methanolischer Extraktion die Analyse wässriger Eluate für ausgewählte Bodenproben durchgeführt. Die Einbeziehung wässriger Eluate sollte zur Darstellung eines alternativen Verfahrens und dessen Einfluss auf Transferfaktoren im Vergleich zur herkömmlichen methanolischen Extraktion dienen und den unmittelbar pflanzenverfügbaren PFAS-Anteil besser abbilden. Unabhängig vom angewendeten Verfahren wurden vergleichbare Ergebnisse für PFCA < C8 und PFBS erzielt. Unterschiede machten sich jedoch bei PFAS mit längerer Alkylkettenlänge bemerkbar, was in deren begrenzter und sinkender Wasserlöslichkeit begründet ist und zu deutlich geringeren Konzentrationen bei den wässrigen Eluaten für PFOA und PFOS führte. Bei diesen Verbindungen wären Transferfaktoren aus den unterschiedlichen Methoden nicht miteinander vergleichbar. Ein Vorteil der wässrigen Elution liegt allerdings in den niedrigeren Bestimmungsgrenzen und so können mittels wässriger Eluate u. U. auch noch Transferfaktoren berechnet und angegeben werden, wo dies mit methanolischer Extraktion nicht mehr möglich ist. Ein Nachteil der wässrigen Elution gegenüber der Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel ist hingegen die mangelnde Erfassbarkeit von vielen Vorläuferverbindungen von PFAA. Auch die 6:2 diPAP-Konzentrationen würden mit einer wässrigen Elution stark unterschätzt werden. Es erscheint deshalb ratsam, beide Methoden als komplementär zu betrachten und entsprechend der Fragestellung zwischen den Methoden zu wählen oder beide Methoden parallel anzuwenden.

Identifizierte Forschungsfragen

Zusammenfassend ergeben sich aus der durchgeführten Literaturrecherche und den im Projekt erzielten Ergebnissen einige Wissenslücken, die in zukünftigen Forschungsprojekten geschlossen werden sollten.

Auffallend war bei allen Versuchsansätzen die nicht ausgeglichene Massenbilanz. Obwohl nicht bei allen Versuchen sämtliche Pflanzenkompartimente analysiert wurden, spricht auch bei diesen Ansätzen vieles dafür, dass die Summe der im Boden und in den Pflanzen nachweisbaren PFAS nicht der zudotierten Menge entspricht. Da ähnliche Beobachtungen auch bei parallel durchgeführten Forschungsprojekten gemacht wurden, sollten in zukünftigen Vorhaben insbesondere das Ausmaß und die Lokalisierung nicht extrahierbarer Rückstände weiter aufgeklärt werden. Eine Möglichkeit, sich der Problematik anzunähern, könnten hydroponische Studien sein, die den Einfluss des Bodens ausblenden und bei ausgeglichener Massenbilanz einen Hinweis auf die Ausbildung von nicht extrahierbaren Rückständen im Boden geben würden. Weiterhin ist unklar, ob diese wirklich dauerhaft im Boden fixiert sind oder durch pflanzliche Wurzelexsudate oder mikrobiologische Aktivität wieder ins Porenwasser gelangen können. Sollte dies der Fall sein, würde das PFAS-Depot für den Austrag der Verbindungen ins Grundwasser oder die Aufnahme in Pflanzen stetigen Veränderungen unterliegen. Falls

Wurzelexsudate verschiedener Pflanzenspezies unterschiedliche Auswirkungen haben, könnte sich dies sogar auf die Anbauempfehlungen in belasteten Gebieten auswirken.

Obwohl durch die umfangreichen Gefäßversuche eine eindeutige Kettenlängenabhängigkeit für die PFAS-Aufnahme für alle untersuchten Kulturen nachgewiesen werden konnte, wurde auch sehr deutlich, dass die Akkumulation in den einzelnen Kompartimenten einer Pflanze unterschiedlich ist und Unterschiede zwischen verschiedenen Pflanzenspezies bestehen. Untersuchungen zum Einfluss physiologischer Eigenschaften unterschiedlicher Arten von Kulturpflanzen auf den Transfer von PFAS aus Umweltmedien in die Pflanze und deren Translokation in unterschiedliche Pflanzenorgane sind deshalb für ein tiefergehendes Verständnis unerlässlich.

Darüber hinaus hängen die berechneten Transferfaktoren in nicht unerheblichem Maße von deren Berechnungsgrundlage ab. Es ist deshalb dringend anzuraten, dass sich Auftraggeber und Analysenlabore darauf verständigen, ob die Bodenkonzentration zukünftig mittels methanolischer Extraktion oder wässriger Elution bestimmt werden sollten. Dabei ist in jedem Fall zu beachten, dass neuste wissenschaftliche Erkenntnisse darauf hindeuten, dass die Ergebnisse wässriger Eluate stark vom Trocknungszustand der Bodenproben beeinflusst sind und hier weiterer Forschungsbedarf besteht.

Die eingesetzte Vorläuferverbindung wurde im Projekt FLUORTRANSFER nur in Spuren in den Pflanzen nachgewiesen. Neben den bekannten Abbauprodukten des 6:2 diPAP-Abbaus PFPeA, PFHxA und PFBA konnte die eigentlich nicht im Analysenumfang enthaltene Verbindung PFPrA ebenfalls in einem Pflanzenkompartiment nachgewiesen werden. Während der Projektlaufzeit wurden im Bereich der PFAS-Analytik enorme Fortschritte von verschiedenen Analyselaboren gemacht, die es ermöglichten, auch ultra-kurzkettige Vertreter zu analysieren. Der Nachweis von PFPrA stellt viel zitierte Literaturstelle zum (biologischen) Abbau von diPAP-Verbindungen teilweise in Frage. In weiteren Arbeiten sollte deshalb untersucht werden, ob die terminalen Endprodukte dort vollständig beschrieben wurden oder es nicht doch auch zu stärkeren Kettenlängenverkürzungen kommen kann als vormals angenommen. Auch die bisher beschriebenen Halbwertszeiten von diPAP-Verbindungen stellen sich sehr heterogen dar und schienen bei der direkten Dotierung im Projekt FLUORTRANSFER im Boden deutlich geringer zu sein als in der Literatur angegeben. Es liegt die Vermutung nahe, dass der Abbau von Vorläuferverbindungen und somit auch die Pflanzenaufnahme von terminalen Endprodukten von der Art der PFAS-Kontamination abhängig ist. Gefäßversuche mit direkt applizierten Verbindungen scheinen die Verfügbarkeit auf real kontaminierten Flächen eher zu überschätzen, da dort PFAS auch gebunden an Klärschlamm oder Papierfasern vorliegen können. Inwieweit die Verfügbarkeit von PFAS von der vorliegenden Belastungsart im Feld oder im Gefäßversuch abhängt und wie dies PFAS-Transferfaktoren beeinflusst, ist bislang noch ungenügend in wissenschaftlichen Untersuchungen adressiert worden. Die Entwicklung bzw. Erweiterung von Simulationsmodellen für den Transfer von PFAS im Wirkungspfad Boden-Pflanze unter Berücksichtigung des Abbaus von Präkusoren und der Bildung von nicht extrahierbaren Rückständen muss deshalb weiter vorangetrieben werden.

Polybromierte Diphenylether

Als weitere Schadstoffgruppe wurde das Verhalten polybromierter Diphenylether (PBDE) im Boden-Pflanze-System anhand von Literaturdaten untersucht. PBDE werden seit Jahrzehnten als Flammschutzmittel in verschiedenen Produkten verwendet und gelangen trotz gesetzlicher Beschränkungen immer noch in hohen Konzentrationen in die Umwelt. Da es sich um endokrin wirksame, neuro- und gonadotoxische Substanzen handelt, sind Kenntnisse über deren Verhalten im Boden und über die Aufnahme in Nutzpflanzen für die Nahrungsmittelproduktion von

großer Bedeutung. Die Aufnahme von PBDE in Pflanzen kann sowohl über die Luft (Gasphase oder Partikel) als auch über das Bodenwasser und die Wurzeln erfolgen. Transport und Pflanzenaufnahme werden stark von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der BDE (Dampfdruck, Verteilungskoeffizienten etc.), Umweltfaktoren (Temperatur, Windgeschwindigkeit, Regenmenge, zeitliche Regenverteilung, Gasdepositions kinetik, partikelgebundene Depositions kinetik), großräumige atmosphärische Transportprozesse, Pflanzeigenschaften (Art, Lipidgehalt, Blattmorphologie, Rindenstärke, Zuckergehalt, Fasergehalt) sowie Rhizosphärenbeschaffenheit beeinflusst. Aufgrund ihres lipophilen Charakters sind PBDE durch eine verstärkte Adsorption an lipophile Bodenmatrices und somit durch mangelnde Mobilität und geringe Aufnahme über den Boden-Porenwasser-Wurzel-Pflanzen-Weg gekennzeichnet. Eine Aufnahme und pflanzeninterne Translokation sind folglich nur für niedrigbromierte BDE zu erwarten (Br_2 – Br_5). Daher konnten abnehmende PBDE-Konzentrationen vom Boden über Wurzeln, vegetative Kompartimente und Früchte nachgewiesen werden. Entsprechende Studien zeigten eine dominierende Aufnahme von PBDE durch den Menschen über Atmung und Inhalation von Staub mit 84 %, während nur 16 % mit der Aufnahme über die Nahrung korreliert waren. Folgende Parameter wurden als relevant für die PBDE-Aufnahme in Nutzpflanzen identifiziert:

- ▶ Eine gut ausgeprägte Rhizosphäre verstärkt sowohl den mikrobiellen PBDE-Abbau im Boden als auch deren Akkumulation in Pflanzen. Wurzelexsudate spielen dabei eine wichtige Rolle.
- ▶ Größere spezifische Oberflächen der Wurzeln (Weg über Porenwasser) oder Blätter (atmosphärisch) fördern die PBDE-Aufnahme in Pflanzen.
- ▶ Sowohl die atmosphärische als auch die Aufnahme über Wurzeln steigen grundsätzlich mit zunehmendem Lipidgehalt in entsprechenden Pflanzenkompartimenten und daraus gewonnenen Lebensmitteln. Hohe Lipidgehalte in Wurzeln immobilisieren jedoch auch PBDE in Wurzeln und verringern damit die Verlagerung in andere Pflanzenteile.
- ▶ Hohe Organikgehalte im Boden (z. B. durch Beschicken mit Kompost, Klärschlamm, Gärresten und Biokohle) fördern die Immobilisierung und Akkumulation von PBDE sowie den mikrobiellen Abbau im Boden und verringern gleichzeitig die Aufnahme in Pflanzen.
- ▶ Mit zunehmender Bodenfeuchte sinken einerseits die PBDE-Verluste durch Verdunstung, andererseits nimmt die Immobilisierung von PBDE zu. Die Pflanzenaufnahme nimmt also mit zunehmender Bodenfeuchtigkeit ab.
- ▶ Spurenelemente und alternative Elektronenakzeptoren wie Nitrat begünstigen den mikrobiellen PBDE-Abbau im Boden und reduzieren indirekt die Belastung in Pflanzen.
- ▶ Das Vorhandensein von Schwermetallen in hohen Konzentrationen verstärkt indirekt die Aufnahme von PBDE durch Pflanzen, da der mikrobielle Abbau im Boden gehemmt wird.
- ▶ Es gibt mathematische Vorhersagemodelle, die eine sehr gute Vorhersage des Wurzelkonzentrationsfaktors (RCF) mit einem Minimum an Eingabeparametern ermöglichen. Für Transferfaktoren anderer Kompartimente oder die Translokation verhindert hingegen die unzureichende Erfassung pflanzenspezifischer Parameter geeignete Vorhersagen.
- ▶ Gemäß Lipinskis 'Gesetz von 5' weisen die Br_4 - und Br_5 -BDE-Kongenerne die höchsten RCF auf, während eine hohe Translokation eine höhere Polarität erfordert. Für Isomere wirken sich selbst geringe Unterschiede in der Lipophilie erheblich auf diese Werte aus.

Summary

A list compiled by the OECD of industrially produced perfluorinated and polyfluorinated alkyl substances (PFAS) comprises 4730 substances. In addition, there are unintentional by-products and impurities as well as transformation products that can be formed in the abiotic environment as well as through biological metabolism. The majority of these PFAS can potentially be degraded to extremely persistent perfluorinated alkyl acids (PFAA).

The high relevance of PFAS is undisputed and in the course of the investigations carried out to characterize concrete cases of damage, the transfer of various representatives of this substance group from the soil into plants and a contamination of agricultural products could be clearly proven. However, there is a lack of nationally uniform evaluation standards for the derivation of test and measure values for the pathway soil – agricultural crop according to BBodSchG and BBodSchV. In addition, strong individual differences in contamination were found in previous studies, both at the level of the plant species and at that of the plant compartment. The period of plant growth, the prevailing soil type, climatic conditions and the irrigation regime have also been shown to have an influence on the amount of PFAS absorbed.

For reasons of preventive consumer protection, the aim of the FLUORTRANSFER project was to determine whether the existing data basis is sufficient for the development of a corresponding test and evaluation concept. Furthermore, the question should be answered to what extent the transfer of PFAS from soil into plants or into certain plant parts takes place and which open questions and research deficits exist. For this purpose, in addition to an extensive literature review, greenhouse experiments with different crops, test substances and concentrations were carried out with different soils. These were supplemented by a nation wide query about the data basis in the federal states.

Literature study on PFAS transfer soil-plant

The existing scientific publications on PFAS transfer from soil to plant were comprehensively reviewed up to and including April 2020. From these, 4500 transfer factors could be extracted or calculated with the researched analysis data. From these, approx. 2600 value pairs could be identified for which the calculation of bioaccumulation factors enabled quantitative statements to be made. The large number of studies for poaceae such as wheat (*Triticum* spp.), maize (*Zea mays*), and rice (*Oryza* spp.) reflects their important role in human nutrition. However, it is surprising that no single study could be identified on PFAS transfer in sugarcane, which globally even exceeds the individual production volumes of the three before mentioned crops. Most bioaccumulation factors are available for wheat. The largest proportion here is accounted for by the compound perfluorooctanoic acid (PFOA), for which the most transfer factors are also available across all the plants investigated. For precursors to PFAA and for ultra-short-chain PFAS, either no or very few studies are available.

The most important uptake pathway for PFAS in plants is their uptake via the roots. The dissolution of PFAS in pore water is thus a basic requirement for their uptake by plants. In soil, plant transpiration creates a concentration gradient that causes increased transport of more hydrophilic compounds in pore water toward plant roots, while longer-chain PFASs are more strongly retarded at the soil matrix. Some studies have also shown that translocation of PFAA to vegetative plant parts decreases with increasing perfluoroalkyl chain length. Due to the higher mobility in the soil matrix and within the plant, the highest bioaccumulation factors for vegetative plant parts usually result for more hydrophilic PFAA with short alkyl chain length.

Contemplating all literature data, there was a very good correlation between the PFAA chain length and the logarithmic bioaccumulation factors (PFCA: $r^2 = 0.89$ and PFSA $r^2 = 0.99$). The changes in log bioaccumulation factor per perfluorinated carbon atom are at a very similar level for perfluorinated carboxylic acids (PFCA) with -0.25 and perfluorinated sulfonic acids (PFSA) with -0.24.

Although the chain length dependence of the bioaccumulation factors is given for PFCA as well as PFSA, their headgroup nevertheless has an influence on the extent of the fractions taken up by plants. Examples can be found in the literature reviewed showing that when PFAS of the same perfluoroalkyl chain length are compared, PFCA have higher bioaccumulation factors. However, it was also found that these differences are much more pronounced for short-chain PFASs and are hardly detectable for long-chain PFASs.

The plant species or the plant compartment under consideration is also decisive for PFAS uptake and accumulation. Even differences in root structure can influence the effectiveness of selective substance accumulation and translocation. For example, the Casparian stripe present in dicotyledons represents an additional selective barrier in the cell walls of the root endodermis and thus an early obstacle in translocation between roots and shoots. Within the plant, the transpiration current represents the main reason for the high accumulation of plant-available PFASs in highly transpiring plant parts (mainly the leaves). In general, a comparatively low transfer to reproductive and storage organs is reported in all included studies, which was often justified by additional transfer barriers within plants on the way from roots via shoots to generative compartments.

In general, increasing accumulation of PFAS in plants or specific plant compartments with increasing soil concentration was also observed. This effect tends to become stronger with increasing chain length, but the possible soil-to-plant transfer seems to be limited, as shown by decreasing bioaccumulation factors with increasing PFAS concentration in the soil.

In addition to substance-specific properties, plant species, and concentration in the substrate, bioaccumulation of PFAS depends on soil properties. In particular, the proportion of organic carbon in the solid substrate appears to be negatively correlated with plant PFAS uptake. This is because there is also a chain length dependence for the interaction of PFAS with organic carbon in soil and sediment. In addition, the composition of the organic carbon as well as the pH of the pore water influence the sorption and thus the plant availability of PFAS.

The assessment of interactions with and between different factors influencing PFAS uptake in plants is considerably complicated, especially under real conditions in the field, by the presence of precursors. On the one hand, the degradation of low-mobility precursors represents a continuous reservoir for plant-available PFAA, and on the other hand, hydrophilic short-chain PFAA are subject to leaching into deeper soil layers in the field. Most known PFAS contamination is due to firefighting foam applications. However, sewage sludge application and atmospheric deposition of volatile compounds dominate on agricultural lands. In this context, the general availability of PFAS to plants can be strongly influenced by the type of contamination. In the case of PFAA uptake, it is further determined by the degradation kinetics of their precursors. In scientific literature the transfer of most PFAA precursors to vegetative plant compartments is considered to be low due to their molecular size. It is therefore very likely that a large proportion of these precursors is already degraded in the soil by microbial activities in the rhizosphere and plant root exudates, rather than after uptake into plants.

Federal state query and further data analysis

In addition to the literature search, a query at federal state level was carried out regarding the availability of monitoring data on PFAS as well as on investigations carried out with regard to soil-plant transfer. 1968 plant and soil data from Baden-Württemberg, Hesse, North Rhine-Westphalia and Lower Saxony were provided. Almost 97 % of all data came from Baden-Württemberg, where samples were taken in two areas with large-scale PFAS soil contamination (districts of Rastatt/Baden-Baden and Mannheim) and almost eighty different crops were examined.

For better estimation of PFAS transfer from soil into different plant species, the analysis of further soil properties was considered useful. Therefore, 438 soil samples were taken from PFAS-polluted areas in the central Baden region as part of the project in order to determine their soil type, pH value and organic carbon content (C_{org}). For the investigated areas, plant sample analyses of different years from the pre-harvest monitoring as well as one soil analysis (eluate and solid analysis) were available. After consolidation, 394 individual plots remained in the evaluation from the 438 samples for which a total of 855 samples had been analyzed for PFASs as part of the pre-harvest monitoring in the period from 2015 to 2020.

No PFASs above the limit of quantification of 2 µg/kg were detected in nine crops (Asian lettuce, Batavia, broccoli, flower sprouts, purslane, beet, celery, sweet corn, onion). The highest measured PFAS sum content in the data set was detected in hemp leaves with more than 1700 µg/kg. In the plants, the uptake of short-chain PFASs predominated with 551 values above the limit of quantification, while only 70 samples also contained long-chain PFASs. In 19 samples from grain maize, winter wheat, lettuce, seed maize and winter barley, only long-chain PFAS were detected, and in most cases PFOA. The number of samples tested varied greatly between individual crops and plant parts, but they still gave indications of crop-specific uptake of PFASs.

The C_{org} content of the investigated plots ranged from 0.63 to 5.73 mg/kg, and the pH value ranged from 4.8 to 7.7. A total of six different soil types were identified by finger test, from which the mean clay content was determined as a numerical value for statistical evaluation (8.6%-30.1%). For the statistical analysis of the influences of soil properties and PFAS contents in the soil on PFAS contents in the harvested material, the two crops with sufficient number of samples (winter wheat grains and grain maize grains) were selected. The applied models show that the quotient sum, across all compounds, in winter wheat and grain maize has a significant influence on the level of PFAS uptake into plant compartments. Similarly, the content of individual PFAS in soil eluate has a significant influence on PFAS uptake into plants in most cases. Uptake into plants is driven both by the PFAS content present in the soil and by their availability, the latter being influenced by soil properties. Consequently, PFAS content in plants is significantly related to the interactions of C_{org} content, pH, and/or clay content and PFAS contents in the soil. Soil properties thus have an important influence on PFAS uptake in plants and must be considered on a site-specific basis.

Greenhaus experiments

Three test soils (a light, sandy-loamy soil, a medium, loamy soil, and a heavy soil, loamy clay or clay) were used in greenhouse experiments, which were spiked with a mixture of PFCA (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA) as well as PFSA (PFBS, PFHxS, and PFOS) (set-up PFAS mix) or 6:2 diPAP (set-up precursor). The experiments were carried out in Kick-Brauckmann vessels made of polyethylene and with an internal volume of approx. 7 L, which were shown to be PFAS-free.

Wheat and soybean as representatives of arable crops and perennial ryegrass as typical grassland growth were used as test plants. Cultivation of all three crops is widespread or strongly increasing in southern Germany and previous studies have suggested a comparatively high PFAS uptake for all of them. Thus, they all represent "risk crops" with regard to the transfer of PFAAs into plants. Therefore, they appeared particularly suitable for trials to develop the basis for a testing and evaluation concept with regard to the soil-crop pathway.

For ryegrass, multiple harvests (cuts) from the same container were possible during the vegetative period. Harvests for the arable crops were made during the vegetative growth phase and at full maturity of the crops. At the time of intermediate harvest, only vegetative plant parts could be sampled. At harvest at full maturity, plants were divided into residual plant, grain/bean, and husk/hull, and plant compartments were analyzed separately. The test containers were watered with PFAS-free water only up to 80% of the usable field capacity to prevent PFAS losses with the irrigation water.

In the PFAS-Mix set-up, a sum concentration of 500 µg/kg was used in the first year of the trial; in the precursor set-up the same concentration of the individual substance (6:2 diPAP) was applied. The two approaches with spring wheat and soybean of the variant PFAS-Mix were dissolved after the first trial year. The approaches with the precursor variant were continued in the second year with the respective other crop in order to simulate a crop rotation. All experimental approaches with ryegrass were continued through both years of the trial. In addition, in the second year of the trial, a trial with wheat was carried out in all three soils, which, in addition to a control, also contained PFAA in four concentration levels (10 µg, 50 µg, 100 µg, 500 µg per kg; sum of eight individual substances). This set-up was chosen to answer the question if PFAS soil concentrations exist at which no significant transfer into the wheat grain is to be expected.

In the **PFAS mix** set-up, a decrease in most substances was observed for most of the approaches in the soil samples studied from the time points before sowing, through the intermediate harvests, to harvesting at full maturity. With increasing alkyl chain length, the decreases become smaller and for the two longest-chain representatives, PFOA and PFOS, no significant changes in soil concentrations over time were any longer evident in the sandy-loam soil.

In spring wheat and soybean, the different PFAS were detected in concentrations in vegetative compartments higher by a factor of 10^1 to 10^3 (max. for PFBS) than in the corresponding reproductive organs (grains and beans). An exception was PFBA in soybeans, which was detected there in higher concentrations than in the residual plant. It is also noticeable that the soybeans were significantly more contaminated than the wheat grains.

The absolute amounts of short-chain PFCAs detected in the plants in wheat and soybean are in similar ranges. However, the amount found in the reproductive organs is significantly higher in soy. This suggests that soy does not necessarily absorb more short-chain PFCAs from soils compared to wheat, but a significantly larger fraction of the absorbed substances is translocated to the reproductive organs. In spring wheat, reduced PFAS uptake with increasing alkyl chain length was evident for PFCA and for PFSA in vegetative plant parts as well as in reproductive organs. In soybean, however, this correlation seems to hold for both compartments only for PFSA. PFCAs showed no correlation between chain length and uptake in the vegetative plant parts of soybean. This is because the translocation of PFCAs from vegetative plant organs into beans again exhibited a chain length dependence and decreased with increasing alkyl chain length. Furthermore, it was found that the amount of PFSA absorbed was consistently higher in soybean than in wheat, again with the majority remaining in the vegetative plant compartments.

Bioaccumulation factors were used to shed more light on the dependence of soil-plant transfer on perfluoroalkyl chain length. Linear regression through the log bioaccumulation factors was performed for the collected data. Here, the chain length dependence of the bioaccumulation factors (expressed by the magnitude of the slope of the linear regression) for PFCA was always lowest in the sandy loam and highest in the clay loam, implying that more short-chain PFAS were taken up in direct comparison to long-chain PFAS. When comparing arable crops, it was noticeable that log bioaccumulation factors decreased more with increasing PFCA chain length for wheat straw (-0.41 to -0.52 per CF_x unit) than those for soybean straw (-0.03 to -0.18 per CF_x unit). Just as the concentrations of all PFCAs were significantly higher in soybeans than in wheat grains, the decrease in log transfer factor with increasing chain length was more pronounced in beans (-0.79 to -1.0 per CF_x) than in grains (-0.56 to -0.74 per CF_x). Thus, while little selection occurs during uptake into the vegetative soybean compartments, selection appears to be strong during translocation into beans compared with wheat.

In some cases, especially short-chain PFAA were detected in higher concentrations in the intermediate harvest than in the straw and the residual plant at full maturity. It can be assumed that increased PFAS uptake occurs during the initial growth phase of the plants. Afterwards until harvest, transpiration and thus the flow of compounds from the soil into the plants is greatly reduced. In addition, the uptaken compounds are distributed over more plant mass at harvest, resulting in a kind of "dilution effect". A shift to other parts of the plant can also take place, such as to the beans in soybeans. This statement does not apply to PFSA, where the concentrations in the vegetative compartments at full maturity were mostly significantly higher than those found at the intermediate harvest, so that a significant "dilution" or a relevant relocation does not seem to take place here.

In the ryegrass trials, PFAS availability was also dependent on soil type and alkyl chain length of PFAA. In addition, by far the highest concentrations of short-chain PFCAs were detected in the first ryegrass cut for all three soils, and these concentrations decreased exponentially as the cuts progressed. The concentrations of the remaining PFAA suggest a continuous but consistent removal by ryegrass from the soils.

In the set-up with **6:2 diPAP**, the precursor compound could only be detected in very low concentrations in the soil already at the end of the first vegetation period. Mainly a conversion to PFPeA took place, followed by PFHxA and PFBA. 6:2 diPAP itself was detected only in comparatively low concentrations in the plants and was below the limit of quantification of 1 µg/kg in most samples. The highest concentrations in all three crops were found for PFPeA, which was already the dominant substance in the soils, followed by PFHxA and PFBA. Although the concentrations of the degradation products of 6:2 diPAP were highest in the Wendelsheim soil, PFAA accumulation in plants was lowest there, indicating poorer plant availability in the clayey loam in contrast to the other soils.

Also in the precursor set-up, only small amounts of PFAA accumulated in the reproductive organs compared to the vegetative compartments. Similarly, in the diPAP approach with soybean, PFBA concentrations in the beans also exceeded those in the residual plant in all three soils. However, higher concentrations of PFAA in the vegetative parts at midharvest compared to full maturity could be detected to a lesser extent than in the PFAS mix set-up. Apparently, the initially limited PFAA depot in the precursor set-up leads to a lower amount of plant-available PFAS during the intensive growth phase of the crops than it was the case with the directly applied compounds in the PFAS-mix set-ups.

PFPeA (followed by PFHxA and PFBA) was also detected in ryegrass at the highest concentrations in all three soils and was identified as the major transformation product of 6:2 diPAP in the soil. The concentrations of PFPeA in the plants decreased continuously with increasing number of cuts in all three soils but less drastically than observed for PFAS mix set-up. This can be explained by the fact that at the beginning of the experiment the available PFAA depot is lower than in the PFAS mix set-up and is only gradually filled by the degradation of the precursor 6:2 diPAP. Consequently, in the first cuts, the maximum absolute amount of substance that could be displaced by the transpiration flow could not be taken up by the plant.

The results of the **set-up with different concentrations** were statistically evaluated using mixed linear models followed by pairwise multiple comparison tests. For this purpose, the PFAS contents of the individual compounds in wheat grain, straw and root were used as dependent variables and the spiked PFAS amount and soil origin as fixed effects. It could be shown that PFAS uptake in plants is dependent on soil properties for the same spiking amount, the same site conditions and the same water supply, which is probably due to the large difference in the clay content of the soils and thus their sorption capacities. Significant differences between the soils were found, especially for short-chain PFAS. In the set-up with different concentrations, the basic statement was again confirmed that the concentrations detected were significantly higher in the straw than in the other above-ground plant parts. The contents of the long-chain PFAS in the roots were higher than those of the short-chain representatives. Similar observations are so far only available for hydroponic studies, where no interaction with soil particles takes place. In previous studies, there was often no discernible trend towards accumulation in plant roots, or an inverse dependence on chain length analogous to aboveground plant parts was observed. In all experimental approaches, the roots showed similar substance patterns as the soils. With the exception of PFOS, the concentrations of the individual PFAAs found in the roots were also for ryegrass significantly lower than in other plant parts and correlated positively with the perfluoroalkyl chain length. It is possible that the root samples could not be sufficiently freed from adhering soil particles prior to analysis. This problem has also been discussed in the scientific literature and the adhesion or incorporation of PFAS-contaminated soil particles to or into the outer cell layer of the roots, especially in soils with a high proportion of fine clay particles, appears to be difficult to resolve in laboratory practice.

With the set-up with different concentrations it was also investigated how the different calculation bases for bioaccumulation factors used in the scientific literature can affect the results. The soil values used were the theoretically spiked PFAS concentration, the concentration actually measured before sowing, or the mean value of the concentration measured before sowing and after harvesting. As expected, the choice of soil value used resulted in significant differences between bioaccumulation factors. In this regard, the bioaccumulation factors calculated using the spiked amount differed significantly from the other approaches, especially the values for PFBA and PFPeA. Since in practice bioaccumulation factors could be used to infer from a detected PFAS contamination of the soils the later expected PFAS concentration in the harvested plants and for the field the true level of contamination is unknown, the use of the measured soil concentration as a basis for calculation is recommended both for the field and for vessel experiments.

Mass balances

For all experimental approaches, the amount of substance found in the plant parts and soils at the end of the vegetation period was mostly significantly lower than the spiked amount. The results suggest that a considerable proportion of the spiked PFASs is initially strongly adsorbed

to soil constituents and cannot be extracted, but can be released again in the course of the experiments and thus also becomes analytically detectable again. Since the decrease in the total PFAS amount was highest in the sandy loam and lowest in the clay loam during the course of the tests, it is assumed that there is initially strong adsorption of the PFAS to the clay and/or C_{org} particles in the soil and that these are therefore not extractable and thus measurable at the beginning of the test. Thus, from a punctual measurement of the PFAS contents in the soil, it is not possible to conclude the PFAS content that is actually plant-available and transferable over time. One explanation for the increased measurability in the course of the experiment is the influence of root exudates, which could contribute to desorption from the soil particles.

It should be noted that neither in the case of wheat nor soybean all available plant parts were analyzed and the non-examined compartments could further close the mass balance. However, the findings for ryegrass, which was analyzed in its entirety, suggest that non-extractable residues are mainly responsible for the gap in the mass balance. Future research projects should therefore focus more on non-extractable residues of PFAS in soils and plant tissues and clarify how and in which compartment they are formed. Closing this knowledge gap can make an important contribution to a better understanding of substance distribution within the plant and translocation mechanisms, and is important for an adequate assessment of any exposure risks. It should be noted that not only plant compartments relevant used for direct human consumption are important, but also compartments that are processed into feed, as feeding contaminated plant parts to livestock is an important pathway for PFAS into the food chain.

Comparison of extraction methods

As a further aspect of the project, in addition to the soil analyses with methanolic extraction, the analysis of aqueous eluates was carried out for selected soil samples. The inclusion of aqueous eluates was intended to illustrate an alternative method and its influence on the calculation of bioaccumulation factors compared to conventional methanolic extraction and to better represent the PFAS fraction directly available to plants.

Regardless of the method used, comparable results were obtained for PFCA < C8 and PFBS. Differences were, however, noticeable for PFAS with longer alkyl chain length, which is due to their limited and decreasing solubility in water. This led to significantly lower concentrations in the aqueous eluates for PFOA and PFOS. For these compounds, transfer factors based on different methods would not be comparable. One advantage of aqueous elution, however, is the lower limits of quantification, which means that transfer factors can still be calculated and reported using aqueous eluates where this is no longer possible with methanolic extraction. A disadvantage of aqueous elution compared to extraction with an organic solvent, however, is the lack of detection of many precursor compounds of PFAA. Also, the 6:2 diPAP concentrations would be greatly underestimated with an aqueous elution. Therefore, it seems advisable to consider both methods as complementary and to choose between the methods according to the research question or to apply both methods in parallel.

Identified research questions

The literature review conducted and the results obtained in the project reveal several knowledge gaps that should be addressed in future research projects.

The unbalanced mass balance was striking in all experimental approaches. Although not all plant compartments were analyzed in all experiments, there is much to suggest that the sum of the PFAS detectable in the soil and in the plants does not correspond to the amount added. Since similar observations were also made in parallel research projects, the extent and localization of

non-extractable residues in particular should be further clarified in future projects. One possibility to approach the problem could be hydroponic studies, which would eliminate the influence of the soil and, if the mass balance is balanced, would give an indication of the formation of non-extractable residues in the soil. Further, it is unclear whether non-extractable residues are truly permanently fixed in the soil or can re-enter the pore water through plant root exudates or microbiological activity. If this is the case, the PFAS repository would be subject to constant changes for leaching of the compounds to groundwater or uptake into plants. If root exudates from different plant species have different effects, this could even affect crop recommendations in polluted areas.

Although the comprehensive greenhouse experiments demonstrated a clear chain length dependence for PFAS uptake for all the crops studied, it also became very clear that accumulation in the individual compartments of a plant differs and that differences exist between different plant species. Investigations on the influence of physiological properties of different crop species on the transfer of PFAS from environmental media into the plant and their translocation into different plant organs are therefore essential for a deeper understanding.

Furthermore, the calculated bioaccumulation factors depend to a considerable extent on their basis of calculation. It is therefore urgently recommended that clients and analytical laboratories agree on whether the soil concentration should in future be determined by means of methanol extraction or aqueous elution. It should be noted that the latest scientific findings indicate that the results of aqueous eluates are strongly influenced by the drying state of the soil samples and that further research is needed in this area.

The precursor compound used was only detected in traces in the plants in the FLUORTRANSFER project. In addition to the known degradation products of the 6:2 diPAP degradation PFPeA, PFHxA and PFBA, the compound PFPrA, which was actually not included in the scope of analysis, was also detected in a plant compartment. During the project period, enormous progress was made in the field of PFAS analysis by various analytical laboratories, which made it possible to analyze ultra-short-chain representatives as well. The detection of PFPrA partly questions much cited literature on the (biological) degradation of diPAP compounds. Further work should therefore investigate whether the terminal end products have been fully described or whether there may be more severe chain length shortening than previously assumed. The half-lives of diPAP compounds described so far are also very heterogeneous and appeared to be significantly shorter than those given in the literature when they were spiked directly in the FLUORTRANSFER project in soil. It is reasonable to assume that the degradation of precursor compounds, and thus plant uptake of terminal end products, is dependent on the type of PFAS contamination. Vessel tests with directly applied compounds seem to overestimate the availability on real contaminated areas, since PFAS can also be present there bound to sewage sludge or paper fibers. To what extent the availability of PFAS depends on the type of contamination in the field or in vessel tests and how this influences PFAS bioaccumulation factors has not yet been sufficiently addressed in scientific studies. The development or extension of simulation models for the transfer of PFASs in the soil-plant pathway, taking into account the degradation of precursors and the formation of non-extractable residues, must therefore be further pursued.

Polybrominated diphenyl ethers

As a further group of pollutants, the behavior of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the soil-plant system was investigated on the basis of literature data. PBDEs have been used for decades as flame retardants in various products and still enter the environment in high

concentrations despite legal restrictions. As they are endocrine disrupting, neuro- and gonadotoxic substances, knowledge about their fate in soil and their uptake in crops for food production is of great importance.

Uptake of PBDEs into plants can occur via air (gas phase or particulate) as well as via soil water and roots. Transport and plant uptake are strongly influenced by the physical and chemical properties of PBDEs (vapor pressure, partition coefficients, etc.), environmental factors (temperature, wind speed, rainfall, temporal rainfall distribution, gas deposition kinetics, particle-bound deposition kinetics), large-scale atmospheric transport processes, plant characteristics (species, lipid content, leaf morphology, bark thickness, sugar content, fiber content), and rhizosphere properties. Due to their lipophilic nature, PBDEs are characterized by enhanced adsorption to lipophilic soil matrices and thus lack of mobility and low uptake via the soil-pore water-root-plant pathway. Consequently, uptake and plant-internal translocation are only expected for low-brominated BDEs (Br_2 – Br_5). Therefore, decreasing PBDE concentrations could be detected from soil through roots, vegetative compartments, and fruits. Corresponding studies showed a dominant uptake of PBDEs by humans via respiration and inhalation of dust with 84%, while only 16% was correlated with dietary intake. The following parameters were identified as relevant for PBDE uptake in crops:

- ▶ A well-developed rhizosphere enhances both microbial PBDE degradation in the soil and their accumulation in plants. Root exudates play an important role in this process.
- ▶ Larger specific surface areas of roots (pathway via pore water) or leaves (atmospheric) promote PBDE uptake in plants.
- ▶ Both atmospheric and root uptake generally increase with increasing lipid content in corresponding plant compartments and derived foods. However, high lipid contents in roots also immobilize PBDEs in roots and thus reduce translocation to other plant parts.
- ▶ High organic matter contents in soil (e.g., by loading with compost, sewage sludge, and biochar) promote PBDE immobilization and accumulation as well as microbial degradation in soil while reducing uptake into plants.
- ▶ With increasing soil moisture, PBDE losses through evaporation decrease on the one hand, and PBDE immobilization increases on the other. Thus, plant uptake decreases with increasing soil moisture.
- ▶ Trace elements and alternative electron acceptors such as nitrate favor microbial PBDE degradation in the soil and indirectly reduce the load in plants.
- ▶ The presence of heavy metals at high concentrations indirectly enhances the uptake of PBDEs by plants by inhibiting microbial degradation in the soil.
- ▶ Mathematical prediction models exist that provide very good prediction of the root concentration factor (RCF) with a minimum of input parameters. In contrast, for transfer factors of other compartments or translocation, insufficient coverage of plant-specific parameters prevents suitable predictions.
- ▶ According to Lipinski's 'Rule of 5', Br_4 - and Br_5 -BDE congeners have the highest RCF, whereas high translocation requires higher polarity. For isomers, even small differences in lipophilicity significantly affect these values.

1 Einleitung

Zweck des Gesetzes zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten (Bundes-Bodenschutzgesetz - BBodSchG) ist es, nachhaltig die Funktionen des Bodens zu sichern oder wiederherzustellen. Schädliche Bodenveränderungen sind abzuwehren, der Boden und Altlasten sowie hierdurch verursachte Gewässerverunreinigungen zu sanieren und Vorsorge gegen nachteilige Einwirkungen auf den Boden zu treffen. Die Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) gilt in diesem Zusammenhang u. a. für die Untersuchung und Bewertung von Verdachtsflächen, altlastverdächtigen Flächen, schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten sowie für die Anforderungen an die Probenahme, Analytik und Qualitätssicherung. Die hohe Relevanz von per- und polyfluorierter Alkylsubstanzen (PFAS) ist nicht zuletzt aufgrund des Bekanntwerdens von Belastungsschwerpunkten wie im Bereich Rastatt/Baden-Baden unstrittig. Während der im Zuge der Charakterisierung konkreter Schadensfälle durchgeführten Untersuchungen konnte der Transfer verschiedener Vertreter dieser Stoffgruppe vom Boden in Pflanzen und eine Belastung landwirtschaftlicher Produkte bereits klar belegt werden. Allerdings liegen bislang keine bundeseinheitlichen Bewertungsmaßstäbe für die Ableitung von Prüf- und Maßnahmenwerten des Wirkungspfades Boden-Nutzpflanze gemäß BBodSchG und BBodSchV vor. Aus Gründen des vorbeugenden Verbraucherschutzes ist die Entwicklung eines entsprechenden Test- und Bewertungskonzepts daher als unabdingbar einzustufen.

In vorangegangenen Studien wurden sowohl auf Ebene der Pflanzenart als auch auf der des Pflanzenkompartimentes (Blatt vs. Korn) starke individuelle Belastungsunterschiede bei verschiedenen Pflanzen festgestellt (Sacher et al. 2019). Darüber hinaus wurden auch Vorläufer von Perfluoralkylsäuren (PFAA) in Pflanzenmaterial von belasteten Standorten nachgewiesen. Die Akkumulation von z.B. *N*-Ethyl-Perfluorctansulfonamidessigsäure (EtFOSAA) in Pflanzen und dessen Abbau in Boden-Pflanze-Mikrokosmen wurde kürzlich auch von Wen et al. (2018) gezeigt. Die bereits beobachteten Belastungsunterschiede sowie die Annahme, dass sowohl die Standzeit der Pflanze als auch klimatische Bedingungen und das Bewässerungsregime einen Einfluss auf die aufgenommene PFAS-Menge haben, verdeutlichen die Notwendigkeit der Entwicklung von repräsentativen Test- und Bewertungskonzepten.

Das Ziel des Projekts FLUORTRANSFER ist es, eine Grundlage für die Bewertung zur Ableitung von Prüf- oder Maßnahmenwerten im Pfad Boden-Pflanze nach Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) für PFAS für das Umweltbundesamt zu erarbeiten.

Dies geschieht durch eine Zusammenstellung der vorhandenen Literatur und deren fachlicher Auswertung hinsichtlich des Vorkommens von PFAS und ihres Wirkungspfades Boden-Nutzpflanze. Im Mittelpunkt des Vorhabens steht die Erarbeitung eines Test- und Bewertungskonzepts für PFAS im Hinblick auf den Wirkungspfad Boden-Pflanze. Hierzu werden umfangreiche Gefäß- und Feldversuche mit verschiedenen Testböden und Nutzpflanzen durchgeführt. Die generierten Proben werden mit modernen und innovativen Methoden analysiert. Dabei werden stoffspezifische Analysen mit summarischen Parametern ergänzt.

2 Zusammenstellung und Auswertung vorliegender Erkenntnisse zu PFAS in Böden

2.1 Literaturstudie

Die vorhandenen wissenschaftlichen Artikel in internationalen Fachzeitschriften zum PFAS Transfer Boden-Pflanze wurden bis einschließlich April 2020 umfassend gesichtet. Die hier präsentierten Ergebnisse wurden weitergehend in einem wissenschaftlichen Übersichtsartikel zusammengefasst und können bei Lesmeister et al. (2021) nachgelesen werden.

Die Anzahl hinsichtlich Transferfaktoren verwertbarer Artikel erschien mit 24 vergleichsweise übersichtlich. Die Recherche wurde zusätzlich durch eine im Jahr 2018 an der Universität Gießen im Rahmen einer Bachelorarbeit durchgeführte Literaturstudie gestützt. Trotz der geringen Anzahl verwertbarer Publikationen konnten daraus über 4500 Transferfaktoren entnommen bzw. mit den recherchierten Analysedaten errechnet werden. Aus diesen Daten konnten wiederum ca. 2600 Wertepaare identifiziert werden, bei denen die Berechnung von Transferfaktoren quantitative Aussagen ermöglicht (Konzentrationen beider Wertepaare oberhalb ihrer Bestimmungsgrenze). Neben klassischen Studien zum Transfer von PFAS aus Böden in Pflanzen wurden bei der Recherche auch einige Studien identifiziert, die den Transfer in hydroponischen Systemen untersucht haben. Für diese wurden keine Transferfaktoren errechnet, da sich nach der ersten Sichtung abzeichnete, dass der Stofftransfer bei Hydrokulturen nicht mit einem Transfer aus Böden in Nutzpflanzen vergleichbar ist. Dies liegt zum einen daran, dass Transferfaktoren aus hydroponischen Kulturen in einer anderen Größenordnung liegen als Transferfaktoren aus Bodenkulturen (Gredelj et al. 2020a). Gründe dafür sind, dass sich Pflanzenwurzeln in wässriger Lösung anders entwickeln als im Boden und die fehlenden Wechselwirkungen zwischen PFAS und Boden. Darüber hinaus handelt es sich bei vielen Studien in hydroponischer Lösung um Kinetikstudien, bei denen die Pflanzen nur für sehr kurze Zeiträume (Stunden bis wenige Tage) kontaminierten Medien ausgesetzt sind (z. B. Wen et al. 2013; Zhao et al. 2013; Krippner et al. 2014; Zhang et al. 2019; Lin et al. 2020). Somit decken diese Studien nur einen Bruchteil der Wachstumsphase der Pflanzen ab, im Gegensatz zu typischen Transferstudien im Boden, die in der Regel die PFAS-Aufnahme während der gesamten Wachstumsphase bis zur Ernte untersuchen. Dennoch fanden teilweise auch diese Untersuchungen Eingang in die Literaturstudie, da u. U. wichtige grundsätzliche Aussagen über den Transport, die Verteilung und den Abbau von PFAS in Pflanzen, wie beispielsweise ein pH-abhängiger Transfer, daraus abgeleitet werden können.

Das Chorddiagramm in Abbildung 1 fasst die untersuchten Boden-Pflanzen-Transferstudien zusammen, aus denen Transferfaktoren abgeleitet werden konnten. Es zeigt, welche Bereiche bereits gut erforscht sind und welche Forschungslücken zum Abschluss der Studie bestanden. Es ist zu beachten, dass die Abbildung keine Transferfaktoren aus Hydrokulturen und auch keine Transferfaktoren miteinschließt, für die keine nachvollziehbaren Pflanzen/Boden-Wertepaare angegeben wurden. Beispielsweise geben Li et al. (2019b) Transferfaktoren für Trauben, Wassermelone, Honigmelone, und Birne, sowie unter "Blattgemüse" und "Melonen und Nachtschattengewächse" zusammengefasste Werte an, allerdings ohne nachvollziehbare Boden/Pflanzen-Paare. Des Weiteren gibt es Angaben zu PFAS-Konzentrationen in Böden und Pflanzen in Eun et al. (2020), aber keine nachvollziehbaren Wertepaare, um Transferfaktoren daraus abzuleiten.

Die Abschnitte des Kreisumfangs repräsentieren die Spalten (Pflanzengattungen) und Zeilen (PFAS) der zugrundeliegenden Tabelle, welche die Anzahl der aus der Literatur extrahierten Transferfaktoren für jede Paarung enthält. Die Anzahl der Transferfaktoren für jedes Paar wird durch ein Band angezeigt, dessen Dicke proportional zu seinem relativen Wert im Vergleich zur Gesamtzahl der Transferfaktoren ist. Daher ergibt die Summe aller Bänder, die mit einem Kreisabschnitt verbunden sind, die Summe aller für diesen Abschnitt gefundenen Transferfaktoren. Das kleinste Quartil der Werte wurde hervorgehoben, um Forschungslücken besser erkennen zu können. Der Anteil jedes Kreisabschnitts am Gesamtumfang ist ebenfalls proportional zu seinem relativen Beitrag zur Gesamtzahl der Transferfaktoren. Auf diese Weise ist leicht zu erkennen, dass die meisten Transferfaktoren (1197) für Weizen (*Triticum* spp.) bestimmt wurden und der größte Anteil davon (118) von PFOA stammte. PFOA wiederum war die Verbindung, für die die meisten Transferfaktoren (491) gefunden wurden. Um schnell zu erfassen, welche Bereiche am meisten untersucht wurden, sind die Kreisabschnitte nach der Anzahl ihrer Studien geordnet (in Klammern hinter den Namen), beginnend mit der größten Zahl und weiter im Uhrzeigersinn mit der nächst kleineren. Dies spiegelt meist auch die Reihenfolge der Anzahl der Transferfaktoren pro Abschnitt wider und wurde zunächst auf der Ebene der zusammenfassenden Gruppen (d. h. Pflanzenfamilien und Stoffklassen) und dann für jeden Abschnitt innerhalb einer Gruppe vorgenommen.

So zeigt die Abbildung, dass unter den Nutzpflanzen die meisten Boden-Pflanzen-Transferfaktoren für Süßgräser (Poaceae) und die wenigsten für Rosengewächse (Rosaceae) abgeleitet werden konnten. Bei den PFAS wurden die meisten Daten für PFCA gefunden, mit der Maximalanzahl bei PFOA (22 Studien, 491 Transferfaktoren), gefolgt von PFSA mit der Maximalanzahl bei PFOS (20 Studien, 470 Transferfaktoren). Für Vorläuferverbindungen von PFAA (Präkursoren) lagen nur wenige Studien vor. Diese untersuchten Perfluoralkansulfonamide (FASA), wie *N*-Ethylperfluorctansulfonamid (EtFOSA) und Perfluorctansulfonamid (FOSA), Perfluoralkansulfonamidessigsäuren (FASAA), z. B. *N*-Ethylperfluorctansulfonamidessigsäure (EtFOSAA), Polyfluoralkylphosphorsäureester (PAP), Perfluoralkylphosphinsäuren (PFPiA), Perfluorethersulfonsäuren (PFESA), und Fluortelomerverbindungen, einschließlich Fluortelomersulfonsäuren (FTSA), Fluortelomercarbonsäuren (FTCA), Fluortelomeralkohole (FTOH) und Fluortelomeracrylate (FTAC).

Die große Anzahl von Studien und Transferfaktoren für Süßgräser spiegelt deren wichtige Rolle in der menschlichen Ernährung wider, sowohl für den direkten Verzehr als auch als Futtermittel für die Viehzucht. Im Jahr 2018 belief sich allein die Produktion von Weizen (*Triticum* spp.), Mais (*Zea mays*) und Reis (*Oryza* spp.) auf 3,8 Milliarden Tonnen, was mehr als 40 % der weltweiten Pflanzenproduktion entsprach (FAO [Hrsg.] 2020). Die einzelnen globalen Produktionsvolumina dieser drei Kulturen wurden nur von dem von Zuckerrohr übertroffen, auf das im selben Jahr 21 % der globalen pflanzlichen Produktion mit 1,9 Milliarden Tonnen entfielen. Daher wäre die Untersuchung von Transferfaktoren für PFAS in Zuckerrohr angebracht. Nach bestem Wissen der Autorinnen und Autoren gab es jedoch bis zum Abschluss des Vorhabens noch keine Studien zu diesem Thema. Ein weiteres auffälliges Merkmal war die Verteilung der Studien zu Vorläufersubstanzen von PFAA innerhalb der Familie der Poaceae. So wurden Fluortelomer-Verbindungen in den drei wichtigsten Kulturpflanzen, Weizen, Mais und Reis, nicht untersucht. FTCA und FTSA wurden in Süßgräsern in Ackerkultur nicht untersucht. Es konnten nur Boden-Pflanzen-Transferfaktoren für FTOH in Rohrschwingel (*Festuca arundinacea*) und Wiesen-Rispengras (*Poa pratensis*) abgeleitet werden. Beide werden als Futtermittel verwendet und nicht vom Menschen direkt verzehrt. Die Wissenslücke über

(*Cichorium intybus*), Tomate (*Solanum lycopersicum*), Kartoffel (*Solanum tuberosum*), Paprika (*Capsicum annuum* L.) und für Amarantgewächse (Amaranthaceae) wie Chinesischer Schnittlauch (*Allium tuberosum*), Frühlingszwiebeln (*Allium fistulosum*) und Spinat (*Spinacia oleracea*). Andererseits gab es einen relativ hohen Anteil an Transferfaktoren für Präkursoren von PFAAs für Hülsenfrüchtler (Fabaceae) und für Kürbisgewächse (Cucurbitaceae).

Der Stoffumfang in Abbildung 1 zeigt auch, dass nur für 45 PFAS für Boden-Pflanze-Paare Transferfaktoren in landwirtschaftlichen Nutzpflanzen existierten, die folglich nur einen sehr kleinen Teil der mehr als 4700 PFAS auf der Liste der Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung abdeckten (OECD, 2018). Neben den wenigen Studien, die Präkursoren miteinschlossen, wurden einige Stoffkategorien bis zu diesem Zeitpunkt überhaupt nicht betrachtet. Dazu gehörten zum Beispiel per- und polyfluorierte Ethercarbonsäuren (PFECA) wie GenX oder Perfluor-4,8-dioxa-3-nonansäure (DONA), Perfluoralkansulfonamidethanole (FASE), Phosphatester auf Basis von Perfluorctansulfonamidethanol (SAMPA) und Perfluoralkylphosphonsäuren (PFPA). PFPA sind stabile Endprodukte von PFPA, die eine gewisse Anreicherung derselben in der Umwelt vermuten lassen (Wang et al. 2016c). Bis dahin wurden sie nur in einer Pflanzenaufnahmestudie mit Weizen in Hydrokultur betrachtet (Zhou et al. 2019). Darüber hinaus fehlten Untersuchungen zum Transfer ultrakurzkettiger PFAA ($\leq C_3$) vom Boden in Nutzpflanzen völlig. Zwar gab es auch für Trifluoressigsäure (TFAA) und Perfluorpropansäure (PFPrA) erste Transferfaktoren in hydroponischen Kulturen (Zhao et al. 2019; Zhang et al. 2019), trotz ihres Vorkommens in der Umwelt (Björnsdotter et al. 2019; Schulze et al. 2019) gab es jedoch weder für Nutzpflanzen in Ackerkulturen noch Hydrokulturen Informationen über die Aufnahme ultrakurzkettiger Perfluoralkylsulfonsäuren (PFSA) wie Trifluormethansulfonsäure (TFMS), Perfluorethylsulfonsäure (PFETs) und Perfluorpropylsulfonsäure (PFPrS).

2.1.1 Grundsätzliches Umweltverhalten von PFAS im Boden/Pflanze-Mikrokosmos

Gemäß Buck et al. (2011) umfassen PFAS aliphatische Verbindungen, die mindestens einen Perfluoralkylrest C_nF_{2n+1} enthalten, welcher wasser- und fettabweisend wirkt. Zudem enthalten viele PFAS polare nicht-fluorierte funktionelle Gruppen mit hydrophilen Eigenschaften. Des Weiteren sind die Kopfgruppen der Endprodukte von persistenten PFAA (Buck et al. 2011; Lee und Mabury 2014) aufgrund niedriger pK_s -Werte (z.B. Carboxylate, Sulfonate, Phosphonate) in der Umwelt vorwiegend negativ geladen. Daher besitzen viele PFAS, insbesondere langkettige PFAA, amphiphile Eigenschaften (Stahl et al. 2007).

Der anionische Charakter von PFAA sorgt für einen niedrigen Dampfdruck, was eine unmittelbare Verbreitung über die Gasphase unwahrscheinlich macht (Lechner und Knapp 2011). Ein weiträumiger atmosphärischer Transport von flüchtigen Vorläufersubstanzen wie Fluortelomeralkoholen (FTOHs) und Perfluoralkylsulfonamiden (Buck et al. 2011 und Referenzen darin) sowie die Verteilung über Aerosole (Liu et al. 2019; Liu et al. 2017; Lee und Mabury 2014) sind jedoch möglich. Diese Verbreitungswege sind wahrscheinlich der Grund für eine globale Hintergrundbelastung mit PFAS in sämtlichen Umweltkompartimenten (Ghisi et al. 2019; Lee und Mabury 2014) und verantwortlich für Kontaminationen im Spurenbereich selbst an Standorten ohne naheliegende direkte Emissionsquellen (Eun et al. 2020).

Nahegelegene Kontaminationsquellen, wie z. B. ein Fluorchemikalienpark, können die Möglichkeit der PFAS-Aufnahme in Pflanzen über die Luft oder die Ablagerung von Partikeln auf oberirdischen Pflanzenteilen erhöhen (Liu et al. 2019; Liu et al. 2017). Allerdings ist die Aufnahme durch Wurzeln aus dem Boden oder Porenwasser vermutlich in den meisten Fällen

der wichtigste Aufnahmepfad für die Mehrzahl an PFAS (Lechner und Knapp 2011; Zhao et al. 2014b).

Grundsätzlich müssen gelöste Verbindungen für die eigentliche Aufnahme in Pflanzenzellen Zellmembranen der Protoplasten überwinden (Briskin 1994). Die Überwindung der Doppellipidschicht durch direkte Diffusion ist für kleine ungeladene und apolare Substanzen einfacher (Briskin 1994; Davson und Danielli 1943; Raven et al. 2006). Für Ionen und Moleküle mit polaren Gruppen stellen Membranen eine wichtige natürliche Barriere dar. Die Transmembranbewegung dieser Substanzen erfordert notwendigerweise Proteine, die als Transportsysteme fungieren (Briskin 1994). Für Phospholipide als Vertreter amphiphiler Substanzen zeigten Kornberg und McConnell (1971) einen direkten transversalen Transport durch Membranen über einen "Flip-Flop"-Mechanismus. Jener verläuft über eine Umorientierung der polaren Kopfgruppe von der äußeren zur inneren Lipid-Wasser-Grenzfläche. Dieser Prozess wurde auch von Glatz et al. (2010) für langkettige Fettsäuren in tierischen Zellen angenommen. Neben der passiven Diffusion über die Membran durch Phospholipidvesikel vermuteten die Autoren der Studie jedoch auch einen carriervermittelten Transport der Verbindungen. Wen et al. (2013) schlugen ebenfalls einen carriervermittelten Prozess für die Aufnahme von PFOA und PFOS in Mais vor. Diese Annahme passt gut zu der Aussage, dass der Transmembrantransport von amphiphilen Verbindungen hauptsächlich aktiv (Flipasen, Floppasen) oder passiv (Scrambling) über Carrierproteine erfolgt (Hankins et al. 2015). Darüber hinaus stellten Zhang et al. (2019) fest, dass ein energieabhängiger aktiver Transport über Carrierproteine der Hauptmechanismus für die PFAA-Aufnahme im Allgemeinen ist, aber eine signifikante Menge an ultrakurzkettigen PFAAs (C2, C3) auch über Aquaporine und Anionenkanäle stattfindet.

Für neutrale hydrophobe Verbindungen ist ein Transport über pflanzliche Leitbündel aufgrund ihrer geringen Wasserlöslichkeit sehr unwahrscheinlich (Fismes et al. 2002; Murano et al. 2010). Felizeter et al. (2012) wiesen darauf hin, dass die negative Ladung von PFAA durch die starke elektronenziehende Wirkung der Fluoratome delokalisiert werden könnte (Jing et al. 2009). Dies könnte zu einem ähnlichen Verhalten wie bei neutralen Verbindungen führen. Allerdings sind besonders kurzkettige PFAA aufgrund der polaren Kopfgruppe hydrophiler. Auch länger-kettige PFAA mit tensidischen Eigenschaften sind bis zu einem gewissen Grad noch wasserlöslich und könnten daher in der wässrigen Phase von pflanzlicher Faszikeln transportiert werden. Tatsächlich ist ihre Wasserlöslichkeit der entscheidende Faktor, weshalb die Aufnahme durch die Wurzeln den wichtigsten Eintrittspfad für PFAS in Pflanzen darstellt.

2.1.2 Abhängigkeit des Transfers von der Hydrophobizität und der PFAS-Kettenlänge

2.1.2.1 Kettenlängenabhängigkeit ohne Einfluss von Bodenpartikeln

Hydroponische Studien ermöglichen die Untersuchung der Interaktion von PFAS und Pflanzen ohne zusätzliche Freiheitsgrade bezüglich des Verhaltens von PFAS im Boden. Indem eine isolierte Betrachtung der PFAS-Interaktion mit den Pflanzen unter Ausschluss von Wechselwirkungen mit Bestandteilen des Bodens ermöglicht wird, kann die Untersuchung substanzspezifischer Wechselwirkungen mit Pflanzenorganen erleichtert werden. Gleichzeitig führt der Ausschluss des Faktors "Boden" nicht zu realistischen Ergebnissen, die auf die Verhältnisse unter Praxisbedingungen im Freiland übertragen werden könnten. Die Sorption an Bodenpartikel führt nicht nur zu einer abnehmenden Bioverfügbarkeit der PFAS für die Pflanzen, sondern im Boden entwickeln Pflanzen auch feinere Wurzelstrukturen als in

Hydrokulturlösung, was die Aufnahmekapazität beeinflussen kann. Transferfaktoren aus Ackerkulturen und Hydrokulturen sind daher nur bedingt vergleichbar (Gredelj et al. 2020a).

In mehreren Studien wurde, ähnlich wie bei neutralen Verbindungen (Briggs et al. 1982), von einem stetigen Anstieg der Wurzelkonzentrationsfaktoren (einschließlich der Transpirationsstrom-Konzentrationsfaktoren für die Wurzeln) mit zunehmender PFAA-Kettenlänge (drei und mehr fluorierte Kohlenstoffe), d. h. mit zunehmender Hydrophobizität, berichtet (Felizeter et al. 2014; Zhao et al. 2018a; Zhang et al. 2019). Die Autorinnen und Autoren erklärten dies mit zunehmender Sorption an pflanzlichem Gewebe aufgrund der mit der Alkylkettenlänge höher werdenden Hydrophobizität. Es wurde jedoch auch über Minima der Wurzel Aufnahme bei Perfluorhexansäure (PFHxA) oder Perfluorheptansäure (PFHpA) berichtet (Felizeter et al. 2012; Krippner et al. 2014). Außerdem zeigten Zhang et al. (2019) eine deutlich höhere Aufnahme von Trifluoressigsäure (TFAA) und Perfluorpropansäure (PFPrA). Folglich ergab die Darstellung der Kettenlängenabhängigkeit von Transferfaktoren in diesen Studien einen eher u-förmigen Verlauf statt einen linearen Verlauf. Felizeter et al. (2014) nahmen daraufhin an, dass nur kurzkettinge PFAA ($\leq C5$) überwiegend von den Pflanzenwurzeln aufgenommen wurden. Die Aufnahme von PFAA mit längerer Kettenlänge wäre zunehmend durch die Molekülgröße gehemmt. Somit wäre die Adsorption an der Wurzeloberfläche der dominierende Mechanismus für längerkettinge PFAS. Folglich würde die starke Adsorption an den Wurzeln mit zunehmender Kettenlänge zu höheren Wurzelkonzentrationsfaktoren führen.

Im Gegensatz zu den Transferfaktoren für die Wurzeln waren jene für die vegetativen Pflanzenteile bei kleineren hydrophileren PFAA mit kürzerer Kettenlänge im Allgemeinen höher (Felizeter et al. 2012, 2014; García-Valcárcel et al. 2014; Krippner et al. 2014; Zhao et al. 2018a; Zhang et al. 2019). Dies untermauert die Hypothese von Felizeter et al. (2012), dass PFAA aufgrund der mit zunehmender Kettenlänge gehemmten Membranpassage eine geringere Absorption in Gefäßbündel erfahren. Nur eine Aufnahme in den Symplast erlaubt eine Translokation von den Wurzeln in vegetative Pflanzenkompartimente. Daher könnte eine geringere Absorption die geringere Translokation von langkettigen PFAA in den Spross erklären.

2.1.2.2 Kettenlängenabhängigkeit bei Wachstum im Boden

Studien zur Aufnahme von PFAS aus Böden sind realistischer als hydroponische Studien, da PFAS im Porenwasser gelöst werden müssen, um für Pflanzen verfügbar zu sein. Ihre Wasserlöslichkeit und Sorptionstendenz gegenüber Bodenpartikeln ($\log K_d$ oder $\log K_{oc}$ -Werte) bestimmen die Verteilung der Stoffe zwischen Porenwasser und Boden und in der Folge deren Mobilität in der Bodenmatrix sowie ihre Verfügbarkeit an den Pflanzenwurzeln (Zhao et al. 2014b). Aufgrund von Wechselwirkungen mit Bodenpartikeln ist die direkte Verfügbarkeit von PFAS an den Wurzeln bei Versuchen mit Böden im Vergleich zu Versuchen mit hydroponischer Lösung stark behindert. Im Boden erzeugt die Transpiration der Pflanzen einen Konzentrationsgradienten, der einen erhöhten Transport von hydrophileren Verbindungen im Porenwasser hin zu den Pflanzenwurzeln bewirkt. Hydrophobere Verbindungen erfahren im Vergleich dazu eine erhöhte Retardierung in der Bodenmatrix (Krippner et al. 2014; Gellrich et al. 2012; Higgins und Luthy 2006). Der selektive Transport im Boden gepaart mit der selektiven Passage durch die Wurzelepidermis könnte die in mehreren Studien festgestellte abnehmende Tendenz der Wurzelkonzentrationsfaktoren mit zunehmender PFAA-Kettenlänge erklären (Gredelj et al. 2020b; Bizkarguenaga et al. 2016b; Blaine et al. 2014b; Zhao et al. 2014b).

Allerdings gibt es auch Studien, die eine generell geringe oder gar keine Kettenlängenabhängigkeit in den Wurzeln feststellten (Navarro et al. 2017; Blaine et al. 2014b;

Wen et al. 2014). Eine Erklärung dafür könnten unterschiedliche Interaktionen von PFAS mit verschiedenen Pflanzenarten aufgrund unterschiedlicher Wurzelstrukturen sein (Blaine et al. 2014a). Darüber hinaus gehen Gredelj et al. (2020b), ähnlich wie Felizeter et al. (2012), davon aus, dass länger-kettige PFAS nur extern an der Wurzeloberfläche adsorbieren und bei der sorgfältigen Reinigung zur Probenaufbereitung abgewaschen werden. Im Gegensatz dazu sind die kurz-kettigen PFAS tatsächlich im Wurzelinneren vorhanden und können daher nicht abgewaschen werden. Ein weniger effektives oder unzureichendes Reinigungsverfahren könnte deshalb auch die fehlende Kettenlängenabhängigkeit in früheren Studien erklären.

Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Darstellung von Porenwasser-Pflanze-Transferfaktoren im Gegensatz zu Boden-Pflanze-Transferfaktoren. Im ersten Fall ähneln die Ergebnisse sehr stark denen aus hydroponischen Studien, da die Transferfaktoren mit zunehmender Kettenlänge zunahm (Yoo et al. 2011) oder eine u-förmige Kettenlängenabhängigkeit zeigten (Blaine et al. 2014a). Für eine Erklärung verweisen Blaine et al. (2014a) auf Guelfo und Higgins (2013). Ihnen zufolge kann die Sorption von Perfluorbutansäure (PFBA) und Perfluorpentansäure (PFPeA) an organisches Material deutlich stärker sein, als es der für die PFAA mit längeren Kettenlängen (> C5) beobachtete lineare Trend abnehmender Sorption mit abnehmender Kettenlänge erwarten ließe. Guelfo und Higgins (2013) vermuteten entweder, dass die Aufnahme der kurz-kettigen PFAA verstärkt über einen anderen Mechanismus stattfindet, wie z.B. Ionenaustausch, oder, dass diese eine Untergruppe von Sorptionsstellen besetzen könnten, die aufgrund sterischer Effekte nur für kleinere Moleküle zur Verfügung stehen.

Allerdings sollte angemerkt werden, dass diese Porenwasser-Boden-Transferfaktoren nicht unabhängig von der Bodenkonzentration bestimmt wurden. Ein Vergleich zwischen Transferfaktoren auf der Grundlage von Bodenkonzentrationen, die mit methanolischer Extraktion bestimmt wurden, und auf der Grundlage tatsächlicher wässriger Eluate könnte ein nützlicher Schritt zur Erklärung der tatsächlichen Konzentrationen bestimmter PFAA sein, die den Pflanzen aus dem Boden zur Verfügung stehen. Bisher wurden die Porenwasserkonzentrationen in einem Fall mit dem Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten K_d und dem organischen Kohlenstoffgehalt f_{oc} abgeschätzt (Blaine et al. 2014a), und im anderen Fall mit dem Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{ow} (Yoo et al. 2011). Aufgrund des Tensidcharakters von PFAA kann ihr K_{ow} nicht experimentell ermittelt werden. Daher ist er kein guter Modellparameter zur Bestimmung von Verteilungen von PFAA in der Umwelt.

Dennoch korrelierten modellierte $\log K_{ow}$ -Werte in einigen Fällen gut mit der PFAA-Kettenlänge bzw. der Hydrophobizität anderer PFAS (Lan et al. 2018; Navarro et al. 2017; Zhou et al. 2020). Weitere passende Parameter sind $\log K_d$ und der logarithmierte organische Kohlenstoff-Wasser-Verteilungskoeffizient ($\log K_{oc}$). Auch für diese zeigten einige Studien gute Korrelationen mit dem PFAS-Transfer im Boden-Pflanze-Mikrokosmos (Gredelj et al. 2020b; McLachlan et al. 2019; Zhao et al. 2014b).

Hinsichtlich der Translokation von PFAA in vegetative Pflanzenteile zeigten Studien stetig abnehmende Transferfaktoren mit zunehmender PFAA-Kettenlänge, unabhängig vom Verhalten in den Wurzeln (Wen et al. 2014; Navarro et al. 2017; Zhao et al. 2014b). Sie zeigten also den gleichen Trend wie in hydroponischen Studien. Die Autorinnen und Autoren vermuteten, dass die exponentielle Abnahme der Translokation mit zunehmender Länge der Alkylkette auf die niedrigere Membrandurchlässigkeit größerer Moleküle zurückzuführen ist. Einige Ergebnisse bezüglich der Translokation können jedoch bisher nicht erklärt werden. Zum Beispiel fanden Zhao et al. (2014b) die höchste Translokation von den Wurzeln zum Weizenspross für PFHxA (0,60 bis 1,9) und nicht für die kürzeste der untersuchten PFCA, PFPeA (0,39 bis 0,58).

Auf Böden im Freiland kann einer besseren Mobilität der Verbindungen im Boden, die zu einem erhöhten Transport zu den Pflanzenwurzeln entlang des Transpirationsstroms führt, eine verstärkte Auswaschung in tiefere Bodenschichten aufgrund der besseren Mobilität entgegenwirken. Batch-Sorptionsversuche mit verschiedenen Böden lassen eine bessere Sorption und damit eine geringere Mobilität im Boden aufgrund zunehmender hydrophober Wechselwirkungen mit zunehmender Alkylkettenlänge für PFAA > C5 vermuten (Guelfo und Higgins 2013). Aber auch PFBA zeigte in dieser Studie eine zu PFOA vergleichbare Sorption im Boden ($\log K_{oc} = 1,88$). Gellrich et al. (2012) zeigten, dass PFBA und PFPeA gut an Bodensäulen adsorbieren, aber schließlich in Gegenwart von längerkettigen PFAA von diesen verdrängt und ausgewaschen werden. Folglich wird das verfügbare PFAS-Depot in der Rhizosphäre eine dauerhafte Veränderung hin zu einem höheren Anteil an längerkettigen PFAA erfahren (McLachlan et al. 2019; Washington et al. 2010). In Studien an realen kontaminierten Standorten werden in Pflanzen jedoch manchmal immer noch höhere Konzentrationen von PFAA mit kürzeren Alkylkettenlängen beobachtet, als für längerkettige PFAA (Yoo et al. 2011; Liu et al. 2017; Liu et al. 2019). Dies deutet auf eine kontinuierliche Verfügbarkeit dieser Verbindungen in der Rhizosphäre hin. Sie könnten aus dem direkten Lufttransport und der Deposition von Präkursoren dieser Verbindungen stammen. Sie könnten aber auch aus dem kontinuierlichen Abbau weitgehend immobilisierter Präkursoren für PFAA stammen. Diese können aus bodenkontaminierenden Materialien stammen, wie als Dünger verwendeter industrieller und kommunaler Klärschlamm, Deponiesickerwasser oder dem Abfluss von mit Feuerlöschschäumen behandelten Flächen (Ghisi et al. 2019). Durch den Abbau von Präkursoren werden im Oberboden solcher Standorte permanent bioverfügbare Abbauprodukte einschließlich kurzkettiger PFAA nachgeliefert. Dadurch erschwert sich auch die Ableitung von Transferfaktoren aus der Bodenkonzentration.

In Gewächshausstudien wie auch in Feldstudien steigen die Transferfaktoren mit abnehmender PFAA-Kettenlänge (Yoo et al. 2011; Liu et al. 2017; Liu et al. 2019). Infolgedessen scheinen kettenlängenabhängige Boden-Pflanze-Transferfaktoren sowohl für Gewächshausstudien in Töpfen als auch für Studien im Freiland gültig zu sein (Referenzen sind in Tabelle 1 aufgeführt).

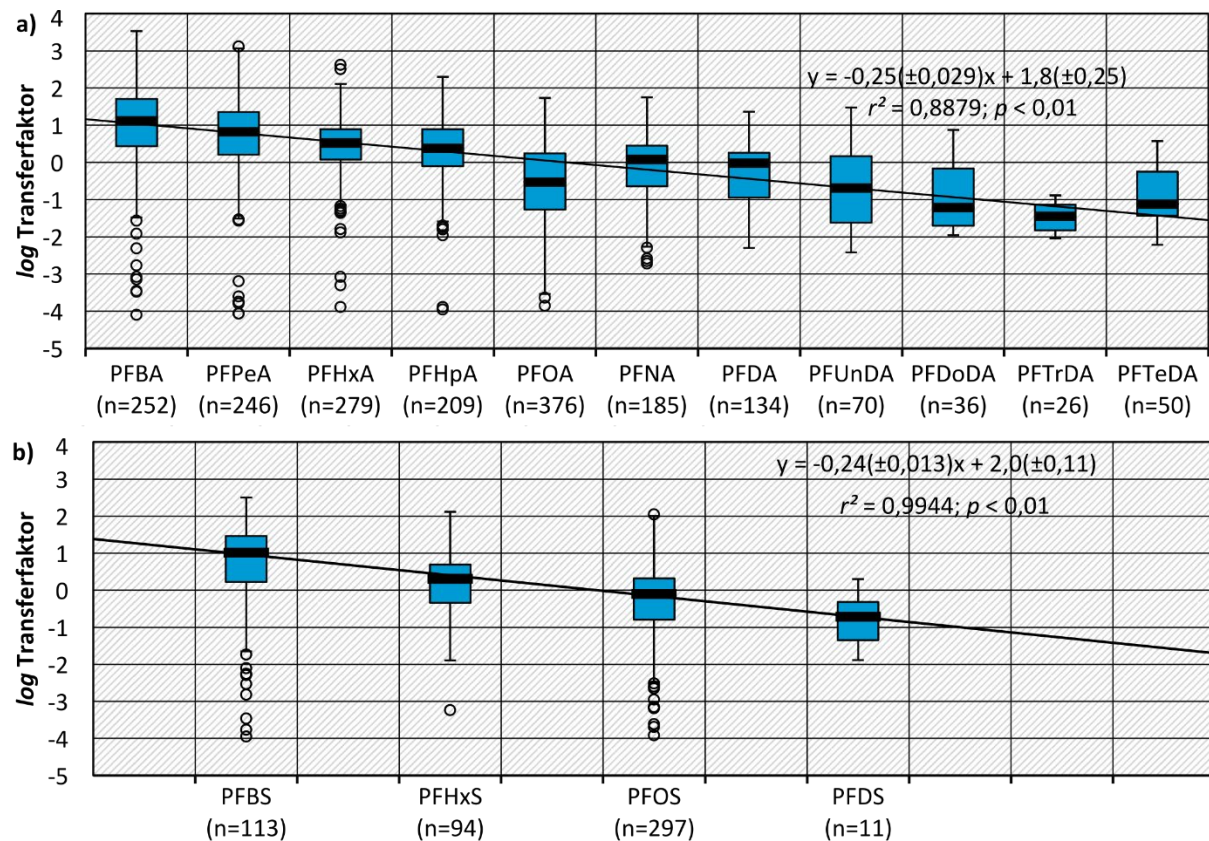
2.1.2.3 PFAA $\geq$ C4

Insgesamt sind die Versuchsbedingungen in den betrachteten Studien für Abbildung 2 recht heterogen in Bezug auf die untersuchten Pflanzenarten und Kompartimente, Böden, PFAS, etc. Dies führt zu einer inhomogenen Datenbasis für die betrachteten Verbindungen (z. B. PFOA: 376 Werte aus 20 Studien von 28 verschiedenen Pflanzenarten; PFTrDA: 26 Werte aus 3 Studien von 4 Pflanzenarten). Darüber hinaus ist zu erwarten, dass Transferfaktoren auch von der Kontaminationsquelle des Bodens mit PFAS (z. B. Klärschlamm, Papierfaserschlamm, Kompost, organische Lösungen oder kontaminiertes Bewässerungswasser) abhängen (Gredelj et al. 2020b; Blaine et al. 2014b; Bizkarguenaga et al. 2016a; Lee und Mabury 2014). Die Vielfalt der Datensätze für die verschiedenen Verbindungen lässt viel Raum für Unsicherheiten. Die Streuung der Werte um manchmal 6 log-Stufen ist sehr groß. Eine geringere Streuung von Transferfaktoren (in Bezug auf statistische Größen, wie Maximum, Minimum, Standardabweichung) wird erreicht, wenn beispielsweise unterschieden wird, ob es sich um dotierte Böden oder Böden mit kontaminiertem Klärschlamm-/Kompostbeschickung handelt. Eine solche Einteilung wurde von Reimer (2018) vorgenommen.

Trotz alledem ist eine Korrelation zwischen der PFAA-Kettenlänge und der Gesamtheit der logarithmierten Transferfaktoren aus der untersuchten Literatur deutlich erkennbar (Abbildung 2). Da nicht alle Datensätze normalverteilt sind, wurde es als sinnvoll erachtet, die Daten über

die Mediane auszuwerten statt über die Gesamtheit der Daten mit einer höheren Streuung. Die Regression über die Mediane führt zu guten Korrelationen der Kettenlängenabhängigkeit für PFCA ($r^2 = 0,89$) und PFSA ($r^2 = 0,99$).

Abbildung 2: Lineare Regressionen durch die Mediane für a) PFCA mit 3–13 perfluorierten Kohlenstoffatomen und b) PFSA mit 4, 6, 8 und 10 perfluorierten Kohlenstoffatomen.



Aus der Literatur entnommene und/oder berechnete $\log_{10}$ -Transferfaktoren (aus Boden- und Pflanzenkonzentrationen). Es wurden nur Transferfaktoren aus Konzentrationen oberhalb der angegebenen Bestimmungsgrenze berücksichtigt. Um die Konsistenz zu erhöhen, wurden nur Transferfaktoren mit auf der Trockenmasse basierenden Pflanzenkonzentrationen verwendet. Alle Konzentrationen wurden nicht auf den organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens normalisiert. Quelle: Eigene Darstellung, Quelle der zugrundeliegenden Werte (* nur PFCA, ^a Gewächshaus oder kontrollierte Bewässerung, ^b Feld, ¹ Lösung mit PFAA dosiert, ² Vorläufer dosiert, ³ Beschickung mit kontaminierten Medien (z.B. Klärschlamm), ⁴ kontaminiertes Bewässerungswasser, ^a Bodenkonzentration mit Dotiermenge abgeschätzt, nicht gemessen, ^b Bodenkonzentration mit Porenwasserkonzentration und K_d abgeschätzt): Blaine et al. 2013^{a3}; Blaine et al. 2014a^{ab3}; Blaine et al. 2014b^{a4b}; Bizkarguenaga et al. 2016a^{a12}; Bizkarguenaga et al. 2016b^{a2}; Gredelj et al. 2020b^{a14}; Krippner et al. 2015^{a1}; Lan et al. 2018^{a1}; Lasee et al. 2019^{a1}; Lee et al. 2014^{a23}; Liu et al. 2017^b; Liu et al. 2019^b; Navarro et al. 2017^{a3}; Stahl et al. 2009^{a1}; Stahl et al. 2013b^{b1a}; Wen et al. 2014^{b3}; Wen et al. 2018^{a23}; Yamazaki et al. 2019^{a4}; Yoo et al. 2011^{b3}; Zhao et al. 2014b^{a1a}; Zhou et al. 2016^{a1a}

Die Steigungen (Veränderung des Transferfaktors pro perfluoriertem Kohlenstoffatom) für PFCA und PFSA liegen erstaunlicherweise nahe an in Einzelstudien gefundenen Werten (Tabelle 1). Dies erhöht die Plausibilität. Die angegebenen Steigungen der Transferfaktoren mit der Kettenlänge pro fluoriertem Kohlenstoffatom reichen für PFCA von nicht signifikant in Wurzeln von Gewächshaus-Tomaten und -Erbsen (Blaine et al. 2014a) bis zu -1,16 für auf dem Feld angebaute Sojabohnen (Liu et al. 2019). Bezüglich PFSA ist die geringste Steigung, die in der

verfügbaren Literatur angegeben wurde, -0,1 in Trieben von im Gewächshaus angebauten Möhren (Lasee et al. 2019). Die ausgeprägteste Steigung wurde in derselben Studie im Spross von Luzerne mit -0, gefunden. Mediane und absolute Medianabweichungen für die zusammengefassten Literaturwerte aus Tabelle 1 betragen $-0,31 \pm 0,15$ für PFCA und $-0,23 \pm 0,089$ für PFSA.

Interessanterweise liegen die Steigungen für PFCA und PFSA sehr eng beieinander. Die kondensierten Daten aus Abbildung 2 und Tabelle 1 zeigen keinen signifikanten Unterschied zwischen der Steigung der Transferfaktoren mit der Alkylkettenlänge für PFCA und PFSA (Wilcoxon Rank Sum-Test, $p = 0,14$). Wenn die Werte jedoch nur aus einer Studie stammen, sind sie in Bezug auf Pflanzenarten, Bodeneigenschaften usw. besser vergleichbar. Die vorliegenden Steigungen aus Lasee et al. (2019) führen zu einer signifikant geringeren Kettenlängenabhängigkeit für PFSA im Vergleich zu PFCA ($p = 0,02$, t-Test). Dennoch sind mehr vergleichende Studien erforderlich, um dieses Ergebnis zu bestätigen.

Obwohl sich die vorherrschenden Mechanismen für die Aufnahme in Pflanzen von denen verantwortlich für Sorption/Mobilität im Boden unterscheiden können, wäre eine ähnliche oder geringere Steigung der Transferfaktoren mit der Alkylkettenlänge für PFSA im Vergleich zu PFCA interessant. Im Boden wurde festgestellt, dass der K_{oc} ebenfalls von der Kettenlänge der PFAA abhängt. Zum Beispiel fanden Campos Pereira et al. (2018) eine Erhöhung des K_{oc} pro CF_2 -Gruppe um 0,60 log-Einheiten für PFCA (C4–C11) und um 0,83 für PFSA (PFBS, PFHxS, PFOS) in Moorböden ($f_{oc} = 45\%$). Ihre Ergebnisse sind vergleichbar mit anderen Studien, die einen kettenlängenabhängigen K_{oc} in Sedimenten (Ahrens et al. 2015; Higgins und Luthy 2006) und Böden (Milinovic et al. 2015) gefunden haben.

Zudem ist die Steigung der Transferfaktoren mit der Kettenlänge bei verschiedenen Pflanzenarten unterschiedlich (Blaine et al. 2014a; Lasee et al. 2019). Die Zusammenfassung verschiedener Studien und Pflanzenarten scheint jedoch im Überblick die allgemeine Tendenz aufzuzeigen, dass sie beim Transfer in vegetative Pflanzenteile ausgeprägter ist, als bei den Wurzeln (Blaine et al. 2013; Blaine et al. 2014a; Blaine et al. 2014b; Gredelj et al. 2020b; Lan et al. 2018; Lasee et al. 2019; Wen et al. 2014). Beide Aspekte werden in Kapitel (2.1.4) ausführlicher diskutiert.

Tabelle 1: Perfluoralkylkettenlängenabhängigkeit des Transferfaktors bei linearer Regression durch log-Transferfaktoren (Literaturwerte).

Referenz	Kultur	Kompartiment	PFCA	PFSA
Yoo et al. 2011	Rohr-Schwingel +Gerste+ Hundszahngras + Wiesen- Rispengras	Aufwuchs	-0,24	
Blaine et al. 2013	Kopfsalat (Gewächshaus) Kopfsalat (Feld) Tomate (Gewächshaus) Tomate (Feld)		-0,32 -0,4 -0,5 bis -0,9 -0,1 bis -0,3	-0,29
Blaine et al. 2014a	Radieschen (Gewächshaus) Sellerie (Gewächshaus) Tomate (Gewächshaus) Erbsen (Gewächshaus)	Spross Wurzeln Spross Wurzeln Spross Frucht Wurzeln Spross Frucht Wurzeln	-0,11 -0,12 -0,36 -0,17 -0,20 -0,54 nicht signifikant -0,30 -0,58 nicht signifikant	
Blaine et al. 2014b	Erdbeere(Gewächshaus) Kopfsalat (Gewächshaus)	Frucht Spross Wurzeln	-0,29 -0,17 -0,31 -0,43 bis -0,70	
Liu et al. 2017	Weizen (Feld) Mais (Feld)	Körner Körner	-0,52 -0,52	
Liu et al. 2019	Radieschen+Karotte (Feld) 7 Sprossgemüse (Feld) Blumenkohl (Feld) Paprika (Feld) Weizen+Mais+Soja (Feld) Sellerie (Feld) Kürbis (Feld) Soja (Feld)	Wurzeln Spross essbare Teile Frucht Körner Spross Frucht Bohne	-0,28 ^a ; -0,25 ^b -0,23 ^a ; -0,10 ^b -0,37 ^a ; -0,25 ^b -0,60 ^a ; -0,31 ^b -0,79 ^a ; -0,36 ^b -0,34 ^a -0,71 ^a -1,16 ^a	
Lasee et al. 2019	Radieschen (Gewächshaus) Karotte (Gewächshaus) Luzerne (Gewächshaus)	Spross Wurzeln Spross Wurzeln Spross Wurzeln	-0,27 -0,42 -0,52 -0,66 -0,87 -0,48	-0,21 -0,35 -0,10 -0,19 -0,47 -0,23
Gredelj et al. 2020b	Chicorée (Gewächshaus)	Spross Wurzeln	-0,27 ^c ; -0,28 ^d ; -0,31 ^e -0,26 ^c ; -0,31 ^d ; -0,32 ^e	

Nur der Transfer aus dem Boden in die jeweiligen Kompartimente wurde berücksichtigt, keine Translokation zwischen verschiedenen Kompartimenten. Radieschen: keine eigentliche Untersuchung der Wurzeln, sondern des Hypokotyls

^a 0,3 km und ^b 10 km Entfernung vom fluorchemischen Industriepark

^c dotiertes Bewässerungswasser

^d dotierter Boden

^e dotierter Boden und dotiertes Bewässerungswasser

2.1.2.4 Ultra-kurzkettige PFAA (C2 und C3)

Der Transfer von TFAA (C2) und PFPrA (C3) (ultra-kurzkettige PFCA), in landwirtschaftliche Nutzpflanzen ist in der wissenschaftlichen Literatur kaum untersucht. Angesichts des bevorzugten Transfers von kurzkettigen PFAS kann dies als eine der wichtigsten Wissenslücken beim Verständnis der Transfermechanismen und der Gesamtbelastung von Pflanzen mit PFAS angesehen werden.

Der Hauptgrund ist, dass TFAA und PFPrA im Allgemeinen schwer in bestehende Methoden zur PFAS-Analyse zu integrieren sind. Da diese normalerweise auf der Umkehrphasen-Chromatographie (RP) basieren, bei der ultra-kurzkettige PFAS mit unzureichender Retention zusammen mit Salzmatrixkomponenten eluieren, erfordern sie spezielle analytische Ansätze. Darüber hinaus gibt es im Vergleich zu anderen PFAS nur wenige veröffentlichte Extraktionsmethoden für TFAA aus Böden oder biologischen Proben. Bei den meisten dieser älteren Methoden folgt auf die Extraktion eine Derivatisierung von TFAA und die anschließende Messung durch Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (GC-MS) (z. B. Cahill et al. 1999; Frank et al. 2002). Neuere Entwicklungen in der analytischen Chemie, wie z. B. die Ionenchromatographie-Tandem-Massenspektrometrie (IC-MS/MS), die mit der Tandem-Massenspektrometrie gekoppelte überkritische Flüssigchromatographie oder die Herstellung von Säulen festen Umkehrphasen (RP-Säulen) für die Retention von ionischen Verbindungen, erlaubten jedoch die Aufnahme von C2- und C3-PFAA in analytische Protokolle (Scheurer et al. 2017; Björnsdotter et al. 2019; Schulze et al. 2019) und seit kurzem liegt eine kleine Anzahl an Ergebnissen zum Transfer von ultra-kurzkettigen PFCA in Pflanzen vor. Allerdings wurden noch keine ultra kurzkettigen PFSA, d. h. TFMSA, PFEtSA und PFPrSA, in Transferstudien im Boden-Pflanze-Pfad berücksichtigt.

Die erste Publikation, die sich mit der TFAA-Retention im Boden und der theoretischen Aufnahme durch Pflanzen befasste, wurde von Berger et al. (1997) für einen nordamerikanischen Laubwaldboden (Northern Hardwood Forest soil) in den USA veröffentlicht. TFAA wurde jedoch nur in der Bodenlösung von zwei Lysimetern gemessen und nicht im Boden oder in den Pflanzen. Dennoch wurde die Pflanzenaufnahme als Produkt der Transpiration und der Bodenmatrixkonzentrationen modelliert. Für diesen speziellen Boden wurde eine Gesamtaufnahme in Pflanzen von 5 %–35 % berechnet. Zwanzig Jahre später analysierten die Europäischen Referenzlaboratorien für Pestizidrückstände (EURL-SRM) TFAA in mehr als 1600 Lebensmittelproben pflanzlichen Ursprungs. In fast jeder Probe wurde TFAA zumindest in Spuren gefunden (EURL-SRM 2017). Die Häufigkeit der TFAA-Befunde war bei konventionell hergestellten Produkten höher als bei biologischen Produkten, aber die Medianwerte waren ähnlich. Die höchsten mittleren Konzentrationen wurden bei trockenen Hülsenfrüchten und frischen Kräutern mit ca. 250 µg/kg bzw. 300 µg/kg beobachtet. Da die pflanzlichen Produkte auf lokalen Märkten gekauft wurden und somit die Analyse entsprechender Bodenproben nicht möglich war, wurde keine Berechnung der Transferfaktoren durchgeführt.

Zwei vor kurzem veröffentlichte Studien befassten sich mit der Aufnahme von ultra-kurzkettigen PFAS in Hydrokultur-Experimenten. TFAA und PFPrA wurden in Wurzeln und Sprossen einer hydroponisch angebauten Kürbiskultur gefunden, die mit 6:2 Fluorteleomersulfonsäure (6:2 FTSA) versetzt war (Zhao et al. 2019). Die Ergebnisse sind die ersten, die auf TFAA und PFPrA als biologische Abbauprodukte einer 6:2 Fluortelomerverbindung in Pflanzenexperimenten hindeuten. Beide PFAA waren während des gesamten Versuchs in der wässrigen Lösung zu finden, konnten aber mit den

herkömmlichen Modellen des biologischen Abbaus von Fluortelomerverbindungen nicht erklärt werden (Lee und Mabury 2014; Zhang et al. 2021). Aufgrund der erst kürzlich gemachten analytischen Fortschritte bezüglich ultrakurzkettiger PFAS wurden diese Verbindungen in älteren Studien aber oft auch nicht beachtet. Kettenlängenverkürzungen von mehr als zwei Alkylkettengliedern beim biologischen Abbau stellen also durchaus eine Möglichkeit dar.

Allerdings wurde im Experiment von Zhao et al. (2019) eine beträchtliche Konzentration von ca. 471 mg/L 6:2 FTSA mit einer Reinheit von 98 % verwendet. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass TFAA und PFPrA in dieser Studie durch den Abbau von 4:2 FTSA entstanden sein könnten, das als Verunreinigung in der Dotierlösung vorhanden war. Ergebnisse von Zhang et al. (2019) legen nahe, dass ein energieabhängiger aktiver Transport über Carrierproteine der Hauptmechanismus für die PFAA-Aufnahme im Allgemeinen ist, aber eine signifikante Menge ultra-kurzkettiger PFAA (C2, C3) auch über Aquaporine und Anionenkanäle stattfindet. Im Vergleich zu PFPrA hatte TFAA einen mehr als zehnmal höheren Sprosskonzentrationsfaktor. Verglichen mit längerkettigen PFCA ist die Aufnahme von TFAA und PFPrA deutlich höher.

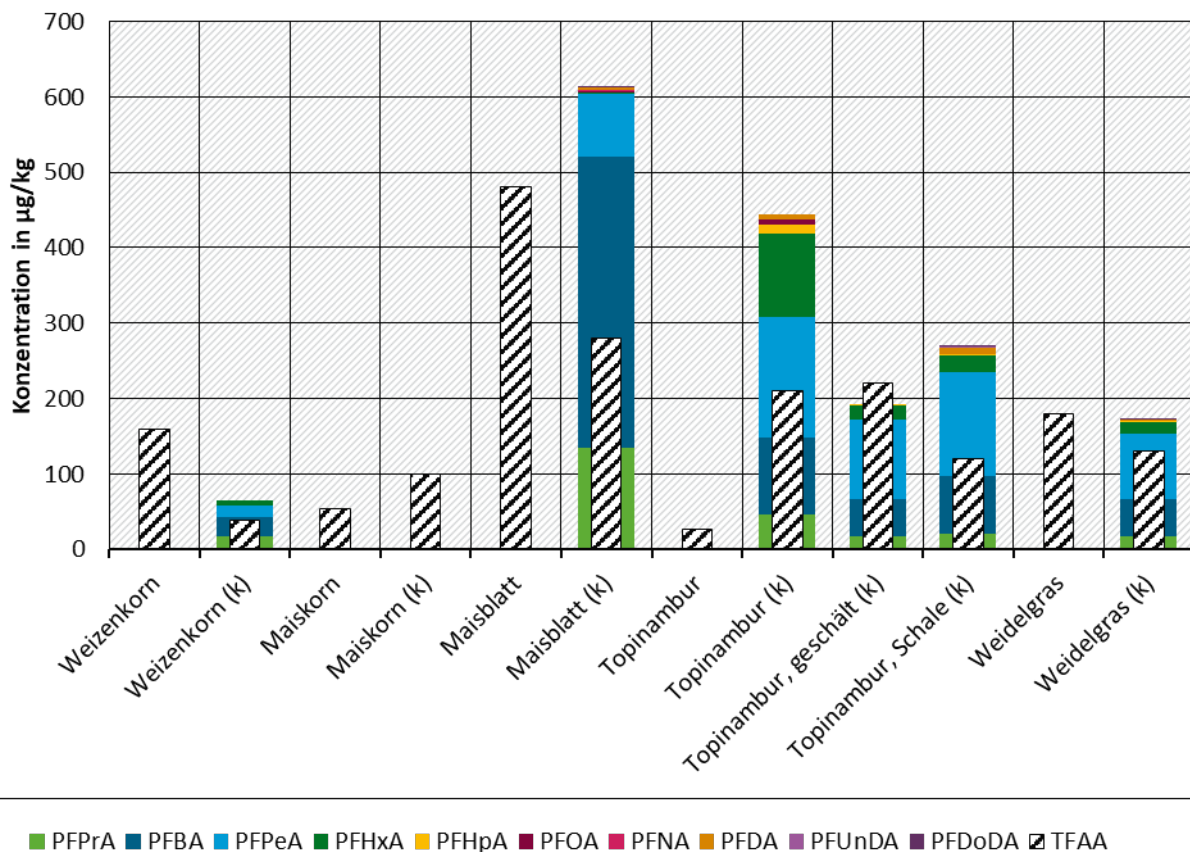
Die besondere Rolle von TFAA unter allen PFCA wurde für Worst-Case-Szenarien (stark PFAS-kontaminierte Standorte), aber auch für Standorte ohne direkten PFAS-Eintrag aufgezeigt. Es wurden fluorchemische Produktionsanlagen identifiziert, die TFAA direkt freisetzen (Chen et al. 2018; Scheurer et al. 2017). In der Umgebung einer solchen Anlage in China waren die Konzentrationen von TFAA im Boden, in Pflanzen, im Oberflächenwasser und in der Luft um 1–2 Größenordnungen höher als die aller anderen PFAS, einschließlich anderer kurzkettiger PFAS (Chen et al. 2018). Bezogen auf alle PFAS waren die hier berichteten Transferfaktoren sogar um 2–3 Größenordnungen höher als die für Gewächshausversuche, obwohl letztere oft Worst-Case-Szenarien in Bezug auf Konzentration und Durchwurzelung darstellen. Es ist jedoch zu beachten, dass auch Vorläufer von PFAA wie FTOH emittiert wurden und dass die Auswirkungen ihres Abbaus, möglicherweise sogar innerhalb der Pflanzen, nicht untersucht wurden. Chen et al. (2018) beobachteten ebenfalls eine signifikante Korrelation (Spearman's $r = 0.714$; $p < 0.05$) zwischen Luft- und Blattkonzentrationen für $\text{PFAA} \geq \text{C}_4$, nicht aber für TFAA oder PFPrA. Daher kommen die Autorinnen und Autoren zu dem Schluss, dass die Wurzelaufnahme der dominierende Mechanismus für die Akkumulation letzterer war und dass in diesem Fall die Aufnahme über Blätter vernachlässigbar ist.

Abgesehen von der fluorchemischen Industrie stellt der atmosphärische Photoabbau neuartiger Kältemittel eine weitere Quelle für TFAA in der Umwelt dar (Freeling et al. 2020; Chen et al. 2019b). Des Weiteren wird es als biologisches Endabbauprodukt von Pflanzenschutzmitteln mit C-CF₃-Anteil in die Umwelt freigesetzt (EFSA 2014) und liegt somit auch an entlegenen Standorten ohne direkte PFAS-Kontamination in erhöhter Konzentration vor. Dies zeigten Sacher et al. (2019), die einen Vergleich zwischen Standorten mit Hintergrundbelastung und hochkontaminierten Standorten durchführten, an denen papierfaserhaltige PFAS mit Kompost vermischt und auf landwirtschaftlichen Flächen ausgebracht worden waren. TFAA wurde in allen Pflanzenproben unabhängig von ihrer Herkunft nachgewiesen, während andere PFCA nur in Proben von kontaminiertem Boden gefunden wurden (Abbildung 3).

Bei diesem realen Kontaminationsszenario wurde keine eindeutige Kettenlängenabhängigkeit beobachtet. Neben TFAA wurden PFPrA, PFBA, PFPeA und PFHxA in den höchsten Konzentrationen in Pflanzenproben gefunden. Da 6:2 diPAP und 8:2 diPAP in hohen Konzentrationen in Bodenproben des kontaminierten Standorts nachgewiesen wurden, können sie nach bekannten Abbauwegen als permanentes Reservoir für C₄- bis C₆-FKWAs fungieren (Lee und Mabury 2014). Die hohen Anteile an PFPrA deuten darauf hin, dass sogar kurzkettigere

PFAA entstehen können, was die Ergebnisse von Zhao et al. (2019) bekräftigt. Auch Li et al. (2018a) und Sun et al. (2020a) detektierten beim mikrobiellen Abbau in anaerobem Klärschlamm und einer Nährlösung mit Kulturen eines Deponiestandortes bereits PFCA als Abbauprodukte von Fluortelomerverbindungen, die um mehr als zwei Kettenlängen kürzer waren als die Ausgangsverbindungen. Es muss allerdings angemerkt werden, dass Sacher et al. (2019) keine kurzkettigen Vorläuferverbindungen wie 4:2 diPAP untersuchten, welche ebenfalls eine Quelle für ultrakurzkettige PFAA sein können.

Abbildung 3: Konzentrationen von TFAA und anderen PFCA in Pflanzenproben aus Hintergrund- und stark mit PFAS kontaminierten landwirtschaftlichen Flächen.



(k) = kontaminierter Standort. Quelle der Daten: Sacher et al. (2019), eigene Darstellung.

2.1.3 Abhängigkeit des Transfers von der funktionellen Gruppe

Neben der Kettenlänge liegt es ebenfalls nahe, den Einfluss verschiedener funktioneller Gruppen zu vergleichen bzw. jeweils die Kopfgruppen von PFCA und PFSA. Da es sich hierbei um Leitsubstanzen handelt, liegen in den meisten Studien als Vertreter der beiden Perfluoralkylsäure-Gruppen Werte für PFOA und PFOS vor. Bei einem solchen Vergleich muss jedoch berücksichtigt werden, dass PFOA und PFOS die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül haben, PFOS jedoch eine zusätzliche CF_2 -Gruppe besitzt, wodurch seine Perfluoralkylkette eine Einheit länger ist, als die von PFOA. Berücksichtigt man den Einfluss der Perfluoralkylkettenlänge, wie im vorigen Kapitel diskutiert, so führt allein diese Tatsache zu signifikant unterschiedlichen Eigenschaften der beiden Verbindungen.

Um den Einfluss der Kopfgruppe auf den Transfer von PFAS besser berücksichtigen zu können, sollten Verbindungen mit der gleichen Perfluoralkylkettenlänge verglichen werden. Aus diesem Grund wurden die Transferfaktoren für PFPeA und PFBS unter Verwendung der Werte von Zhao et al. (2014b) für Weichweizen (*Triticum aestivum* L.) verglichen (Tabelle 2). In diesem Beispiel wurden ausgeprägte Unterschiede zwischen diesen beiden kurzkettigen PFAA beobachtet. Beim Vergleich von langkettigen Substanzen wie PFHpA und PFHpS erscheinen diese Unterschiede weniger ausgeprägt.

Tabelle 2: Transferfaktoren für PFCA und PFSA gleicher Perfluoralkylkettenlänge in Weizen (Topfversuche, unterschiedliche Dotierung der Böden).

Anzahl perfluorierter C	[Boden] / (µg/kg)	[Spross] / (µg/kg)		Transferfaktoren*	
4		PFPeA	PFBS	PFPeA	PFBS
	200	2481 ± 449	643 ± 45,6	12	3,2
	500	3624 ± 595	1394 ± 32,6	7,2	2,8
	1000	5347 ± 127	2065 ± 253	5,3	2,1
6		PFHpA	PFHxS	PFHpA	PFHxS
	200	165 ± 9,27	147 ± 13,6	0,83	0,74
	500	285 ± 6,13	255 ± 8,72	0,57	0,51
	1000	493 ± 75,2	493 ± 45,8	0,49	0,49

Quelle der Werte: Zhao et al. (2014b), eigene Darstellung; *berechnet.

Eine weitere Studie untersuchte die Aufnahme von sechs PFAA in drei Pflanzenarten (Radieschen, Karotte, Luzerne) in einem Szenario mit maximaler Bioverfügbarkeit (Sandboden mit sehr niedrigem organischen Kohlenstoffgehalt) (Lasee et al. 2019). Die Befunde davon stützen die obige Annahme. Während bei sechs fluorierten Kohlenstoffatomen im Molekül (PFHpA vs. PFHxS) die Transferfaktoren für PFHpA in den meisten untersuchten Pflanzengeweben signifikant ($p < 0,05$) höher waren, war bei acht fluorierten Kohlenstoffen (PFNA vs. PFOS) Radieschen die einzige Spezies mit einer signifikant höheren Aufnahme von PFNA. Es scheint also, dass Pflanzen Substanzen mit kurzen Kettenlängen besser aufnehmen, und PFCA besser als PFSA aufgenommen werden. Allerdings scheinen sich die Transferunterschiede zwischen PFCA und PFSA mit zunehmender Kettenlänge auszugleichen oder sogar zu verschwinden (Lan et al. 2018; Lasee et al. 2019; Gredelj et al. 2020b). Blaine et al. (2014a) verwiesen auf den zunehmenden Einfluss der Kopfgruppe mit kürzer werdender Kettenlänge aufgrund des steigenden Anteils am Gesamtmolekül. Mit der größeren Sulfonatgruppe im Vergleich zur kleineren Carboxylatgruppe wäre der Transfer für ein Molekül somit einfacher.

Auch andere Studien beobachteten dieses Phänomen. Dennoch wurden in den meisten Fällen lediglich Erklärungen angedeutet, aber nicht abschließend untersucht, oder es wären weitere Forschungsdaten erforderlich, um diese zu bestätigen. Dazu gehört z. B. der Einfluss unterschiedlicher physikalisch-chemischer Eigenschaften verschiedener Kopfgruppen, wie die abnehmende Wasserlöslichkeit und der zunehmende $\log K_{oc}$ von Carbonsäuren über

Sulfonsäuren bis hin zu Sulfonamiden (Bizkarguenaga et al. 2016a). Gredelj et al. (2020b) zeigten für vegetative Kompartimente von Chicorée, dass PFBS und PFPeA in den Pflanzen höhere Transferfaktoren aufwiesen, wenn die Quelle für PFBS und PFPeA nur kontaminierter Boden war, ähnlich wie in den oben genannten Studien, aber wenn die Verbindungen zusätzlich aus kontaminiertem Bewässerungswasser stammten, waren die Transferfaktoren für PFBS höher. Diese Ergebnisse könnten auf eine bessere Aufnahme von gelösten PFSA im Vergleich zu gelösten PFCA hinweisen. Die Tatsache, dass im zweiten Fall proportional mehr PFBS im Porenwasser gelöst war und somit den Pflanzen direkt zur Verfügung stand, lieferte eine mögliche Erklärung. Der Anteil der im Porenwasser gelösten PFSA ist bei niedrigeren Konzentrationen geringer, da diese stärker an Bodenpartikeln sorbieren. Allerdings fanden Gredelj et al. (2020b) für keine der Behandlungen signifikante Unterschiede zwischen PFCA und PFSA in den Wurzeln.

Außerdem fanden Felizeter et al. (2014) bei hydroponisch angebautem Kohl, Zucchini und Tomate signifikant höhere Wurzelkonzentrationsfaktoren für PFSA im Vergleich zu PFCA mit entsprechender CF₂-Kettenlänge (zwischen Faktor 2 und 3). Die Aufnahme in vegetative Pflanzenkompartimente und essbare Pflanzenteile war jedoch entweder nicht signifikant unterschiedlich oder bei PFCA höher. Die Autoren kamen zu dem Schluss, dass die Aufnahme in pflanzliche Leitgewebe unabhängig von der funktionellen Gruppe ist und dass der Beitrag der Sulfonatgruppe zu erhöhten Wurzelkonzentrationsfaktoren eher auf eine höhere Sorption an der Wurzeloberfläche zurückzuführen ist. Des Weiteren fand die Studie eine signifikant höhere Wurzelaufnahme von linearem PFOS als von verzweigtem PFOS bei Kohl und Tomate. Dies wurde auf das kleinere Molekularvolumen der verzweigten Isomere zurückgeführt, was zu kleineren Gewebe/Wasser-Sorptionskoeffizienten an der Wurzeloberfläche führen würde. Dennoch wurden zwischen Transpirationsstrom-Konzentrationsfaktoren für Blätter und essbare Pflanzenteilen keine signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen Isomeren gefunden (Felizeter et al. 2014).

Außerdem schlugen einige Autorinnen und Autoren unterschiedliche Aufnahmemechanismen für PFAA mit verschiedenen Kopfgruppen vor (Blaine et al. 2013; Blaine et al. 2014a; Krippner et al. 2015; Wen et al. 2013; Wen et al. 2014), aber es wurde keine schlüssige Erklärung gegeben. Die umfangreichste Studie zu diesem Thema wurde in Hydrokultur mit Mais durchgeführt. Darin experimentierten Wen et al. (2013) mit verschiedenen Phosphorylierungs-, Phosphatase- und Aquaporininhibitoren. Ausgehend von einer nicht konkurrierenden Aufnahme von PFOA und PFOS kamen sie zu dem Schluss, dass die PFOA-Aufnahme wahrscheinlich energieabhängig ist und primär nicht über Aquaporine erfolgt. Im Gegensatz dazu scheint die PFOS-Aufnahme hauptsächlich über Diffusion und zumindest teilweise über Transport durch Aquaporine stattzufinden. Die Absorption beider Verbindungen scheint jedoch auch über Carrierproteine abzulaufen (Wen et al. 2013). Dieselbe Autorengruppe postulierte verschiedene Wege für die Aufnahme von PFCA und PFSA aus dem Boden und deren Translokation innerhalb von Pflanzen. Diese Annahme basierte auf der Beobachtung, dass die Konzentrationen von neun PFCA (C4-C11, C14) in Weizenkörnern mit steigenden Bodenkonzentrationen logarithmisch zunahmen, während die Konzentrationen von drei PFSA (C4, C6, C8) linear mit steigenden Bodenkonzentrationen ($p < 0,01$) korrelierten (Wen et al. 2014). Darüber hinaus ergab die Studie, dass die Wurzel-/Sprossentranslokation von PFOA in Weizen die von PFOS überstieg. Von dort aus gelangte jedoch ein größerer Anteil PFOS in die Körner. Es muss jedoch angemerkt werden, dass in der Studie Böden mit unterschiedlichen Klärschlammbeschickungsmengen verwendet wurden. Da keine Reinsubstanzen appliziert wurden, bleibt unklar, ob auch Abbau und Aufnahme von Präkursoren der PFAA beteiligt waren. Da dies wahrscheinlich die

nachgewiesenen Konzentrationen in den verschiedenen Kompartimenten beeinflusst hätte, sollten die Annahmen der Autorinnen und Autoren mit Vorsicht beurteilt werden.

Trotz der genannten Effekte deuten die meisten Studien darauf hin, dass der Einfluss der CF₂-Kettenlänge stärker ist als Unterschiede, die sich aus der funktionellen Kopfgruppe ergeben (z. B. Lan et al. 2018; Gredelj et al. 2020b). Darüber hinaus können Aufnahme und Translokation zwischen verschiedenen Pflanzenarten und verschiedenen Pflanzenkompartimenten variieren, was im nächsten Kapitel weiter diskutiert wird.

2.1.4 Abhängigkeit des Transfers von pflanzenspezifischen Merkmalen (Spezies, Kompartiment)

In der Regel nehmen Pflanzen den Großteil der Stoffe aus dem Porenwasser über die Wurzeln auf (Lechner und Knapp 2011; Zhao et al. 2014b). Einen Sonderfall stellt der Reisanbau dar, bei dem Pflanzen aufgrund der kontinuierlichen Exposition zu möglicherweise kontaminiertem Bewässerungswasser auch an den unteren Halmabschnitten PFAA (insbesondere PFSA und PFCA $\leq$ C9) aufnehmen können (Yamazaki et al. 2019). Nach der Adsorption an pflanzliche Gewebe treffen Verbindungen auf die erste pflanzliche Barriere, die Epidermis. Zwischen Epidermis und Endodermis befindet sich kein Leitgewebe, weshalb der Transport von Substanzen nur durch den Interzellularraum (Apoplast) erfolgt. Dieser Transport ist relativ langsam. Nur Stoffe, die die innere Barriere zu den Gefäßbündeln überwinden, die Endodermis, werden durch das Xylem über den Symplast zu anderen Pflanzenteilen transportiert (Kolattukudy 1984; Raven et al. 2006). Eine zusätzliche selektive Barriere in den Zellwänden der Wurzelendodermis ist der Casparische Streifen, der ein frühes Hindernis beim Transfer zwischen Wurzeln und Spross darstellt (Blaine et al. 2014a; Liu et al. 2019). Dies führt zu einem selektiven Transport und einer erhöhten PFAA-Kettenlängenabhängigkeit der Transferfaktoren von der Wurzel zum Spross (Tabelle 1). Unterschiede in der Wurzelstruktur können die Wirksamkeit der selektiven Substanzakkumulation und -translokation beeinflussen (Blaine et al. 2014a; Liu et al. 2019). Blaine et al. (2014a) erklärten das Fehlen einer kettenlängenabhängigen Akkumulation von PFCA in den Wurzeln von Tomaten und Erbsen mit deren dickeren Pfahlwurzeln im Vergleich zu den feiner verzweigten Wurzelsystemen von Radieschen und Sellerie. Dicke Pfahlwurzeln könnten dazu führen, dass größeren Moleküle verstärkt die Wurzelepidermis passieren, aber ohne Weitertransport im Apoplasten verbleiben (Taiz und Zeiger 2010 zitiert aus Blaine et al. 2014a). Im Gegensatz dazu würden feinere Wurzeln zu einer größeren Wurzeloberfläche führen, die einen selektiven Transfer zu Gunsten kurzkettiger PFAS über den Casparischen Streifen zu einem früheren Eintrittspunkt ermöglicht. Die schwächere Abhängigkeit bei Radieschen im Vergleich zu Sellerie wurde mit dem Fehlen des Casparischen Streifens in den Hypokotylknollen von Radieschen erklärt. In der Studie wurde jedoch nur die Knolle analysiert, nicht das darunterliegende feine Wurzelsystem. Die Autorinnen und Autoren nahmen an, dass das feine Wurzelsystem unter der Knolle eine schwache Selektion zugunsten kurzkettiger PFAS über den Casparischen Streifen zulässt, gleichzeitig aber langkettige Verbindungen auf anderem Wege in die Hypokotylknollen gelangen könnten, z. B. über Aquaporine oder Diffusion durch die Hypokotylendodermis (Suga et al. 2003 zitiert aus Blaine et al. 2014a). Dadurch würde sich die vorherige Selektion nach Kettenlänge abschwächen.

Einige Studien bezogen sich auch auf Suga et al. (2003), um die erhöhte Translokation von PFAS aus Hypokotylknollen von Radieschen und Karotten gegenüber Selleriewurzeln in ihre jeweiligen Triebe zu erklären (Blaine et al. 2014a; Liu et al. 2019). Die Autorinnen und Autoren vermuteten, dass das Fehlen des Casparischen Streifens in Hypokotylknollen einen recht ungehinderten Transfer von dort in den Spross ermöglicht. Allerdings wiesen Blaine et al.

(2014a) auch darauf hin, dass die größere Oberfläche der feinen Selleriewurzeln für die im Vergleich zu anderen Arten insgesamt höheren Wurzelkonzentrationsfaktoren und die allgemein stärkere Akkumulation im Sellerie verantwortlich sein könnte. Der wahrscheinlich entscheidendere Faktor könnte jedoch die vergleichsweise längere Wachstumsperiode von Sellerie sein (224 d im Vergleich zu 162 d bei Tomaten und 129 d bei Erbsen). Eine längere Wachstumsperiode führt zu einer höheren Gesamttranspiration, was zu einem erhöhten Stofffluss in die Pflanze und zu einer höheren Akkumulation in der Pflanze führt. Insgesamt scheint die Transpiration die Haupttriebkraft für den Stofftransfer im System Boden/Pflanze zu sein (Blaine et al. 2013; Blaine et al. 2014a; Krippner et al. 2014).

Aus diesem Grund wurden Unterschiede in der PFAS-Akkumulation auch auf verschiedene Transpirationskoeffizienten verschiedener Arten zurückgeführt, z. B. die von Weizen im Vergleich zu Mais (Liu et al. 2017). Der Transpirationsstrom gilt als der Hauptgrund für die hohe Akkumulation pflanzenverfügbarer PFAS in stark transpirierenden Pflanzenteilen, hauptsächlich den Blättern (Blaine et al. 2013; Blaine et al. 2014a; Krippner et al. 2014). Liu et al. (2019) zeigten sogar, dass die Blattspreiten von Karotte (50; 19), Sellerie (30) und Frühlingszwiebel (6,0; 6,1) höhere Transferfaktoren zeigten als die jeweiligen Blattstiele (Karotte: 11 und 3,2; Sellerie: 6,9) und Pseudostämme (Frühlingszwiebel: 0,47 und 1,4), die auf Feldern in 0,3 km bzw. 10 km Entfernung von einem Fluorchemikalienpark wuchsen. Darüber hinaus stellten die Autorinnen und Autoren die Hypothese auf, dass Pflanzen mit einem größeren Anteil an langen Blattstielen oder Pseudostämmen, wie z. B. Frühlingszwiebeln, weniger PFAS im Spross speichern als solche mit größeren Anteilen an Blattspreiten. Daher könnte die Größe der Blattoberfläche die Stärke der Transpiration beeinflussen. Entgegen dieser Vermutung erhielten Bizkarguenaga et al. (2016a) höhere Transferfaktoren für PFOA und PFOS in Salatherzen (PFOA: 4,1-4,5; PFOS: 3,0-3,2), einer Pflanze mit vergleichsweise größerem Blattspreitenanteil, als in Salatblättern (PFOA: 1,4-2,1; PFOS: < 0,2). Daher könnten im Fall von Liu et al. (2019) größere Blattspreiten auch eine größere Oberfläche für die Deposition von Staubpartikeln aus der Luft vom nahegelegenen Fluorchemikalienpark dargestellt haben. Weiterhin wäre möglich, dass die Länge der Vegetationsperiode und die tatsächliche Gesamttranspiration (Blaine et al. 2014a) tatsächlich ein entscheidenderer Faktor sein könnte.

Tatsächlich berichteten viele Studien über höhere Transferfaktoren für die Summe aller untersuchten PFASs in den vegetativen Pflanzenkompartimenten (z. B. Bizkarguenaga et al. 2016b; Blaine et al. 2014a; Liu et al. 2019). Für Weizen stellten mehrere Autorinnen und Autoren allerdings fest, dass der größte Teil der untersuchten PFAS überwiegend in den Wurzeln verbleibt (Stahl et al. 2009; Wen et al. 2014; Zhou et al. 2016). Es ist jedoch anzumerken, dass nur Wen et al. (2014) neun PFCAs und drei PFASs mit unterschiedlichen Kettenlängen untersuchten und über die Summe dieser zwölf Substanzen berichten konnten, während Stahl et al. (2009) und Zhou et al. (2016) nur PFOA und PFOS untersuchten, die beide von Natur aus niedrige Transferfaktoren für vegetative Pflanzenkompartimente aufweisen und eher an Wurzeln und im Boden verweilen. Darüber hinaus kann die tatsächlich von den Wurzeln absorbierte Menge in einigen Fällen von der gemessenen Menge abweichen, da bei der Messung möglicherweise auch Anteile berücksichtigt wurden, die nur an der Wurzeloberfläche adsorbiert waren (keine tatsächliche Aufnahme und Translokation) (Felizeter et al. 2012; Gredelj et al. 2020b).

Insgesamt war der Transfer in Fortpflanzungs- und Speicherorgane in allen einbezogenen Studien vergleichsweise gering (z. B. Blaine et al. 2013; Lechner und Knapp 2011; Liu et al. 2019; Stahl et al. 2009; Stahl et al. 2013b). Um dies zu erklären, sprachen mehrere Autorinnen und

Autoren von einer Reihe von Transferbarrieren innerhalb von Pflanzen auf dem Weg von den Wurzeln über den Spross zu den generativen Kompartimenten (Blaine et al. 2013; Blaine et al. 2014a; Liu et al. 2019; Yamazaki et al. 2019). Infolgedessen werden nur relativ geringe Mengen von PFAS zu den Fortpflanzungsorganen transportiert. Eine weitere entscheidende Stelle ist der Übergang vom Xylem ins Phloem. Nachdem die Substanzen über das Xylem in die Blätter gelangt sind, ist ein Weitertransport nur über das Phloem möglich. Darin werden hauptsächlich Photosyntheseprodukte von ihren Produktionsstätten zu den wachsenden Pflanzenteilen sowie den Fortpflanzungs- und Speicherorganen transportiert (Lalonde et al. 2004). Bei zweikeimblättrigen Pflanzen müssen PFAS das Kambium als zusätzliche Grenzsicht und Barriere zwischen Xylem und Phloem überwinden, um zu den Früchten oder Sprossknollen (z. B. Kartoffelknollen) zu gelangen (Strasburger et al. 2008). Dies könnte die niedrigen PFAS-Befunde in Früchten von Tomaten und Erbsen (Blaine et al. 2014a) und Kartoffelknollen (Lechner und Knapp 2011; Stahl et al. 2009) im Vergleich zu anderen Pflanzenkompartimenten erklären. Es könnte auch niedrigere Befunde in Fruchtgemüse wie Paprika, Kürbissen und Tomaten als in Sprossgemüse wie Chinakohl, Chinesischer Schnittlauch und Salat erklären (Blaine et al. 2013; Liu et al. 2019). Trotz des Fehlens eines Kambiums bei einkeimblättrigen Pflanzen (Strasburger et al. 2008) zeigten auch verschiedene Süßgräser signifikant weniger PFAS in Ähren, Körnern und Kolben als in entsprechenden vegetativen Kompartimenten (Stängel, Blätter, Spelzen, Schoten). Dies betrifft Weizen (Liu et al. 2019; Stahl et al. 2009; Wen et al. 2014; Zhao et al. 2014b), Mais (Blaine et al. 2013; Krippner et al. 2015; Liu et al. 2019; Navarro et al. 2017; Stahl et al. 2009; Wen et al. 2018), Reis (Yamazaki et al. 2019), Hafer (Stahl et al. 2009) und Gerste (Stahl et al. 2013b).

Um Unterschiede zwischen verschiedenen Gemüsesorten zu erklären, kann auch ihre biologische Funktion eine wichtige Rolle spielen. So befinden sich beispielsweise die Rübe einer Karotte und die Knollen einer Kartoffel im Boden. Die Rübe fungiert jedoch als Wurzel und Speicherorgan, während die Kartoffelknolle lediglich ein Speicherorgan am Ende eines Stängels ist. Die PFAS-Aufnahme durch die Wurzeln muss daher durch die Rübe selbst erfolgen, während PFAS zunächst mehrere interne Barrieren überwinden müssen, um durch die Pflanze zur Kartoffelknolle zu gelangen (Lechner und Knapp 2011). Folglich beobachteten Lechner und Knapp (2011) in Karotten bis zu fünfmal höhere Transferfaktoren als in geschälten Kartoffelknollen. Das Verhältnis von Schale zu geschälter Knolle und Rübe verhielt sich bei beiden Gemüsearten ebenfalls unterschiedlich. Die Transferfaktoren von PFOA und PFOS in Kartoffelschalen (durchschnittlich 0,03 für PFOA; 0,04 für PFOS) überstiegen die Transferfaktoren in den geschälten Knollen (PFOA: 0,01; PFOS: < 0,01). Es wurden jedoch keine Konzentrationsunterschiede zwischen geschälten Karottenrüben und Karottenschalen gefunden (durchschnittliche Transferfaktoren für beide Substanzen in Schale und Wurzel: 0,04). Ebenso stellten Bizkarguenaga et al. (2016a) keine signifikanten Unterschiede zwischen den Transferfaktoren für Karotte und Karottenschale fest, aber Stahl et al. (2009) berichteten über eine höhere Akkumulation in Kartoffelschale im Vergleich zu den Knollen für PFOS und PFOA. Interessanterweise fanden Eun et al. (2020) Bodenpartikel in Mikrometergröße auf Kartoffelschalen, die nicht durch Reinigung der Knollen mit Wasser abgewaschen worden waren. Die mit PFAS kontaminierten Bodenpartikel beeinflussten die nachgewiesenen PFAS-Konzentrationen derart, dass die Knolle (einschließlich Schale) sich in einer Hauptkomponentenanalyse in derselben Gruppe wie der Boden wiederfand. Alle anderen Pflanzenproben wurden einer separaten Gruppe zugeordnet (Eun et al. 2020). Dieses Ergebnis zeigt, dass nicht nur die biologische Funktion, sondern auch der Standort (unter- oder überirdisch) eines Gemüses berücksichtigt werden muss. Dies könnte auch Radieschen als

Hypokotylknollen betreffen, die sich zwar im Boden befinden, aber hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber PFAS funktionell eher einem Spross als einer Wurzel ähneln (Blaine et al. 2014a).

Lechner und Knapp (2011) machten auch auf einige Besonderheiten aufmerksam, die helfen könnten, bestimmte Übertragungseigenschaften zu erklären. Dazu zählen zum Beispiel proteinähnliche Substanzen im Xylem-Saft von Cucurbitaceae (Murano et al. 2010). Dies könnten erhöhte Transferfaktoren für PFOA bei Gurken (durchschnittlich 0,88) im Vergleich zu Tomaten (durchschnittlich 0,40) und Karotten (durchschnittlich 0,53) erklären. Spezielle Ölkanäle in Karotten (Wang und Jones 1994), die zu einem höheren Lipidgehalt in der Wurzel führen, und höhere Lipidgehalte der Kartoffelschale im Vergleich zur Knolle (Fismes et al. 2002) könnten eine erhöhte Akkumulation darin erklären. Auch in mehreren anderen Studien wurden unterschiedliche Protein- und Lipidgehalte von Pflanzengeweben herangezogen, um unterschiedliche Akkumulationen von PFAS darin zu erklären (Liu et al. 2017; Liu et al. 2019; Kim et al. 2019; Wen et al. 2016; Wen et al. 2018; Zhou et al. 2020). Wen et al. (2016) zeigten eine lineare positive Beziehung zwischen dem Proteingehalt von sieben Pflanzenspezies (Mais, Soja, Radieschen, Mungobohnen, Kopfsalat, Luzerne, Weidelgras) und der Akkumulation von PFOA und PFOS in den Wurzeln sowie der Spross/Wurzel-Translokation (alle Korrelationskoeffizienten ca. 0,8; $p < 0,05$). Die Korrelation mit dem Lipidgehalt war in dieser Studie jedoch negativ, wobei der Transfer von PFOA stärker gehemmt wurde (Steigung pro Lipidgehalt in % = -3,3; $r = 0,76$ auf logarithmischer Skala) als der von PFOS (Steigung pro Lipidgehalt in % = -0,79; $r = 0,86$ auf linearer Skala). In einer Hauptkomponentenanalyse einer Folgestudie konnten 55 % der Unterschiede in der EtFOSAA-Aufnahme über den Proteingehalt erklärt werden ($p > 0,05$). Durch Hinzufügen des Lipidgehalts wurde der Faktor auf 85% erhöht (Wen et al. 2018).

Einige Studien haben nur marginale Variationen in der PFAS-Aufnahme zwischen eng verwandten Pflanzenarten mit ähnlicher Struktur gezeigt, in anderen waren sie ausgeprägter. Dies verkompliziert Transferprognosen noch weiter. Einerseits fanden zum Beispiel Yoo et al. (2011) für die Süßgräser Wiesen-Rispengras, Hundszahngras und Rohr-Schwingel keine entscheidenden Unterschiede bei den Transferfaktoren. Zum anderen fanden Liu et al. (2017) bedeutende Unterschiede bei der Akkumulation von PFBA, PFHxA und PFHpA in Weizen- und Maiskörnern. Sogar innerhalb von Sorten der gleichen Art (Karotte) wurden einige signifikante Unterschiede festgestellt (Bizkarguenaga et al. 2016a). Darüber hinaus wurde angenommen, dass eine erhöhte Akkumulation mit einer stärkeren Biomasseproduktion in bestimmten Pflanzenabschnitten (Yamazaki et al. 2019) und allgemein mit einem verbesserten Pflanzenwachstum zusammenhängt (Blaine et al. 2014a; Zhao et al. 2013). Letzteres kann durch wachstumsfördernde Bedingungen hervorgerufen werden, wie z. B. eine erhöhte Nährstoffverfügbarkeit durch Düngung (Blaine et al. 2014a).

2.1.5 Abhängigkeit des PFAS-Transfers von nicht pflanzenspezifischen Eigenschaften

2.1.5.1 Einfluss der PFAS-Konzentration im Boden

Seit der ersten systematischen Studie zum Transfer von PFAS in Nutzpflanzen (Stahl et al. 2009) haben mehrere Studien eine generell zunehmende Akkumulation von PFAS in Pflanzen oder bestimmten Pflanzenteilen zahlreicher Arten mit steigender Bodenkonzentration festgestellt. Dies gilt sowohl für Studien unter kontrollierten Bedingungen im Gewächshaus (Blaine et al. 2013; Blaine et al. 2014a; Blaine et al. 2014b; Krippner et al. 2015; Wen et al. 2014; Zhao et al. 2014b) als auch im Freiland (Kim et al. 2019; Lee et al. 2014; Liu et al. 2017; Liu et al. 2019). Die Beziehung zwischen der Akkumulation in Pflanzen und der PFAS-Konzentration im Boden

scheint von mehreren Faktoren abzuhängen. Zum einen ist der Anstieg des Transferfaktors mit zunehmender Bodenkonzentration substanzspezifisch und wird mit zunehmender Kettenlänge tendenziell stärker (Blaine et al. 2014b; Krippner et al. 2015; Liu et al. 2019; Wen et al. 2014). Andererseits scheint der mögliche Boden-Pflanze-Transfer begrenzt zu sein, was durch abnehmende Transferfaktoren mit zunehmender PFAS-Konzentration im Boden angedeutet wird (Tabelle 2). Dies wurde auch von Blaine et al. (2013) diskutiert und hängt vermutlich damit zusammen, dass der PFAS-Transfer bei den meisten Verbindungen eher aktiv als passiv zu erfolgt (Zhang et al. 2019). Folglich wäre die Aufnahme von PFAS durch die Enzymkapazität der an der Übertragung beteiligten Enzyme begrenzt. Der passive Transfer von PFAS in Pflanzen könnte bei höheren Konzentrationen im Boden und im Porenwasser behindert werden, z. B. wenn Mizellen gebildet werden. Eine Mizellenbildung ist jedoch unwahrscheinlich, da die angewandten Konzentrationen in allen Studien weit unter den kritischen Mizellenkonzentrationen (CMC) lagen, auf die von Kissa (2001) verwiesen wird. Die CMC liegt in der Regel im mg/L-Bereich oder sogar im g/L-Bereich, was mindestens um den Faktor 1000 höher ist als die in den betrachteten Transferstudien angewendeten Konzentrationen (meist im µg/L-Bereich).

2.1.5.2 Der Einfluss des organischen Kohlenstoffs im Boden und anderer Faktoren

Neben stoffspezifischen Eigenschaften, Pflanzenarten und der Konzentration im Substrat hängt die Bioakkumulation von PFAS auch von Bodeneigenschaften ab (Blaine et al. 2013). Am verbreitetsten war die Aussage, dass eine zunehmende Menge organischer Kohlenstoff im festen Substrat (Boden, Kompost, ausgebrachter Klärschlamm usw.) mit einer abnehmenden pflanzlichen PFAS-Aufnahme zusammenhängt (Blaine et al. 2013; Blaine et al. 2014b; Bizkarguenaga et al. 2016a; Wen et al. 2014). Bizkarguenaga et al. (2016a) behaupteten sogar, der TOC-Gehalt des Bodens wirke sich stärker auf den PFAS-Transfer (PFOA, PFOS) aus als die Pflanzenarten (Salat, Karotte). Eine Normalisierung der Transferfaktoren auf den organischen Kohlenstoffgehalt im Boden konnte die Unterschiede zwischen den verschiedenen Versuchsansätzen mit unterschiedlichen Böden für PFCA weitgehend ausgleichen. Teilweise war dies auch für PFSA der Fall (Blaine et al. 2013).

Für die Wechselwirkung von PFAS mit organischem Kohlenstoff in Boden und Sediment besteht ebenfalls eine Kettenlängenabhängigkeit (Campos Pereira et al. 2018; Ahrens et al. 2015; Milinovic et al. 2015; Higgins und Luthy 2006). Eine größere Hydrophobizität bei längeren Kettenlängen ermöglicht eine bessere Sorption an Bodenpartikel und organische Substanz. Dies kann die Aufnahme durch Pflanzen behindern. Wie in Kapitel 2.1.2.2 erwähnt, können PFBA und PFPeA auch eine starke Sorption an die organische Bodensubstanz aufweisen (Guelfo und Higgins 2013). Beim Vorhandensein längererkettiger PFAA werden diese jedoch desorbiert (Gellrich et al. 2012) und stehen dann gelöst im Bodenwasser den Pflanzen zur Aufnahme zur Verfügung. Die kettenlängenabhängige Sorption von PFAA kann auch der Grund dafür sein, dass längererkettige PFAA stärker auf Änderungen der Bodenkonzentration reagieren als kürzererkettige (siehe 2.1.5.1). Eine Konzentrationszunahme bedeutet eine stärkere Besetzung der Sorptionsstellen am Sorbens. Es könnte sein, dass längererkettige PFAS diese Sorptionsstellen schneller besetzen als kurzkettige. Folglich stiege der Anteil der sich im Porenwasser befindlichen und den Pflanzen zur Verfügung stehenden langkettigen PFAS im Vergleich zu kurzkettigen PFAS proportional stärker an. Neben der Gesamtmenge kann auch die Zusammensetzung des organischen Kohlenstoffs einen wesentlichen Faktor darstellen. Blaine et al. (2013) nahmen an, dass die Fähigkeit eines Bodens, PFAS zu speichern, geringer ist, wenn der

Kohlenstoff aus frischem Kompost stammt und nicht aus einem gealterten Boden, der reicher an stabileren Ton-Huminstoff-Komplexen ist.

Hinsichtlich der Retention in Sedimenten stellten Higgins und Luthy (2006) eine zunehmende Sorption von PFAS mit abnehmendem pH-Wert (zwischen 5,7 und 7,5) und zunehmendem Salzgehalt (Ca^{2+} -Konzentration) der in den Experimenten verwendeten wässrigen Lösung fest. In der Realität würde dies die Bedingungen im Porenwasser widerspiegeln. Transferstudien mit Weizenkeimlingen und Mais in Hydrokulturlösung führten nicht zu konsistenten Ergebnissen bezüglich eines Einflusses des pH-Wertes (Krippner et al. 2014; Zhao et al. 2013). Eine Erhöhung des Salzgehalts von 0 auf 0,4 % führte jedoch zu einer Erhöhung der Transferfaktoren in Weizenwurzeln und -trieben für PFBA, PFHpA, PFOA und PFDoDA (Zhao et al. 2013; Zhao et al. 2016). Im Boden könnte diesem Effekt die erhöhte Sorption an Bodenbestandteile entgegenwirken. Daher ist auch bezüglich des Salzgehalts weitere Forschung erforderlich, um mehr Einblick in das Thema zu gewinnen.

Neben den zuvor genannten abiotischen Faktoren stellten Zhao et al. (2014b) fest, dass das gemeinsame Vorhandensein von Weizen (*Triticum aestivum* L.) und Regenwürmern (*Eisenia fetida*) die Bioverfügbarkeit von PFAS für beide Arten erhöhen kann. Insbesondere kurzkettige PFCA ($\leq \text{C7}$) akkumulierten in Weizen in höherem Maße, wenn Regenwürmer vorhanden waren. Langkettige PFCA und PFSA wiesen im Allgemeinen geringere Akkumulationen auf als in den Kontrollansätzen ohne Würmer. Für die Autorinnen und Autoren kamen dafür mehrere Gründe in Betracht: Erstens zeigen Regenwürmer verglichen mit Weizen eine signifikant höhere Bioakkumulationskapazität für hydrophobe PFAS (wie z. B. PFCA mit Kettenlängen $> \text{C7}$ und PFSA), was auf größere Protein- und Fettgehalte im Gewebe zurückgeführt wurde. Daher würden die beiden Spezies bei der Bioakkumulation dieser Substanzen konkurrieren, was zu einer verringerten Aufnahme im Weizen führen könnte. Gleichzeitig wurden kurzkettige PFCA ($< \text{C7}$) in Regenwurmkot im Vergleich zu organischem Bodenmaterial angereichert. Dies könnte die Diffusion kurzkettiger PFCA aus Wurm-Exkrementen in die Bodenlösung stimuliert haben. Folglich wäre die Konzentration kurzkettiger PFCA, die den Pflanzen aus dem Boden zur Verfügung standen, erhöht worden und damit deren Transfer in die Pflanzen. Darüber hinaus könnte die Bioturbation durch Regenwürmer die Aktivität von Mikroorganismen stimulieren, die organische Substanz im Boden zersetzen, wodurch an organische Substanz gebundene PFAS häufiger im Porenwasser gelöst werden könnten, was ihre Bioverfügbarkeit für Weizen erhöhen würde (Zhao et al. 2014b).

Ein wichtiger Faktor bei echten kontaminierten Standorten ist, ob primär der Boden selbst mit PFAS kontaminiert ist oder ob kontaminiertes Bewässerungswasser die Haupt- oder eine zusätzliche Kontaminationsquelle ist. Ergebnisse von Blaine et al. (2014b) und Gredelj et al. (2020b) zeigten, dass die Aufnahme in Pflanzen bei kontaminiertem Bewässerungswasser höher ist. Im Vergleich zu kontaminiertem Boden ist die Mobilität und Bioverfügbarkeit in diesen Szenarien erhöht. Wie in 2.1.2.3 dargelegt, kann die Kontaminationsquelle im Allgemeinen die Verfügbarkeit von PFAS für die Pflanzen beeinflussen.

2.1.6 Komplexe Transferfaktorenbestimmung beim Vorhandensein von Präkursoren

Die Beurteilung der Wechselwirkungen mit und zwischen verschiedenen Einflussfaktoren für die Aufnahme von PFAS in Pflanzen wird durch das Vorhandensein von Präkursoren zu PFAA erheblich erschwert. Diese treten in nicht unerheblicher Häufigkeit an kontaminierten Standorten auf.

Grundsätzlich kann davon ausgegangen werden, dass alle Verbindungen, die einen Perfluoralkylrest enthalten, durch Veränderungen im nicht-fluorierten Molekülteil abiotisch und/oder biotisch zu PFCA, PFSA oder PFPA abgebaut werden können (Buck et al. 2011). Entsprechende PFAA können dabei aus zahlreichen verschiedenen Vorläufern wie Fluortelomeralkoholen (FTOHs), Polyfluoralkylphosphatestern (PAPs), Sulfonamid-Derivaten, Perfluorophosphinaten (PFPIAs) etc. gebildet werden. (Ghisi et al. 2019; Zhou et al. 2020). Während die meisten bekannten PFAS-Kontaminationen auf Einsätze wässriger Feuerlöschschäume zurückzuführen sind (Einsätze, Übungen, Unfälle), sind die wichtigsten Eintragspfade für Präkursoren auf landwirtschaftliche Flächen die Ausbringung von Klärschlamm und die atmosphärische Deposition flüchtiger Verbindungen. Bei der Suche nach der Kontaminationsursache mit PFCA und PFSA in verschiedenen Umweltmatrizes wird daher immer die Frage aufkommen, ob die Verbindungen direkt in das zu untersuchende Umweltkompartiment eingebracht wurden oder ob sie durch den Abbau von Vorläufern entstanden sind. Dies kann deren Verfügbarkeit für Pflanzen beeinflussen, da die Aufnahme und/oder Anreicherung in pflanzlichem Gewebe zusätzlich oder ausschließlich (je nachdem, ob Präkursoren die einzige Quelle sind) von der Abbaukinetik ihrer Vorläufer abhängt.

Verschiedene Präkursoren wurden bereits in Studien zum Boden-Pflanze-Transfer untersucht. Dazu gehören Präkursoren von PFCA wie FTOH (Yoo et al. 2011), diPAP (Bizkarguenaga et al. 2016b; Lee et al. 2014), FTUCA (Bizkarguenaga et al. 2016a; Eun et al. 2020; Lee et al. 2014), und Präkursoren von PFSA wie EtFOSAA, EtFOSA, FOSA (Bizkarguenaga et al. 2016a; Eun et al. 2020; Wen et al. 2018; Yamazaki et al. 2019). Zhou et al. (2020) untersuchten vier PFOS-Ersatzstoffe: 6:2 Fluortelomersulfonsäure (6:2 FTSA), 6:2 chlorierte Polyfluoralkylethersulfonsäure (6:2 Cl-PFESA) und zwei PFPIA (C6/C6 und C8/C8 PFPIA) in einem Boden-Pflanze-System.

Bei einigen Präkursoren kann ihr hydrophober Charakter und ihre relativ große Molekülgröße den Transfer durch Pflanzenmembranen behindern (Davson und Danielli 1943). Deshalb wurde ihr Transfer in vegetative Pflanzenkompartimente als gering eingestuft. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass ein Großteil dieser Präkursoren bereits im Boden durch mikrobielle Aktivitäten in der Rhizosphäre und pflanzeigene Wurzelexsudate abgebaut wird und nicht erst nach der Aufnahme in die Pflanzen (Bizkarguenaga et al. 2016b; Wen et al. 2018). Es gibt jedoch Ergebnisse, die darauf hindeuten, dass Präkursoren zumindest teilweise innerhalb der Pflanzen abgebaut werden (Bizkarguenaga et al. 2016a; Bizkarguenaga et al. 2016b; Lee et al. 2014; Wen et al. 2018). Dies ist vor allem dann wahrscheinlich, wenn die Präkursorsubstanzen hinreichend oder sogar besser wasserlöslich sind als ihre PFAA-Endprodukte, zum Beispiel bei Sulfonamidsäuren und ihren PFSA-Endprodukten. Wen et al. (2018) stellten beispielsweise innerhalb von 60 Tagen einen kontinuierlichen Anstieg der PFOS-Konzentration in sieben Pflanzenarten fest, während die Konzentrationen seiner Vorläufer EtFOSAA, EtFOSA, FOSA und FOSAA in der zweiten Hälfte des Experiments abnahmen. Dies weist auf einen weiteren Abbau der Vorläufer zum Endprodukt PFOS innerhalb der Pflanzen hin.

Insbesondere hydroponische Studien könnten Einblicke in Abbauprozesse geben. In letzter Zeit entstand eine zunehmende Zahl an Hydrokulturstudien mit Präkursoren zu PFAA (Zhou et al. 2019; Zhao et al. 2019; Zhao et al. 2018b). Diese Studien lieferten eindeutige Hinweise auf den Abbau von Präkursoren innerhalb der Pflanzen, da sowohl die Verbindungen selbst als auch (intermediäre) Abbauprodukte in pflanzlichen Geweben gefunden wurden. Zum Beispiel fanden Zhou et al. (2019) Perfluorhexanphosphonsäure (PFHxPA), Perfluoroctanphosphonsäure (PFOPA), 1H-perfluorhexan und 1H-perfluorctan als Abbauprodukte von C6/C6- und C8/C8-

PFPiAs in Weizen. PFPiAs scheinen einen Phase-I-Stoffwechsel (z. B. Oxidation) zu durchlaufen, der durch Enzyme der Cytochrom-P450-Gruppe in den Wurzeln katalysiert wird. Diese Enzyme sind nachweislich auch am Abbau von Fluortelomersulfonsäuren (FTSA) beteiligt (Zhao et al. 2019) und können ebenfalls in den Abbau von FTOH in Pflanzen involviert sein (Zhang et al. 2016). Obwohl dies wider besseren Wissens der Autorinnen und Autoren bisher nicht spezifisch getestet wurde, ist die Beteiligung von Cytochrom-P450 am diPAP-Abbau in Pflanzen aufgrund der Rolle dieser Enzyme beim Abbau mehrerer Organophosphor-Ester sehr wahrscheinlich (Wan et al. 2017). Für den Abbau von FTOH gibt es auch Hinweise auf die Beteiligung von Alkohol-Dehydrogenasen, Aldehyd-Dehydrogenasen und Glutathion-S-Transferase. Dies wurde in Sojabohnenwurzeln bei einer Exposition mit 8:2 FTOH nachgewiesen (Zhang et al. 2016).

Der PFAS-Transfer von und in Gegenwart von Präkursoren scheint von den gleichen Faktoren abzuhängen, wie bei PFAA. Dies schließt die Hydrophobizität einer Substanz, die Pflanzenarten und -kompartimente (Wurzelexsudate, Proteingehalt usw.) und den Gehalt an organischem Kohlenstoff im Boden mit ein (Bizkarguenaga et al. 2016a; Bizkarguenaga et al. 2016b; Wen et al. 2018; Zhou et al. 2020). Darüber hinaus fanden Bizkarguenaga et al. (2016b) höhere Transferfaktoren für Salat (2,45–3,19) als für Karotte (0,81–0,94), wenn PFOA direkt auf den Boden ausgebracht wurde. Wenn PFOA aber aus aufgebrachtem 8:2 diPAP gebildet wurde, wiesen Karotten (0,86–1,43) höhere Transferfaktoren auf als Salat (0,089–0,093). Darüber hinaus waren bei Salat auf einem Boden mit organischem Kohlenstoffgehalt von $2,3 \% \pm 0,5 \%$ die Transferfaktoren von direkt appliziertem PFOA denen von PFOA, das aus 8:2 diPAP gebildet wurde sehr ähnlich. Auf Böden mit einem sehr hohen Gehalt an organischem Kohlenstoff ($53 \% \pm 9 \%$) waren die Transferfaktoren für aus Präkursoren gebildetem PFOA jedoch nur halb so hoch wie die von direkt appliziertem PFOA. Außerdem war bei einem höheren Gehalt an organischem Kohlenstoff die Endkonzentration von 8:2 diPAP im Boden deutlich niedriger, während die PFOA-Konzentration viel höher war. Die Autorinnen und Autoren schrieben die Unterschiede pflanzenspezifischen Wurzelexsudaten zu, die den Abbau der Präkursoren beeinflussen und nicht relevant sind, wenn das endgültige Abbauprodukt direkt auf den Boden aufgebracht wird. Zur Untermauerung dieser Annahme fanden die Autorinnen und Autoren unterschiedliche intermediäre Abbauprodukte bei An- und Abwesenheit von Pflanzen. Jene hingen auch davon ab, welche der beiden Pflanzenarten vorhanden war. Das zweite Beispiel zeigt, dass der höhere TOC des Bodens die Verbindungen anscheinend besser im Boden zurückhält, aber auch den Abbau der Präkursoren fördert (Bizkarguenaga et al. 2016b).

Unter Berücksichtigung all dieser zusätzlichen Wechselwirkungen kann die Berechnung von Transferfaktoren aus direkt aufgetragenen Endprodukten in Gewächshausexperimenten nicht direkt auf Szenarien mit Präkursoren übertragen werden. Aufgrund der langen Halbwertszeiten (z. B. 0,85 a bis 1,8 a für untersuchte FTOH) und ihrer geringen Mobilität im Boden (keine Auswaschung in tiefere Bodenschichten) stellen Präkursoren wie FTOH und PAP langlebige Reservoirs für eine kontinuierliche Nachlieferung von PFAA dar (Janda et al. 2019; Lee et al. 2014; Washington et al. 2010; Yoo et al. 2010). Lee et al. (2014) zeigten, dass die PFAA-Konzentrationen in mit PAP kontaminiertem Klärschlamm und Papierfaserschlamm beschickten Böden über einen Zeitraum von fünf Monaten relativ stabil blieben.

2.1.7 Zusammenfassung der Literaturrecherche zu PFAS

Die wesentlichen Einflussfaktoren des Boden-Pflanze-Transfers von PFAS fasst Tabelle 3 zusammen. Die Molekülstruktur (Perfluoralkylkettenlänge, funktionelle Gruppen) und die Molekülgröße von PFAS definieren deren Hydrophobizität und die Stärke spezifischer Wechselwirkungen mit Bodenbestandteilen und Pflanzengeweben (Sorption, Membranpassage).

Kombiniert mit Boden- (organischer Kohlenstoffgehalt, organische Kohlenstoffstruktur, Salzgehalt) und Pflanzencharakteristika wird die Mobilität und Retardierung im Boden/Pflanze-System bestimmt. Um speziell die Verfügbarkeit von PFAS für Pflanzen zu bestimmen, muss auch das Eintragsmedium für die Bodenkontamination (Klärschlamm, Bewässerungswasser, organische Lösung in Gewächshausstudien, Endprodukte oder Abbauprodukte aus Präkursoren) berücksichtigt werden. Die weitere Translokation innerhalb der Pflanze hängt von spezifischen Merkmalen der Pflanzenart ab, zu denen die Struktur der Pflanzenorgane (Wurzeln, Blätter usw.), der Protein- und Lipidgehalt bestimmter Pflanzenkompartimente, die Transpirationsrate und die Wurzelexsudate gehören. Membranbarrieren, wie der Casparische Streifen und das Kambium, scheinen eine entscheidende Rolle für die Aufnahme und Translokation von PFAS zu spielen. Dem Transpirationsstrom folgend, müssen PFAS auf dem Weg von den Wurzeln durch das Xylem, während des Übergangs in das Phloem, und beim Weitertransport in Speicher- und Fortpflanzungsorgane eine wachsende Zahl von Transferbarrieren überwinden. Offenbar bewirkt dieses Barriersystem, dass sich der Großteil der PFAS in vegetativen Pflanzenkompartimenten anreichert, und dass Speicher- und Fortpflanzungsorgane vor einer höheren Anreicherung von PFAS geschützt werden. Auf den erhöhten Transfer in vegetative Kompartimente sollte insbesondere beim direkten Verzehr von Blattgemüse geachtet werden und bei Pflanzen, deren vegetative Kompartimente (z. B. Stroh) vorzugsweise an Nutztiere verfüttert werden (Lechner und Knapp 2011). Eine neuere Studie zeigte auch, dass der Kontakt von Gemüse mit dem Boden unabhängig von seiner biologischen Funktion eine Rolle spielen kann, da mikrometergroße Bodenpartikel auch nach der Reinigung auf der Oberfläche verbleiben können (Eun et al. 2020). Dieses Ergebnis impliziert eine besondere Bedeutung für die separate Analyse von Schalen, insbesondere bei unterirdisch angebautem Gemüse. Es stellt frühere Ergebnisse nicht per se in Frage, da in älteren Studien oft mit vergleichsweise hohen PFAS-Konzentrationen gearbeitet wurde und der Einfluss jener nicht entfernbaren Rückstände eher gering ist. Dennoch sollte diese Tatsache bei möglichen zukünftigen Studien mit geringen PFAS-Konzentrationen im Boden berücksichtigt werden.

Des Weiteren veranschaulicht die Literaturrecherche, dass die meisten Studien zur PFAS-Aufnahme bisher nur die Endprodukte des PFAS-Abbaus (insbesondere PFAA) und nur sehr wenige Präkursoren untersuchten. Hinsichtlich der Pflanzenfamilien der Solanaceae (z. B. Tomaten, Kartoffeln) und Amaranthaceae (z. B. Spinat, Frühlingszwiebel), zu denen wichtige Nahrungspflanzen gehören, gab es keine Studien des Transfers von Präkursoren. Es besteht auch eine Wissenslücke bezüglich des Transfer ultra-kurzkettiger PFAA ($\leq C3$). Insbesondere die Aufnahme ultra-kurzkettiger PFSA (TFMSA, PFPrSA) wurde noch nicht dokumentiert (möglicherweise, weil ihre Bestimmung mit traditioneller RP-Chromatographie schwierig ist und nur wenige Extraktionsmethoden existieren). Darüber hinaus liegt nur eine Studie über die Endprodukte PFPA vor, welche Transferfaktoren in hydroponischer Lösung liefert (Zhou et al. 2019), aber bisher sind keine Transferfaktoren für die Kultivierung im Boden verfügbar.

Außerdem wurde die Mehrzahl der Studien in Gewächshausversuchen unter kontrollierten Bedingungen durchgeführt, bei denen die untersuchten Verbindungen auf den Boden oder in das Bewässerungswasser dotiert wurden. Diese Art des Versuchsaufbaus ist gut kontrollierbar und führte zu guten Erkenntnissen über die prinzipielle Funktionsweise des PFAS-Transfers in Pflanzen. Die normalerweise teilweise organische Lösung, die für die Beschickung des Bodens verwendet wird, stellt jedoch ein anderes Liefermedium dar als typische Kontaminationsquellen auf dem Feld. Darüber hinaus kann aufgrund des begrenzten Raums in den Töpfen eine viel bessere Durchwurzelung im Vergleich zum Feld auftreten, was die potenzielle Stoffaufnahme beeinflusst. Daher kann diese Art des Versuchsaufbaus unrealistische Szenarien schaffen und

nicht vollständig auf die realen Bedingungen im Feld angewandt werden. Ein weiteres Problem ergibt sich aus dem Vorhandensein bekannter und potentiell unbekannter Präkursoren an realen kontaminierten Standorten. Es ist daher von entscheidender Bedeutung, die PFAS-Aufnahme an kontaminierten Standorten im Feld zu untersuchen, um zu sehen, wie sich die Transferfaktoren von PFAA von den Bedingungen im Gewächshaus unterscheiden und ob das Transferfaktoren-Konzept bei gleichzeitigem Abbau von Präkursoren überhaupt angewendet werden kann. Um diese Frage zu beantworten, werden langfristige Untersuchungen mit dem Ziel nötig sein, Veränderungen der (messbaren) Konzentrationen von Verbindungen im Laufe der Zeit zu ergründen. Nur konzeptuelle Modelle, die die Bedingungen der realen Welt ausreichend beschreiben, können eine Grundlage für eine angemessene Bewertung des Risikos schaffen.

Tabelle 3: Zusammenfassung der wesentlichen Einflussfaktoren des Boden-Pflanze-Transfers von PFAS.

Substanzspezifisch	Auswirkung 1	Auswirkung 2
Perfluoralkylkettenlänge	Hydrophobizität	Membrandurchlässigkeit
Funktionelle Gruppe(n) / Kopfgruppe		
Molekülgröße		
Pflanzenspezifisch		
Proteingehalt		
Lipidgehalt		
Transpirationsrate		
Länge der Vegetationsperiode		
Organstruktur (z.B. Wurzeln, Blätter)		
Kompartiment		
Artenspezifische Wurzelexsudate		
Boden- und Porenwasserspezifisch		
Nährstoffe	→ Pflanzenwachstum	→ PFAS-Aufnahme und Verteilung
Organischer Kohlenstoffgehalt		
Zusammensetzung des org. C	(insbes. Huminstoffe)	
Salinität		
(pH) bisher nicht eindeutig!		
Kontaminiertes Medium		
Klärschlamm		
Bewässerungswasser		
Dotierlösung	(nur bei kontrollierten Gewächshausstudien)	
Staubpartikel	(normalerweise weniger relevant)	
Luft	(normalerweise weniger relevant)	
Endprodukte (PFAA, PFPA)		
Präkursoren	(z. B. FTOH, PAP, PFPIA, (Et)FOSA(A))	

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

2.2 Länderabfrage

Neben der Literaturrecherche, die sich auf von Experten begutachtete Artikel (peer-reviewed) in nationalen und internationalen Fachzeitschriften fokussierte, sind Jahresberichte von landwirtschaftlichen Untersuchungsanstalten sowie unveröffentlichte Daten aus dem Vor-Ernte-Monitoring der Länder, etc. ebenso aussichtsreiche Quellen zur Berechnung von Transferfaktoren. Es war davon auszugehen, dass bei den Ländern in den vergangenen Jahren zahlreiche Daten erhoben wurden, die keinen Eingang in die internationale Fachliteratur fanden, da sie i) lediglich eine lokale Relevanz besitzen, ii) die Daten über Jahre hinweg mit analytischen Standardmethoden generiert werden und so der Innovationsgrad für eine Publikation fehlt und iii) das Hauptaugenmerk von Behörden, im Gegensatz zur universitären Forschung, nicht auf der Publikation in Fachzeitschriften liegt. Da diese Daten jedoch einen wichtigen Beitrag für eine Übersicht und Auswertung zu vorliegenden Erkenntnissen zu PFAS in Böden darstellen, wurde eine Länderabfrage zum Vorliegen von Monitoringdaten zu PFAS und PBDE sowie zu durchgeführten Untersuchungen hinsichtlich des Transfers Boden-Pflanze erarbeitet. Die Länderabfrage zum Datenbestand in den Bundesländern enthielt ein Anschreiben, eine Abfragetabelle und die dazu gehörigen Erläuterungen und wurde sowohl mit dem Umweltbundesamt, Dessau (UBA) als auch dem Projektbegleitkreis abgestimmt. Um der Abfrage einen möglichst großen Nachdruck zu verleihen, erfolgte der Versand am 10.04.2019 direkt durch das UBA. Adressaten waren u. a. das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMU) sowie die Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO). Diese wurden gebeten die Abfrage entsprechend an die Länderkollegen weiterzuleiten. Rückläufe aus den Ländern liefen zentral beim UBA zusammen.

In der PFAS-Länderabfrage wurden Pflanzen- und Bodendaten aus Baden-Württemberg, Hessen, Nordrhein-Westfalen und Niedersachsen bereitgestellt. Abbildung 4 zeigt die Anzahl der Pflanzenanalysen pro Bundesland.

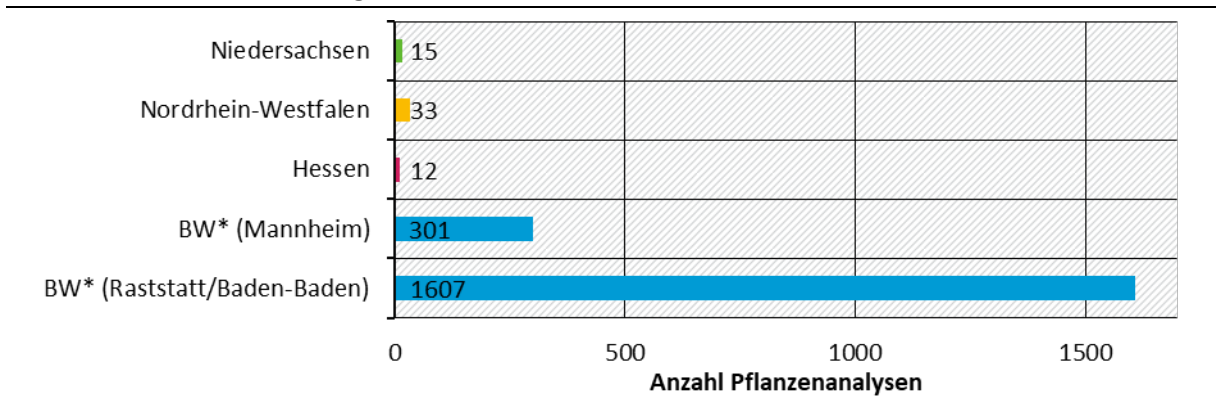
Weit überwiegend stammten die Daten aus Baden-Württemberg, wo in zwei Gebieten mit großflächigen PFAS-Bodenbelastungen (Landkreise Rastatt/Baden-Baden und Mannheim) Proben genommen wurden. In Rastatt wurden 76 verschiedene Kulturen an unterschiedlichen Standorten untersucht. Unter anderem waren die Kulturen verschiedene Getreide-, Gemüse- und Futterpflanzen. Insgesamt wurden 1607 Pflanzenproben untersucht. Bei jeder Probe wurde der Gehalt von 13 verschiedenen PFAS ermittelt. Bei 697 Bodenproben wurden meist 20 PFAS-Einzelstoffe analysiert. Im zweiten Gebiet, bei Mannheim, wurden Proben von 21 Kulturen an 273 Standorten genommen. Bei insgesamt 301 Pflanzenproben wurden jeweils 13 verschiedene PFAS-Einzelstoffe analysiert. Die untersuchten Kulturen bestanden aus verschiedenen Getreide- und Gemüsearten, wie Mais, Winterweizen und Kartoffeln. In Mannheim wurden für die Ermittlung von PFAS-Gehalten im Boden 274 Proben gezogen. Die Bodenproben wurden jeweils auf 14 PFAS-Einzelstoffe analysiert.

Für Hessen wurden Werte für Gerste von sechs Standorten übermittelt. Je Standort wurde die Gerste in Spross und Korn geteilt. Insgesamt wurden zwölf Proben auf jeweils 14 PFAS-Einzelstoffe analysiert. Die Bodenproben wurden in zwei bis drei Bodentiefen gezogen, in denen die Gehalte von 17 verschiedenen PFAS-Einzelstoffen ermittelt wurden.

In Nordrhein-Westfalen, und Niedersachsen ergab die Umfrage nur Werte für jeweils zwei PFAS-Einzelstoffe (PFOA, PFOS), die in Böden und Pflanzen untersucht wurden. In Nordrhein-Westfalen wurden vier Kulturen (Sommerweizen, Silomais, Kartoffel, Weidelgras) auf 12 Standorten untersucht. Pro Standort erfolgten zwei bis vier Wiederholungen der Laboranalysen.

Somit ergaben sich insgesamt 33 Analysen von Pflanzenproben, bei denen die Gehalte von PFOA und PFOS ermittelt wurden. Die Bodenproben wurden in zwei Bodentiefen pro Standort mit zwei oder drei Messwiederholungen gezogen und, wie die Pflanzen, auf PFOS und PFOA untersucht. In Niedersachsen wurden über drei Jahre fünf Kulturen (Sommergerste, Wintergerste, Triticale, Mais, Feldgras) an drei Standorten auf die beiden Stoffe untersucht. Beim Feldgras wurden mehrere Schnitte entnommen. Für die Bodenuntersuchung wurden pro Standort der Kulturen Bodenproben in drei Bodentiefen gezogen.

Abbildung 4: Anzahl der bei der Länderabfrage übermittelten Pflanzenanalysen in Baden-Württemberg, Hessen, Nordrhein-Westfalen und Niedersachsen.



*= Baden-Württemberg

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

2.3 Erweiterte Länderabfrage

Als Basis für eine weitergehende Auswertung mit dem Ziel, den Transfer von PFAS aus dem Boden in verschiedene Pflanzenarten besser abschätzen zu können, ist z.B. Wang et al. (2020b) und Schilling Costello und Lee (2020) zu Folge, neben der PFAS Belastung der Böden, die Betrachtung weiterer Bodeneigenschaften sinnvoll. Daher wurden im Rahmen des Projektes im Herbst und Winter 2020/2021 Bodenproben von PFAS-belasteten Flächen im Raum Mittelbaden gezogen, um deren Bodenart, pH-Wert und organischen Kohlenstoffgehalt (C_{org}) zu bestimmen. Nach der Konsolidierung von Teilflächen einzelner Schläge, Abgleich aller Flächenbezeichnungen im Flächenverzeichnis und Reduktion der Flächen auf diejenigen, auf denen im Laufe der Zeit mindestens ein positiver PFAS-Befund in den Pflanzen detektiert wurden, verblieben von den ursprünglich 600 zu untersuchenden Flächen noch 438 real unterschiedliche Flächen zur Beprobung. Die Flächen wurden nach bisherigem Kenntnisstand hauptsächlich im Zeitraum von 2000 bis 2008 durch die Aufbringung von mit Papierschlammern belastetem Kompost verunreinigt (Regierungspräsidium Karlsruhe 2018). Nach momentanem Stand sind insgesamt 1159 ha im Raum Rastatt/Baden-Baden nachweislich mit PFAS verunreinigt (Regierungspräsidium Karlsruhe 2021), wovon die 438 hier auf Bodenart (VDLUFA-Verbandsmethode MB1-D 2.1), pH-Wert (Boden: 0,01 mol $CaCl_2$ = 1:2,5) und C_{org} -Gehalt (VDLUFA-Verbandsmethode MB1-A 4.1.3.2) untersuchten Flächen eine Teilmenge bilden.

Für die untersuchten Flächen lagen sowohl Pflanzenprobenanalysen verschiedener Jahre aus dem Vor-Ernte-Monitoring (Details siehe <https://rp.baden-wuerttemberg.de/rpk/abt5/ref541/pfc/seiten/landwirtschaft/>) als auch i. d. R. einmalige Bodenuntersuchungen (siehe unten) in Form von Eluat- und Feststoffanalysen vor, letztere jedoch nicht einheitlich für alle Flächen. Bei einigen Flächen lagen mehrere Bodenproben

verschiedener Arealgrößen für eine Pflanzenbeprobung vor. In diesen Fällen wurden für die PFAS-Gehalte im Boden sowie für C_{org} - und pH-Werte die gewichteten Mittelwerte auf Basis der jeweiligen Flächengröße bestimmt und die dominierende Bodenart für die Fläche übernommen. Nach Abgleich der Pflanzen- und Bodenproben mit dem Geoportal Rastatt und der Konsolidierung von Teilflächen verblieben von den 438 beprobten Flächen noch 394 Einzelflächen in der Auswertung.

Auf diesen 394 PFAS-verunreinigten Flächen wurden im Rahmen des Vor-Ernte-Monitorings im Raum Rastatt/Baden-Baden in der Zeit von 2015 bis 2020 insgesamt 855 Proben von 77 Kulturen auf PFAS nach VDLUFA-Verbandsmethode MB7-3.3.2.5 (2011) analysiert (Tabelle 6). Über die Jahre wurden die Pflanzen auf bis zu 23 PFAS-Einzelverbindungen (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFBS, PFPeS, PFHxS, PFHpS, PFOS, PFDS, PFOSA, HPFHpA, H2PFDA, H4PFUnDA, 4:2 FTS, 6:2 FTS, 8:2 FTS und PFNS) analysiert.

Die Böden der 394 Flächen in der Auswertung wurden zwischen 2013 und 2020 im Rahmen der Erkundung von Verdachtsflächen durch von den Bodenschutzbehörden beauftragte Ingenieurbüros auf einzelne PFAS untersucht. Für 368 Flächen lagen Bodeneluatanalysen (DIN 19529, 2015 und DIN 38407-42, 2011) in der Tiefe von 0–30 cm sowie für 208 Flächen Bodeneluatanalysen in der Tiefe von 30–60 cm vor. Für 331 Flächen lagen Ergebnisse aus Bodenfeststoffanalysen (DIN 38414-14, 2011) für PFAS in der Tiefe von 0–30 cm sowie für 208 Flächen in der Tiefe von 30–60 cm vor. Das Spektrum an PFAS, die in Bodeneluaten gemessen wurden, umfasste PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFBS, PFPeS, PFHxS, PFHpS, PFOS, PFDS, PFOSA, HPFHpA, H2PFDA, H4PFUnDA, 4:2 FTS, 6:2 FTS, 8:2 FTS, PFTriDA, PFTeDA, FOSAA und PFNS. Für alle untersuchten Substanzen gab es Proben mit Gehalten oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,001 µg/L. In die Auswertung wurde auch die Quotientensumme auf Basis der Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS) (UM 2018) (Tabelle 4) sowie die Belastungskategorie (Tabelle 5) für mit PFAS verunreinigte landwirtschaftliche Flächen des Regierungspräsidiums Karlsruhe einbezogen. Da diese Parameter sich aus den Bodeneluatgehalten in 0–30 cm Tiefe berechnen, wurde die vorliegende Auswertung auf diese PFAS-Bodendaten fokussiert.

Die Quotientensumme (QS) errechnet sich nach dem Erlass des Ministeriums für Umwelt, Klima, und Energiewirtschaft Baden-Württemberg (UM) vom 21.08.2018 (UM 2018) aus der Summe der Quotienten der gemessenen Einzelstoffkonzentration und des jeweils zugehörigen GFS-Werts aus Bodeneluatanalysen.

Tabelle 4: Geringfügigkeitsschwellenwerte für PFAS in Trinkwasser und Sickerwasserproben.

PFAS	Geringfügigkeitsschwellenwert / (µg/L)
PFBA	10
PFHxA	6
PFOA	0,1
PFNA	0,06
PFBS	6
PFHxS	0,1
PFOS	0,1

Quelle: UM 2018

Die Belastungskategorie für die landwirtschaftlich genutzten Flächen basiert auf der Quotientensumme der jeweiligen Fläche sowie dem Gehalt an kurzkettigen PFAS ($PFCA \leq C7$, $PFSA \leq C5$) (siehe Tabelle 5).

**Tabelle 5: Belastungskategorien mit PFAS verunreinigter Böden in Mittelbaden.
QS = Quotientensumme.**

Belastungskategorie (BK) Bodenprobe	Verunreinigung
0 Nicht untersucht	
1 $QS < 1$	keine
2 $QS > 1$ und Summe der kurzkettigen PFAS bis 1,5 µg/L	leicht
3 $QS > 1$ und Summe der kurzkettigen PFAS zwischen 1,5 und 3,0 µg/L	mittel
4 $QS > 1$ und Summe der kurzkettigen PFAS > 3,0 µg/L	hoch

Quelle: Regierungspräsidium Karlsruhe und LTZ Augustenberg 2021

Da nicht für alle Böden Eluatanalysen vorlagen, konnte die Belastungskategorie (BK) nicht für alle Böden ausgewiesen werden (= BK unbekannt).

Tabelle 6: Mittelwerte der Summe detektierter Einzelverbindungen (PFAS) in µg/kg oberhalb der Bestimmungsgrenze von 2 µg/kg (± Standardabweichung) unterteilt nach Belastungskategorie (BK) des Bodens. Werte für Obst und Gemüse beziehen sich auf µg/kg Frischmasse, alle anderen Werte auf µg/kg Trockensubstanz. Soweit kein Pflanzenteil gesondert angegeben ist, beziehen sich die PFAS-Gehalte auf das Haupternteprodukt der jeweiligen Kultur. n = Anzahl untersuchter Proben, NA = nicht anwendbar.

Kultur (Pflanzenteil)	BK 1		BK 2		BK 3		BK 4		BK unbekannt	
	Σ PFAS	n	Σ PFAS	n	Σ PFAS	n	Σ PFAS	n	Σ PFAS	n
Ackergras		0	17,05 (± 12,82)	4	50,8 (± 43,7)	7		0		0
Asiasalat		0		0		0		0	<BG (± NA)	1
Batavia		0		0		0		0	<BG (± NA)	1
Blumenkohl		0		0		0		0	26,3 (± NA)	1
Brokkoli		0	<BG (± NA)	1		0		0		0
Buschbohne (Frucht)	5,67 (± 5,69)	3	<BG (± NA)	1		0		0		0
Cocktailtomate (Frucht)	2,38 (± 0,93)	4	215 (± 112)	4		0		0	11,5 (± 0,71)	2
Eichblatt, grün		0		0		0		0	3,27 (± 1,96)	3
Eichblatt, rot		0		0		0		0	2 (± NA)	1
Erdbeeren (Frucht)	6 (± NA)	1	10,56 (± 7,5)	9	14,5 (± 12,02)	2		0	2,53 (± 1,86)	3
Feldsalat		0	5 (± 1,41)	2	31 (± NA)	1	24,5 (± NA)	1	4,4 (± NA)	1
Fenchel		0	<BG (± NA)	2		0		0		0
Flower Sprouts		0	<BG (± NA)	1		0		0		0
Grasanbau (Grünschnitt)		0	30 (± NA)	1	435,67 (± 63,6)	3		0		0
Gründüngung		0	19,63 (± 15,19)	3		0		0		0
Grünkohl	<BG (± NA)	1		0		0		0	49,33 (± 27,9)	3

TEXTE Erarbeitung von fachlichen Grundlagen für die Ableitung von Bewertungsmaßstäben für weitere bodenrelevante, bisher nicht in der BBodSchV enthaltenen Schadstoffe und Schadstoffgruppen in Böden (Schwerpunkt PFAS) im Wirkungspfad Boden-Pflanze (FLUORTRANSFER)

Kultur (Pflanzenteil)	BK 1		BK 2		BK 3		BK 4		BK unbekannt	
	Σ PFAS	n	Σ PFAS	n	Σ PFAS	n	Σ PFAS	n	Σ PFAS	n
Gurke		0		0		0		0	<BG (± NA)	3
Hafer (Körner)		0	1,33 (± 0,58)	3	4 (± NA)	1		0		0
Hanf (Blätter)	34 (± NA)	1		0	659 (± 931)	3		0		0
Hanf (Samen)	<BG (± NA)	1		0	20,67 (± 22,1)	3		0		0
Hanf (Stängel)	2 (± NA)	1		0	9,67 (± 10,69)	3		0		0
Himbeeren (Frucht)		0	5 (± 6,93)	3	<BG (± NA)	1		0	2 (± NA)	1
Himbeeren, spät (Frucht)		0	<BG (± NA)	2		0		0		0
Johannisbeere (Frucht)		0		0		0		0	2 (± NA)	1
Kartoffel		0	5,5 (± 6,36)	2	<BG (± NA)	1		0		0
Kartoffel (Knolle, geschält)		0	19 (± NA)	1		0		0		0
Kleegras		0	10 (± NA)	1		0		0		0
Kohlrabi (Blätter)		0	2 (± NA)	1		0		0		0
Kohlrabi (Knolle)		0	<BG (± NA)	1		0		0	<BG (± NA)	2
Kopfsalat	<BG (± NA)	1	2 (± NA)	1		0		0	<BG (± NA)	1
Körnermais (CCM)		0	2,7 (± NA)	1	1,92 (± 0,89)	5	17,91 (± 24,57)	11		0
Körnermais (Körner)	3 (± 1,41)	2	1,7 (± 1,7)	43	1,98 (± 2,05)	44	2,53 (± 3,49)	58	4 (± NA)	1
Lauch		0	<BG (± NA)	4		0		0		0
Mais (Ganzpflanze)		0	38 (± NA)	1	107 (± NA)	1		0		0
Mangold	<BG (± NA)	1	<BG (± NA)	1		0		0	<BG (± NA)	1

Kultur (Pflanzenteil)	BK 1		BK 2		BK 3		BK 4		BK unbekannt	
	Σ PFAS	n	Σ PFAS	n	Σ PFAS	n	Σ PFAS	n	Σ PFAS	n
Melone		0	4 (± NA)	1		0		0	<BG (± NA)	3
Miscanthus		0	40 (± NA)	1		0		0		0
Miscanthus (Rhizome)		0	21 (± NA)	1		0		0		0
PakChoi	<BG (± NA)	2		0		0		0		0
Petersilie	1,5 (± 0,71)	2	1,55 (± 0,78)	2		0		0		0
Portulak		0		0		0		0	<BG (± NA)	1
Postelein		0		0		0		0	<BG (± NA)	3
Radieschen		0		0		0		0	1,4 (± 0,98)	6
Romanesco		0	<BG (± NA)	1		0		0	<BG (± NA)	1
Rosenkohl		0	<BG (± NA)	2		0		0	<BG (± NA)	1
Rote Beete		0	<BG (± NA)	1		0		0		0
Rucola		0		0		0		0	2,7 (± 2,4)	5
Saatmais (Ganzpflanze)	5,08 (± 1,99)	4	37,7 (± 33,9)	7	72 (± NA)	1	113 (± 48,1)	2	4 (± 2,65)	3
Saatmais (Körner)	<BG (± NA)	3	7 (± 8,49)	2	<BG (± NA)	1	6,08 (± 5,86)	4	1,73 (± 0,64)	3
Salat	<BG (± NA)	1	2 (± 1,73)	5		0		0	1,57 (± 0,98)	3
Sellerie (Blätter)		0		0		0		0	<BG (± NA)	1
Sellerie (Knolle)		0		0		0		0	<BG (± NA)	1
Silomais		0	6 (± NA)	1	53,55 (± 33,2)	2	463 (± 561)	2		0
Silomais (Körner)		0	26 (± NA)	1	18,5 (± 24,8)	2		0		0

Kultur (Pflanzenteil)	BK 1		BK 2		BK 3		BK 4		BK unbekannt	
	Σ PFAS	n	Σ PFAS	n	Σ PFAS	n	Σ PFAS	n	Σ PFAS	n
Soja (Körner)	2 (± NA)	1	21 (± NA)	1	0	0	0	0	0	0
Sommergerste (Körner)	0	0	<BG (± NA)	2	<BG (± NA)	2	1,4 (± 0,7)	10	0	0
Sommerhafer (Körner)	0	0	7 (± NA)	1	0	0	0	0	2 (± NA)	1
Sommerhartweizen (Körner)	0	0	8 (± NA)	1	0	0	0	0	0	0
Sommerweizen (Körner)	0	0	17 (± NA)	1	0	0	0	0	0	0
Sonnenblume (Körner)	0	0	28 (± NA)	1	0	0	0	0	0	0
Sonnenblume (Restpflanze)	0	0	12 (± NA)	1	0	0	0	0	0	0
Spargel (Stangen)	0	0	3,16 (± 3,85)	32	3,56 (± 4,33)	9	22 (± 14,14)	2	6,25 (± 8,62)	4
Spargel (Stangen, geschält)	0	0	4,33 (± 3,45)	6	10 (± 7,07)	2	25 (± 2,83)	2	0	0
Spargel, grün (Stangen)	0	0	3,2 (± 2,69)	3	0	0	0	0	0	0
Spinat	<BG (± NA)	1	<BG (± NA)	1	0	0	0	0	<BG (± NA)	2
Spitzkohl	<BG (± NA)	1	0	0	0	0	0	0	4,6 (± NA)	1
Stachelbeere (Frucht)	1,25 (± 0,5)	4	0	0	1,25 (± 0,5)	4	0	0	2 (± NA)	1
Staudensellerie	0	0	<BG (± NA)	2	0	0	0	0	0	0
Sudangras (Ganzpflanze)	0	0	0	0	0	0	669 (± NA)	1	0	0
Tomate (Frucht)	2,42 (± 1,55)	5	0	0	0	0	0	0	2,33 (± 1,53)	3
Topinambur (grüner Pflanzenteil)	0	0	200 (± NA)	1	0	0	0	0	0	0
Topinambur (Knolle)	4,3 (± 0,42)	2	22,5 (± 27,2)	5	43,6 (± 35,5)	3	9 (± NA)	1	6,57 (± 5,19)	7
Weidelgras	0	0	10 (± 9,54)	3	0	0	11 (± NA)	1	0	0

Kultur (Pflanzenteil)	BK 1		BK 2		BK 3		BK 4		BK unbekannt	
	Σ PFAS	n	Σ PFAS	n	Σ PFAS	n	Σ PFAS	n	Σ PFAS	n
Weidelgras (Erntereste)		0	12 (± NA)	1		0		0		0
Weihnachtsbäume (Ast)		0	<BG (± NA)	1	8 (± NA)	1		0		0
Weihnachtsbäume (Nadeln)		0	12 (± NA)	1	123 (± NA)	1		0		0
Wiese	6 (± NA)	1	25,5 (± 24,5)	10	58,4 (± 82,6)	8	396 (± 683)	5		0
Winterdinkel (Körner)		0	1,6 (± 0,85)	2	17,03 (± 5,01)	3		0		0
Wintergerste (Körner)	2 (± NA)	1	<BG (± NA)	9	1,97 (± 1,39)	9	4,87 (± 3,44)	3		0
Wintergerste (Stroh)		0	28 (± NA)	1		0		0		0
Winterraps (Körner)		0	1,5 (± 0,71)	2		0		0		0
Winterroggen (Körner)	1,5 (± 1)	4	3,04 (± 2,31)	26	4,13 (± 3,894)	9	15,4 (± NA)	1		0
Winterroggen (Stroh)		0	18 (± NA)	1	112 (± NA)	1		0		0
Wintertriticale (Körner)	2 (± 0)	2	6,91 (± 10,39)	39	22,4 (± 20)	9	38,5 (± 21,5)	11		0
Wintertriticale (Stroh)		0	9 (± NA)	1		0		0		0
Winterweizen (Kleie)		0	58 (± NA)	1	206 (± 277)	2	203 (± NA)	1		0
Winterweizen (Körner)	10,28 (± 13,53)	5	18,92 (± 17,31)	110	51,4 (± 57,3)	40	131 (± 147)	21	6,75 (± 4,52)	4
Winterweizen (Mehl)		0	21 (± NA)	1	81 (± 106)	2	63 (± NA)	1		0
Winterweizen (Stroh)		0	8 (± NA)	1		0	51 (± NA)	1		0
Wirsing		0	<BG (± NA)	2		0		0	4,67 (± 3,22)	3
Zucchini		0	<BG (± NA)	1		0		0	4,5 (± NA)	1
Zuckermais		0	<BG (± NA)	1		0		0		0

TEXTE Erarbeitung von fachlichen Grundlagen für die Ableitung von Bewertungsmaßstäben für weitere bodenrelevante, bisher nicht in der BBodSchV enthaltenen Schadstoffe und Schadstoffgruppen in Böden (Schwerpunkt PFAS) im Wirkungspfad Boden-Pflanze (FLUORTRANSFER)

Kultur (Pflanzenteil)	BK 1		BK 2		BK 3		BK 4		BK unbekannt	
	Σ PFAS	<i>n</i>	Σ PFAS	<i>n</i>	Σ PFAS	<i>n</i>	Σ PFAS	<i>n</i>	Σ PFAS	<i>n</i>
Zwiebel		0	<BG (± NA)	1		0		0		0

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Von den 77 Kulturen, die im Rahmen des Vor-Ernte-Monitorings untersucht wurden, wurden zum Teil unterschiedliche Pflanzenteile einer Kultur analysiert, wodurch sich insgesamt 93 unterschiedliche Kombinationen aus Kulturen und Pflanzenteilen ergaben (Tabelle 6). In neun Kulturen (Asiasalat, Batavia, Brokkoli, Flower Sprouts, Portulak, Rote Beete, Sellerie, Zuckermais, Zwiebel) wurden keine PFAS oberhalb der Bestimmungsgrenze von 2 µg/kg detektiert. Von den bis zu 23 untersuchten PFAS, wurden zwölf Verbindungen (PFPeS, PFHxS, PFHpS, PFDS, PFOSA, HPFHpA, H2PFDA, H4PFUnDA, H4PFHxS, H4PFOS, H4PFDS und PFNS) nie in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenzen in den untersuchten Pflanzen gefunden. Der höchste gemessene PFAS-Summengehalt in dem Datensatz wurde mit 1734 µg/kg in Hanfblättern detektiert. In den Pflanzen überwog mit 551 Werten oberhalb der Bestimmungsgrenze die Aufnahme kurzketziger PFAS, während nur 70 Proben auch langkettige PFAS aufwiesen. In 19 Proben, bestehend aus Körnermais (Körner, 13 Mal), Winterweizen (Körner, Stroh, Mehl, jeweils 1 Mal), Salat (1 Mal), Saatmais (Körner, 1 Mal) und Wintergerste (Körner, 1 Mal), wurden nur langkettige PFAS, aber keine kurzketzigen PFAS detektiert. Dabei handelte es sich in 18 Fällen um PFOA und in einem Fall (Winterweizenstroh) um PFDA. Die überwiegende Aufnahme von kurzketzigen gegenüber langkettigen Verbindungen wurde auch in anderen Studien berichtet (Ghisi et al. 2019; Schilling Costello und Lee 2020).

Die Anzahl untersuchter Proben schwankte stark zwischen den einzelnen Kulturen und Pflanzenteilen: von den meisten Kulturen liegen nur einzelne Analysen vor, wohingegen von Winterweizen (Körner) mit 180, Körnermais (Körner) mit 148, sowie, bereits in deutlich geringerem Maße, Wintertriticale (Körner) mit 61 untersuchten Proben die meisten Analysen vorliegen. Diese starke Unbalanciertheit erlaubt keine statistische Analyse nach Kulturart. Die Daten in Tabelle 6 geben dennoch zumindest Hinweise darauf, dass die verschiedenen Kulturen in unterschiedlich starkem Maße PFAS anreichern, also von einer, wie bereits in anderen Studien (z. B. Ghisi et al. 2019; Schilling Costello und Lee 2020) gezeigten kulturartenspezifischen Aufnahme von PFAS ausgegangen werden kann. Beispielsweise zeigt sich beim Vergleich der Gehalte in Winterweizen- und Wintergerstenkörnern auch bei hoher Bodenbelastung (BK 4) eine deutlich höhere Aufnahme von PFAS in Winterweizen. Tabelle 28 im Anhang A zeigt für mehrere Flächen, für die Ergebnisse verschiedener Kulturen vorlagen, eine Übersicht der PFAS-Gehalte der Kulturen auf den einzelnen Flächen. Hier zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den PFAS-Gehalten der Kulturen auf derselben Fläche. Gleichzeitig ist eine erhöhte Anreicherung in vegetativen Pflanzenteilen erkennbar, hier insbesondere in Blättern (z. B. bei Körnermais, Hanf, Wiesenaufwuchs/Ackergras). Auch dies deckt sich mit Ergebnissen aus der Literatur (z. B. Zhang et al. 2020; Schilling Costello und Lee 2020).

2.3.1 Einfluss von Bodeneigenschaften auf die PFAS-Aufnahme in Pflanzen

Für den folgenden Abschnitt werden die Bodendaten für C_{org} , pH und Bodenart bzw. Tongehalt als Bodeneigenschaften definiert, während die PFAS-Gehalte gesondert genannt werden. Der C_{org} -Gehalt der 394 untersuchten Flächen rangierte zwischen 0,63 und 5,73 mg/kg C_{org} , der pH-Wert zwischen pH 4,8 und 7,7. Insgesamt wurden mittels der Fingerprobe sechs unterschiedliche Bodenarten detektiert: schwach lehmiger Sand (l'S), lehmiger Sand (IS), schluffiger Lehm (uL), sandiger Lehm (sL), schwach toniger Lehm (t'L) und stark humoser sandiger Lehm (h'sl). Aus der kategorialen Bodenart wurde für die statistische Auswertung der mittlere Tongehalt der Bodenarten als numerischer Wert bestimmt, der zwischen 8,6 % und 30,1 % Ton lag, allerdings analysebedingt nur in sechs Ausprägungsstufen (8,6 %, 12,5 %, 21,1 %, 30,1 % und 14,6 %) vorlag. Die Bodeneigenschaften C_{org} -Gehalt, pH-Wert und Bodenarten deckten einen repräsentativen Bereich der verschiedenen Ackerböden im Raum Mittelbaden ab.

Für die statistische Analyse der Einflüsse von Bodeneigenschaften und Boden-PFAS-Gehalten auf die PFAS-Gehalte im Erntegut wurden die beiden Kulturen mit ausreichender Anzahl an untersuchten Proben (Winterweizenkörner und Körnermaiskörner) ausgewählt.

Die vorliegenden PFAS-Analysedaten beinhalten einige Besonderheiten, die in der statistischen Auswertung berücksichtigt werden müssen. Je nach Analyseverfahren bestehen bei der Analyse von PFAS unterschiedliche Bestimmungsgrenzen. Die Bestimmungsgrenzen bedingen, dass es sich bei den PFAS-Daten um links zensierte Daten handelt. Dies ist ein sehr wichtiger Aspekt, der bei der Auswahl der statistischen Verfahren unbedingt berücksichtigt werden muss, um verlässliche Ergebnisse zu erhalten (Onofri et al. 2018). Nachweisgrenzen wurden bei der PFAS-Analyse im Rahmen des Vor-Ernte-Monitorings erst 2021 eingeführt und sind daher für die vorliegenden Daten nicht anwendbar. Liegt der PFAS-Gehalt einer Probe unterhalb der Bestimmungsgrenze, kann nicht davon ausgegangen werden, dass keinerlei PFAS in der Probe vorliegen. Für die vorliegende Auswertung wurde daher in Anlehnung an Antweiler und Taylor (2008) die Hälfte der unteren Bestimmungsgrenze der Analyseverfahren (Pflanze = 1 µg/kg, Bodeneluatgehalte = 0,0005 µg/L) für Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze angenommen. Die Links-Zensierung der Daten wirkt sich insbesondere auf die Verteilungsannahmen für die statistischen Modelle aus. Desweiteren ergibt sich aus der z. T. hohen Anzahl an Werten unterhalb der Bestimmungsgrenze eine sehr große Dispersion der Daten mit einem Peak beim kleinsten Wert. Um dieser Besonderheit Rechnung zu tragen, wurde die in der Ökologie erfolgreich etablierte TWEEDIE-Verteilung für die Modelle gewählt (Peel et al. 2013). Für die statistische Auswertung dieses Datensatzes wurde die Software R (R Core Team 2020) und das Paket „mgcv“ (Wood 2011) genutzt, dass sowohl die TWEEDIE-Verteilung als auch den Einsatz von zufälligen Effekten in generalisierten, additiven, gemischten Modellen (GAMMs) zusammen mit einer Log-link-Funktion zulässt. Da mehrere Pflanzenergebnisse von einer Fläche vorliegen können, wurde die Flächenbezeichnung als zufällige Variable in die Modelle integriert. Die abhängige Variable war die jeweilige Substanz in den Pflanzen. Feste Effekte im Basismodell waren: PFAS im Eluat aus 0–30 cm Tiefe (PFAS_{BE 0-30}), C_{org}, pH, Tongehalt, QS, sowie die Interaktion 1. Grades zwischen den Bodeneigenschaften und PFAS-Gehalten. In Vorabanalysen wurde getestet, ob von einem linearen oder exponentiellen Zusammenhang zwischen der abhängigen Variable und den festen Effekten auszugehen ist und das volle Modell für die einzelnen PFAS in den Pflanzen bei Bedarf entsprechend angepasst.

Nach Aufstellung des vollen Modells für eine einzelne Verbindung in den Pflanzen wurde das Modell schrittweise unter Verwendung der Maximum Likelihood Methode anhand der nicht-signifikanten *p*-Werte reduziert, bis im finalen Modell nur signifikante feste Effekte verblieben.

2.3.1.1 Winterweizen (Körner)

Die vorliegenden Daten beinhalten 180 PFAS-Analysen von Winterweizenkörnern, die in die statistische Auswertung mit GAMMs Eingang gefunden haben. Diese stammen von 161 Flächen mit vier Bodenarten (uL, sL, lS, l'S), einem pH-Wert zwischen pH 4,9 und 7,5 und einem C_{org}-Gehalt zwischen 0,69 mg/kg und 3,8 mg/kg. Die maximal gemessene PFAS-Summe in den Weizenkörnern beträgt 670 µg/kg, die QS der Flächen rangiert von 0,33 bis 272.

Die PFAS PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFBS und PFOS wurden nie in Weizenkörnern detektiert und daher von den folgenden Analysen ausgeschlossen. Die fünf verbleibenden Verbindungen (in Klammern Messungen oberhalb der Bestimmungsgrenze) sind PFBA (171), PFPeA (144), PFHxA (97), PFHpA (4) und PFOA (5). Damit standen für PFHpA und PFOA nicht genügend Datenpunkte für eine Analyse mit GAMMs zur Verfügung.

Tabelle 7, Tabelle 8 und Tabelle 9 zeigen die Ergebnisse der finalen GAM-Modelle für die PFBA-, PFPeA- und PFHxA-Gehalte in Winterweizenkörnern.

Tabelle 7: Signifikanztabelle aus GAMM-Statistik für PFBA-Gehalte in Winterweizenkörnern aus 180 Pflanzenproben von 161 Flächen

Feste Effekte	df	F-Wert	p-Wert
PFBA _{BE 0-30}	1	24,76	<0,001
PFBA _{BE 0-30} ²	1	9,50	0,002
C _{org}	1	1,49	0,224
pH	1	0,44	0,509
Ton	1	0,02	0,878
QS	1	6,74	0,010
QS ²	1	9,57	0,002
PFBA _{BE 0-30} ² :Ton	1	2,97	0,087
C _{org} :QS	1	11,88	0,001
pH:QS	1	6,23	0,014
pH:QS ²	1	7,20	0,008

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Tabelle 8: Signifikanztabelle aus GAMM-Statistik für PFPeA-Gehalte in Winterweizenkörnern aus 180 Pflanzenproben von 161 Flächen

Feste Effekte	df	F-Wert	p-Wert
PFBA _{BE 0-30}	1	9,51	0,002
C _{org}	1	5,91	0,016
pH	1	0,33	0,567
QS	1	8,17	0,005
QS ²	1	14,14	0,000
pH:QS	1	3,30	0,071

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Tabelle 9: Signifikanztabelle aus GAMM-Statistik für PFHxA-Gehalte in Winterweizenkörnern aus 180 Pflanzenproben von 161 Flächen

Feste Effekte	df	F-Wert	p-Wert
C _{org}	1	1,15	0,286
pH	1	2,95	0,088

Feste Effekte	df	F-Wert	p-Wert
QS	1	22,15	<0,001
QS ²	1	17,89	<0,001
pH:QS	1	16,87	<0,001
C _{org} :QS ²	1	9,08	0,003
pH:QS ²	1	14,67	<0,001

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

2.3.1.2 Körnermais (Körner)

Für Körnermais liegen 148 PFAS-Analysen von Körnern von 99 Flächen vor, die mit Hilfe von GAMMs ausgewertet wurden. Die Flächen sind charakterisiert durch fünf Bodenarten (uL, sL, lS, l'S, t'L), pH-Werten zwischen pH 5,0 und 7,5 und einem C_{org}-Gehalt zwischen 0,78 mg/kg und 3,8 mg/kg. Die maximal gemessene PFAS-Summe in den Körnern betrug 19 µg/kg, die QS der Flächen rangierte zwischen 0,22 und 272.

Die PFAS PFHpA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDODA, PFBS und PFOS wurden nie in Körnermaiskörnern detektiert und fanden daher keinen Eingang in die GAMMs. Nur für PFBA (37 Messungen oberhalb der Bestimmungsgrenze) lagen genug Messpunkte für die Anwendung der GAMMs vor. Eine Auswertung für PFPeA (19) war nicht erfolgreich, für PFHxA (8) und PFOA (13) lagen ebenfalls nicht genügend Datenpunkte für eine Analyse mit GAMMs vor. Tabelle 10 zeigt die Ergebnisse des Modells für PFBA.

Tabelle 10: Signifikanztabelle aus GAMM-Statistik für PFBA-Gehalte in Körnern von Körnermais aus 148 Pflanzenproben von 99 Flächen

Feste Effekte	df	F-Wert	p-Wert
PFBA _{BE 0-30}	1	4,04	0,046
C _{org}	1	0,61	0,435
Ton	1	0,005	0,945
QS	1	0,49	0,486
QS ²	1	17,75	<0,001
PFBA _{BE 0-30} :C _{org}	1	3,34	0,070
Ton:QS	1	4,51	0,035

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

2.3.1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Zusammenfassend zeigen die Modelle, dass die QS über alle Verbindungen in Winterweizen und Körnermais hinweg einen signifikanten Einfluss auf die Höhe der PFAS-Aufnahme in die Pflanzen hat. Desgleichen zeigt der Bodeneluatgehalt der individuellen PFAS in den meisten Fällen einen signifikanten Einfluss auf die PFAS-Aufnahme in die Pflanzen.

Es konnte außerdem nachgewiesen werden, dass, mit der Ausnahme von C_{org} bei PFPeA in Weizenkörnern, die Bodeneigenschaften der Standorte in Interaktion mit PFAS-Gehalten des

Bodens signifikante Auswirkungen auf den Boden haben. Die signifikanten Interaktionen zwischen Bodeneigenschaften und PFAS-Gehalten im Boden werden dadurch erklärt, dass es einerseits durch die individuelle Aufbringung der papierschlammbelasteten Komposte auf eine Fläche keinen Zusammenhang zwischen den PFAS-Gehalten im Boden und Bodeneigenschaften wie C_{org} gibt. Andererseits aber wird die PFAS-Aufnahme in die Pflanzen wiederum sowohl durch die im Boden vorhandenen PFAS-Gehalte wie auch durch deren Verfügbarkeit bedingt, wobei letztere von den Bodeneigenschaften beeinflusst wird. Dies zusammen bedingt die signifikanten Interaktionen. Die hier vorliegenden Ergebnisse zeigen deutlich, dass der PFAS-Gehalt in den Pflanzen in einem signifikanten Zusammenhang zu den Interaktionen des C_{org} -Gehalts, pH-Werts und/oder Tongehalts und den PFAS-Gehalten im Boden steht. Die Bodeneigenschaften haben damit einen wichtigen Einfluss auf die PFAS-Aufnahme in die Pflanzen.

Die Regressionskoeffizienten der signifikanten Interaktionen zwischen PFAS-Gehalt im Boden und C_{org} bzw. Ton auf den PFAS-Gehalt der Pflanzen waren durchweg positiv. Das überrascht zunächst, wird doch in der Literatur (z. B. Milinovic et al. 2015; Askeland et al. 2020) von einer verringerten Verfügbarkeit von PFAS bei steigendem C_{org} -Gehalt und höherem Tongehalt ausgegangen. Letzteres zeigte sich auch in den in dieser Studie durchgeführten Studien mit drei verschiedenen Bodenarten, wobei die Pflanzen, die auf tonigem Lehm angebaut wurden, die geringste PFAS-Aufnahme zeigten (siehe Kapitel 4.7.). Die Ergebnisse könnten dadurch erklären, dass bei der Messung der Bodeneluatgehalte mit steigendem C_{org} - bzw. Tongehalt ein zunehmender Anteil an NER im Boden vorlag, wodurch die tatsächlichen PFAS-Gehalte im Boden unterschätzt wurden, diese aber nach einiger Zeit desorbiert wurden und somit pflanzenverfügbar waren. Damit würde ein hoher C_{org} bzw. Tongehalt im Boden kurzfristig zu niedrigeren messbaren PFAS-Gehalten im Bodeneluat führen und ggf. sogar zu der Einschätzung führen, dass von einer Fläche keine Gefahren für die Lebensmittelproduktion ausgehen, obwohl durch Desorptionsprozesse im Verlauf der Zeit höhere pflanzenverfügbare PFAS-Gehalte im Boden vorliegen.

Die hier untersuchten Bodeneigenschaften müssen bei der Betrachtung von potentieller PFAS-Aufnahme in die Pflanzen also standortspezifisch mitberücksichtigt werden. Dies konnte für den Tongehalt bereits mit der geringen Anzahl an Ausprägungsstufen im Tongehalt/der Bodenart, bedingt durch die Wahl der Analyseverfahren, gezeigt werden. Bei zukünftigen Untersuchungen sollte zur Erhöhung der Genauigkeit eine vollständige Körnungsanalyse durchgeführt werden, um den individuellen Tongehalt der Flächen zu berücksichtigen.

Für die Interaktion des pH-Werts mit Boden-PFAS-Gehalten ergaben sich sowohl positive als auch negative Regressionskoeffizienten. Damit konnte kein eindeutiger Effekt des pH-Wertes auf die PFAS-Aufnahme in Pflanzen nachgewiesen werden. Hier besteht weiterer Forschungsbedarf, um den Zusammenhang zwischen Boden-pH-Wert und der PFAS-Aufnahme in Pflanzen aufzuklären.

3 Literaturstudie PBDE

3.1 Einsatz von PBDE und Umweltrelevanz

Als weitere Schadstoffgruppe wurde das Verhalten polybromierter Diphenylether (PBDE) im Boden-Pflanze-System anhand von Literaturdaten untersucht. Auch hier wurden die Ergebnisse anschließend detailliert in einem Übersichtsartikel behandelt (Dobslaw et al. 2021). PBDE wurden jahrzehntelang in einer Vielzahl von Produkten als Flammschutzmittel eingesetzt. Beispielhaft genannt seien Kunststoffe für die Gebäudeisolierung, Polstermöbel, elektrische Geräte, Fahrzeuge, Luftfahrzeuge, Polyurethanschäume, Textilien, Kabelisolierungen, Gerätestecker, diverse technische Kunststoffe (ABS, HIPS, PBT, PAP) bei Einsatzkonzentrationen von 5–30 % (ECB [Hrsg.] 2003; Freudenschuß et al. 2008; Han et al. 2017).

Neben ihrer Wirkung als endokrine Disruptoren, ihrer Neurotoxizität sowie ihrer negativen Auswirkungen auf die Fortpflanzungsfähigkeit wurde die Produktion und Anwendung von PBDE insbesondere aufgrund ihres hohen Bromierungsgrades und ihrer Klassifizierung als sog. persistent organic pollutants (POP) im Rahmen des Stockholmer Übereinkommens von 2001, in Kraft getreten am 17.05.2004, strikt reguliert. Da die akute Toxizität der PBDE mit steigendem Bromierungsgrad sinkt, wurden zunächst die kommerziell im Einsatz befindlichen Isomergemische aus Penta-BDE, Okta-BDE zum Jahr 2001, im Jahr 2017 schließlich auch die DekabDE, in Anlage A des Übereinkommens aufgenommen, wodurch die Produktion und Anwendung von Penta-BDE und Okta-BDE in der EU zum Jahr 2004 gänzlich und die Anwendung von DekabDE vom 02.03.2019 an auf Ersatzteile bei bestehenden Kfz- und Luftfahrzeugserien restringiert wurde. Für neue Fahrzeugserien greift ein vollständiges Verbot.

Noch im Jahr 2001 wurde der weltweite Verbrauch an Penta-BDE auf 7500 Tonnen (EU: 150 Tonnen), von Okta-BDE auf 3790 Tonnen (EU: 610 Tonnen) bzw. von DekabDE auf 56100 Tonnen (EU: 7600 Tonnen) (BSEF 2003) geschätzt. In den Jahren 2002–2006 lag alleine der jährliche Verbrauch von BDE-209 bei 30000 Tonnen (China), 9600 Tonnen (EU), 5000–10000 Tonnen (Nordamerika) bzw. 1600 Tonnen (Japan) (ECHA European Chemicals Agency 2015).

Bedingt durch ihre hohen Produktionsvolumina und vielfältigen Applikationen sowie einen gasförmigen Transport semivolatiler BDE bzw. dem luftgetragenen Transport von partikulär gebundenen BDE sind BDE heute ubiquitär vorhanden und insbesondere in Böden und Stäuben in erhöhten Konzentrationen nachweisbar. Insbesondere in China, wo ca. 60 % des weltweiten Elektroschrotts recycled werden, treten hohe Konzentrationen an PBDE in Boden, Stäuben und Luft auf. So beschreiben Han et al. beispielsweise Konzentrationen von BDE-209 auf einem Elektronikschrott-Recyclingplatz von 6,3–12194,6 ng/g TS mit einem Anteil von 64,2–89,6 % an den summarischen PBDE-Konzentrationen (Han et al. 2017). Leung et al. beschrieben ebenfalls für einen Elektronikschrott-Standort ΣPBDE-Konzentrationen von 2720–4250 ng/g TS bei einem Anteil von 35–82 % an BDE-209 (Leung et al. 2007). Eine vergleichbare Studie von Zhang et al. konnte Konzentrationen von bis zu 2000 ng/g TS in der Erde eines vergleichbaren Recycling-Standorts feststellen (Zhang et al. 2015). Die aktuell höchsten Bodenbelastungen mit 8,70–18451 ng/g TS wurden hingegen von Xu et al. an einem Fabrikationsstandort für Plastikteile in der Elektroindustrie in Changzhou beschrieben (Xu et al. 2019). Ebenso beschreibt diese Studie die aktuell höchsten gemessenen Staubkonzentrationen mit 7240–10469 ng/g TS im industriellen Umfeld (Xu et al. 2019), während in Hausstäuben sowie Bürostäuben in Birmingham (UK) sogar Konzentrationen von 180–370.000 ng/g TS bzw. 270–110.000 ng/g TS nachgewiesen wurden (Tao et al. 2016). Mit bis zu $2,5 \cdot 10^7$ ng/g TS und somit 2,5 Gew% wurde die aktuell höchste PBDE-Konzentration in Klärschlämmen einer industriellen

Kläranlage in der Türkei gemessen, obwohl nie einer Primärproduktion von PBDE in der Türkei stattfand (Demirtepe und Imamoglu 2019).

Venkatesan und Halden (2014) quantifizierten bis 2001 den jährlichen Neueintrag von PBDE in den USA in die Umwelt auf 47,9–60,1 t/a. Der auf Klärschlämme als landwirtschaftliches Düngemittel entfallende Anteil wurde dabei von den Autoren auf 24,0–36,0 t/a beziffert. Die in den Klärschlämmen resultierenden Konzentrationen betrachtete eine Studie von Hale et al. (2012) genauer, die fünfundsiebzig US-Kläranlagen auf ihre Belastung mit BDE-209 in den zugehörigen Klärschlämmen untersuchte. Diese lag bei durchschnittlich 2310 ng/g TS BDE-209, im Falle einer Anlage in Chicago sogar in Spitze 15500 ng/g TS an BDE-209. Leisewitz et al. führten eine Studie an fünfzehn hessischen Kläranlagen durch und konnten hierbei summarische Konzentrationen an PBDE von 85,50–5856 ng/g TS im Belebtschlamm bzw. von 140,84–14816 ng/g im Überschussschlamm detektieren (Leisewitz et al. 2003).

Im Gegenzug beschrieben Hassanin et al. (2004) summarische Konzentrationen an PBDE in Grünland- und Waldbodenproben im Vereinigten Königreich sowie Norwegen, die drei Dekaden niedrigere Konzentrationen aufweisen (Σ PBDE: 65–12000 pg/g TS). Freudenschuß et al. beschrieben Konzentrationen von 10,4–2744 pg/g TS für Grünlandböden in Westösterreich (Freudenschuß et al. 2010). Noch niedrigere Konzentrationen von < 27–505 pg/g TS bzw. < 156–461 pg/g TS an BDE-47 und BDE-209 wurden von Dreyer et al. an zehn Probenstandorten in Deutschland beschrieben (Dreyer et al. 2018).

Im Vergleich zu südchinesischen Verhältnissen gemäß der hier referenzierten Literatur sind die PBDE-Konzentrationen in Deutschland somit um einen Faktor 50–1000 niedriger. Gegenüber dortigen Hotspots liegen die Konzentrationen sogar um fünf Dekaden niedriger. Somit liegen die in Deutschland gemessenen Konzentrationen gemäß der von Dreyer et al. (2018) referenzierten Literatur im Bereich der Konzentrationen in der Arktis (Σ 12PBDE ohne BDE-209: 120 pg/g TS) oder Norwegen (Σ PBDE ohne BDE-209: 200–300 pg/g TS). Vergleichbare Konzentrationen von 1,7–416 pg/g TS wurden auch von Zhu et al. (2015) beschrieben.

Bedingt durch das Verbot von PBDE werden aktuell alternative bromierte Flammschutzmittel wie beispielsweise Hexabrombenzol, Pentabromtoluol, 1,2-Bis(2,4,6-tribromphenoxy)ethan bzw. Dekabromdiphenylethan oder Dechloran Plus vermehrt eingesetzt (Zhu et al. 2018). Deren jährliche weltweiten Produktionsmengen lagen 2017 bei berechneten 100–180 kt/a (Dreyer et al. 2018). Aufgrund ihres ebenfalls hohen Bromierungsgrades ist gleichfalls von einer persistenten Wirkung sowie einem hohen Bioakkumulationspotential auszugehen (Zhu et al. 2018). Eine Studie von She et al. (2013) zeigte bereits auch für diese Verbindungen eine ubiquitäre weltweite Belastung.

3.2 Expositionspfade

Die Stoffgruppe der PBDE umfasst di- bis dekabromierte Diphenylether. Entsprechend zeichnen sie sich durch eine sehr heterogene Lipophilie ($\log K_{OW} = 6–10$) sowie Flüchtigkeit ($\log K_{OA} = 9–16$) aus (Zhu et al. 2018; She et al. 2013). Dabei gelten niederbromierte BDE ($\text{Br}_2\text{–Br}_6$) als semiflüchtig und können ebenso über den Transportpfad Boden-Luft-Pflanzengewebe wie über den Pfad Boden-Bodenwasser-Wurzel-Pflanzengewebe von der Pflanze aufgenommen werden. Ihre Flüchtigkeit erlaubt neben einem partikulär gebundenen Transport insbesondere einen gasförmigen atmosphärischen Transport über lange Distanzen, sodass diese BDE nahezu ubiquitär nachweisbar sind – auch an Standorten ohne unmittelbare Exposition wie beispielsweise in Polen und Österreich (Freudenschuß et al. 2010). Eine erste Differenzierung gemäß dem Bromierungsgrad wurde in einer Studie von Gao et al. vorgenommen, wonach

niederbromierte PBDE (Br₂ – Br₅) dominant gasförmig auftraten, während hochbromierte PBDE (Br₈–Br₁₀) ausschließlich in partikulärer Form nachgewiesen werden konnten (Gao et al. 2019). Noch detaillierter erfolgte die Betrachtung in einer Studie von Yogui et al. wo ebenfalls nach dem Bromierungsgrad des BDE am Beispiel von BDE-15 (Br₂), BDE-28 (Br₃), BDE-47 (Br₄) und BDE-99 sowie BDE-100 (Br₅) differenziert wurde (Yogui et al. 2011). Dabei wurde BDE-15 ($\log K_{OA} = 9,91$) direkt über die Gasphase von den untersuchten Moosen und Flechten über Kutikula und Stomata aufgenommen. Im Falle von BDE-28 erfolgten 65 % der Exposition trocken adsorptiv, während 35 % gasförmig erfolgten. Im Falle von BDE-47 sowie höher bromierten BDE erfolgte der Transport rein auf dem partikulären Pfad. Da der partikelgebundene Transport Transmissionsrestriktionen unterliegt, entsprechend der Autoren ca. 3000 km, tritt eine Art Hüpfeffekt für den Transport der Partikel auf. Als relevante Ausbreitungsparameter wurden die phys.-chem. Stoffeigenschaften der BDE (Dampfdruck, Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient, Luft-Wasser-Verteilungskoeffizient, Luft-Pflanze-Verteilungskoeffizient), aktuell vorherrschende Umweltfaktoren (Temperatur, Windgeschwindigkeit, Regenmenge, zeitliche Regenverteilung, Kinetik der Gasdeposition, Kinetik der partikulär gebundenen Deposition), großskalige atmosphärische Transportvorgänge, Pflanzeigenschaften (Spezies, Lipid-Gehalt, Laub-Morphologie, lipidarme Pflanzenteile, Rindendicke, Zuckergehalt, Fasergehalt) sowie die Präsenz einer ausgebildeten Rhizosphäre im Boden benannt. Diese Einschätzung wird durch Studien von Klinčić et al. (2020), Zhao et al. (2009) und Zhu et al. (2015) unterstützt. Die letzten beiden Autorgruppen untersuchten, ausgehend von einem Elektroschrott-Recyclingplatz in China, das Transportverhalten für verschiedene PBDE. Sie stellten fest, dass in einem Ausbreitungsradius von 74 km um den Standort das dortige PBDE-Emissionsspektrum in vergleichbaren Anteilen in den Wachsschichten von Lorbeerblättern nachweisbar war, d. h. das niederbromierte Komponenten gasförmig oder partikulär gebunden, hochbromierte PBDE obligat partikulär gebunden transportiert wurden. Erst bei weiterer Entfernung vom Standort sank der Anteil an hochhalogenierten Komponenten in den Lorbeerblättern signifikant ab, was den mindestens gasförmigen Transport von niedermolekularen PBDEs beweist (Zhao et al. 2009). Zu vergleichbaren Resultaten kam eine Studie von Graziani et al., die die Belastung des Glänzenden Ligusters (*Ligustrum lucidum* Ait.) an städtischen, industriellen und ländlichen Standorten mit 8 PBDE untersuchte. Dabei trat ein signifikanter Konzentrationsunterschied erst bei hochbromierten PBDE ab BDE-183 (Br₇) auf, was Restriktionen im partikulären Transport von hochbromierten PBDE unterstreicht (Graziani et al. 2019). Vergleichbare Ergebnisse zeigte ebenfalls eine Studie von Zhu et al. an Weizenpflanzen, wo 29–63 % der PBDE-Belastung der Pflanze innerhalb der Wachsschicht bei gleichzeitig geringer Belastung von Wurzeln und Sproß feststellbar waren, was die Relevanz der atmosphärischen Schadstoffexposition klar unterstrich (Zhu et al. 2020). Dieser Befund wird qualitativ auch durch die Studie von Zhu et al. (2015) gestützt, die PBDE-Konzentrationen in verschiedenen Moosen und Heidekräutern in der Arktis untersuchten. Im Gegensatz zu den dichtbesiedelten Landstrichen, die hohe Kontaminationen an BDE-209 aufweisen, dominieren in diesem unberührten Landstrich BDE-47 und BDE-99 mit einem Anteil von 51,2 % bzw. 17,8 % des detektierten PBDE-Spektrums. Sowohl der höhere Dampfdruck als auch die höhere Löslichkeit führen bei niedrigbromierten PBDE zu einer höheren Mobilität sowie einer erhöhten adsorptiven und intrinsisch absorptiven Aufnahme. Sun et al. konnten die erhöhte Mobilität mit einem reduzierten Pflanzenwachstum und somit einer höheren toxischen Wirkung auf die Pflanzen korrelieren (Sun et al. 2020b). Vergleichbare Befunde sind aus der Aufnahme sowie dem Abbau von niederhalogenierten Aromaten durch Bakterien und Pflanzen bekannt.

Im Falle hochbromierter BDE (Br₈–Br₁₀) ist von einer obligatorischen partikelgebundenen Transmission und Deposition auszugehen (Dreyer et al. 2018; Tao et al. 2016). Bedingt durch

Distanzrestriktionen im atmosphärischen Transport von Partikeln sind die hochbromierten BDE daher sowohl an Standorten ohne Exposition (z. B. Pole) nicht präsent als auch in starken Konzentrationsgradienten nachweisbar. So beschrieben Zhu et al. (2018) die in Staubfraktionen auftretenden summarischen Konzentration von 19 PBDE (BDE-28 bis BDE-209) mit summarisch 4,33–71000 ng/g TS bei einer Durchschnittsbelastung von 2590 ng/g TS. An Einzelstandorten waren sogar Durchschnittskonzentrationen von 17300 ng/g TS feststellbar. Die Autorinnen und Autoren verweisen dabei auf weitere Literaturquellen, die die Konzentrationen in Stäuben in Südchina (227–160000 ng/g TS), Ostchina (6300–82200 ng/g TS), Thailand (320–290000 ng/g TS), USA (311–19700 ng/g TS) und dem Vereinigten Königreich (72–89000 ng/g TS) bezifferten. Insbesondere durch die hohen Verbrauchsmengen an BDE-209 dominierte in diesen Analysen BDE-209 das Spektrum an sorbierten BDE (BDE-209: 69,2 %; BDE-196: 4,49 %; BDE-47: 4,40 %; übrige BDE < 3 %; jeweils bezogen auf Median, vgl. Tabelle 11 und Tabelle 12). Zhu et al. (2020) konnten in Stäuben einen Anteil von ca. 90 % der PBDE-Belastung BDE-209 zuordnen. Tao et al. (2016) beobachteten sogar eine fast ausschließliche Präsenz von BDE-209 in Haus- (93,2 %) und Bürostäuben (99,6 %). Zhu et al. (2018) betrachteten neben den Staubkonzentrationen auch die BDE-Konzentrationen sowie das auftretende BDE-Pattern in Kiefernadeln. Dabei zeigten sich zwei Auffälligkeiten. Zum einen war mit ca. 47,9 % Anteil (bezogen auf Mediane) BDE-209 in den Nadeln nachweisbar, welches aufgrund seiner geringen Wasserlöslichkeit und bestehender Verteilungsgleichgewichte Boden-Wasser, Wasser-Wurzel, Wurzel-Stamm, Stamm-Nadel nicht über den Wasserpfad aufgenommen werden kann. Zum anderen wiesen insbesondere die Br₃- bis Br₅-BDE deutlich höhere relative Konzentrationen auf als in den Staubproben. Daraus wird deutlich, dass einerseits BDE-209 über partikuläre Adsorption aufgenommen wird und andererseits die niedermolekularen BDE vorzugsweise über die Gasphase bzw. die Flüssigphase aufgenommen werden. Die Bildung als Transformationsintermediate des Abbaus höhermolekularer BDE erscheint hingegen zweifelhaft, da die zugehörigen höherbromierten BDE nicht in der notwendigen Konzentration nachweisbar sind. Die These der erhöhten pflanzlichen Absorption niedermolekularer BDE wird durch die Studie von Mueller et al. (2006) untermauert, die sowohl in Wurzeln als auch Trieben eine erhöhte Konzentration von BDE-47, BDE 99 sowie BDE-100 detektieren konnten. Diesem Resultat entgegen stehen jedoch die Ergebnisse der Studie von Gao et al. (2019). Hier wurden acht verschiedene Baumarten in Taizhou (China) auf ihre Belastung an BDE-47, BDE-99 und BDE-209 in Laub, Rinde und Stammquerschnitt hin untersucht und ergänzend die PBDE-Konzentrationen in Luft (30,99–2600,63 pg/m³), Staub (18,13–751,57 ng/g TS) und Boden (36,4–5393,72 ng/g TS) erfasst. Es zeigte sich bei allen Baumarten, dass es kaum Unterschiede in den BDE-Konzentrationen aller drei Kongenere über die Wuchshöhe der Bäume, jedoch einen erheblichen radialen Konzentrationsgradienten über den Stammquerschnitt gab. Diese Ergebnisse weisen auf eine dominante atmosphärische Aufnahme aller drei Kongenere sowie eine nur sehr geringe absorptive Aufnahme der BDE über den Wurzelpfad hin. Zu diesen Ergebnissen kam auch eine Studie von Hu et al. (2020), die für BDE-209 eine negative Korrelation zwischen Wurzelkonzentrationsfaktoren und $\log K_{OW}$, eine negative Korrelation zwischen Translokationsfaktoren $TF_{Wurzel/Stamm}$ vs. $\log K_{OW}$ und eine positive Korrelation zwischen $TF_{Stamm/Blatt}$ vs. $\log K_{OW}$ feststellen konnten, wodurch der fehlende intrinsische Transport und eine dominante atmosphärische Aufnahme von BDE-209 unterstrichen wird.

Tabelle 11: Konzentrationen an PBDE-Kongeneren in Staub in ng g TS⁻¹.

BDE	Bereich	Durchschnitt	Median	Standardabweichung	Nachweishäufigkeit (%)
Tri-BDE	n.d. - 154	5,27	0,68	20,30	62,00
Tetra-BDE	n.d. - 380	14,30	1,95	47,60	91,30
Penta-BDE	n.d. - 718	29,40	3,18	107,00	93,50
Hexa-BDE	n.d. - 633	19,80	1,04	90,70	73,90
Hepta-BDE	n.d. - 345	10,30	0,65	42,80	78,30
Okta-BDE	0,370 - 1.500	58,60	4,94	243,00	100,00
Nona-BDE	0,918 - 4.230	129,00	6,95	577,00	100,00
Deka-BDE	1,14 - 65.700	2.330,00	63,60	10.000,00	100,00
ΣPBDE	4,33 - 71.000	2.590,00	91,70	11.000,00	100,00

*n.d. nicht detektierbar. Alle Konzentrationen wurden berechnet als < Nachweisgrenze = 0, < Bestimmungsgrenze = 50 % Bestimmungsgrenze. Quelle: Zhu et al. 2018

Tabelle 12: Konzentrationen an BDE-Kongeneren in Kiefernadeln in ng g TS⁻¹.

BDE	Bereich	Durchschnitt	Median	Standardabweichung	Nachweishäufigkeit (%)
Tri-BDE	n.d. - 115	15,40	5,69	26,90	97,10
Tetra-BDE	n.d. - 88,6	13,30	1,93	23,10	97,10
Penta-BDE	0,831 - 19,5	5,63	3,44	5,31	100,00
Hexa-BDE	n.d. - 8,14	1,21	0,82	1,57	88,20
Hepta-BDE	n.d. - 3,87	0,70	0,34	1,00	82,40
Okta-BDE	n.d. - 10,8	1,91	0,96	2,53	97,10
Nona-BDE	n.d. - 9,21	2,05	1,74	1,89	97,10
Deka-BDE	0,142 - 441	40,90	13,50	83,80	100,00
ΣPBDE	3,69 - 689	81,10	28,20	140,00	100,00

*n.d. nicht detektierbar. Alle Konzentrationen wurden berechnet als < Nachweisgrenze = 0, < Bestimmungsgrenze = 50 % Bestimmungsgrenze. Quelle: Zhu et al. 2018

Die These fehlender Mobilität für hochhalogenierte PBDE wird beispielsweise durch die Studie von Han et al. (2017) gestützt. Darin wurden auf einem Recyclingplatz für Elektronikschrott sowie in unmittelbarer Umgebung Bodenproben entnommen und auf den summarischen Gehalt an PBDE, BDE-209 sowie hydroxylierten und methoxylierten Transformationsprodukten untersucht. Während für BDE-209 Konzentrationen von 6,3–12194,6 ng/g TS im Boden, was 64,2–89,6 % der summarischen PBDE-Konzentration entsprach, detektiert werden konnten, sank sowohl die Konzentration der PBDE als auch der relative Anteil an BDE-209 mit zunehmender Entfernung vom Industriestandort ab. Die Konzentrationen an PBDE in den benachbarten Dörfern lagen bei 21,2–9316,8 ng/g TS mit einem Anteil von 10,4–35,8 % an BDE-209. Dieses Resultat weist auf eine nur geringe Mobilität von hochbromierten BDE hin, was

ebenfalls in einer Studie von Klinčić et al. (2020) für Br₆–Br₁₀ bestätigt werden konnte. Über den Transportpfad trafen Han et al. (2017) keine Aussagen. Es ist jedoch von einem partikulären atmosphärischen Transport auszugehen. Diese These wird von einer Studie von Li et al. (2015b) gestützt, die den gasförmigen atmosphärischen Transport von BDE-209 in einem industriellen Ballungsraum auf 0,1 % bzw. in einer unbelasteten Region bei sehr niedrigen Absolutkonzentrationen auf 9,7 % (Zhan et al. 2019) des gesamten atmosphärischen Transports quantifizierten. Die parallel auftretende Nass- und Trockendeposition partikulärer PBDE wurde in den von Zhan et al. referenzierten Studien in Abhängigkeit der auftretenden atmosphärischen Belastung mit 120–137.000 pg PBDE/(m²·d) quantifiziert.

Als Fazit kann somit festgehalten werden, dass Br₃- bis Br₅-BDE (eingeschränkt Br₆-BDE) über die Gas- und Flüssigphase grundsätzlich von Pflanzen aufgenommen werden können, während Br₇- bis Br₁₀-BDE quantitativ adsorptiv vom Pflanzengewebe aufgenommen werden können. In den meisten Studien fehlt eine klare Differenzierung zu adsorbierter und absorbierter Fraktion an hochhalogenierten PBDE. Einzelne Studien lieferten jedoch Hinweise auf den intrinsischen Transport hochhalogener PBDE in der Pflanze (Vrkošlavová et al. 2010; Zhao et al. 2017b). Beispielhaft sei hier auf Chow et al. (2015) verwiesen. Die Autorgruppe verglich anhand von toten und lebenden Wurzeln von drei verschiedenen Reissorten in parallelen Versuchen die Konzentrationen von BDE-209 in der Wurzel. Bei lebenden Wurzeln traten stets um einen Faktor 3,5–6 höhere BDE-209-Konzentrationen auf, was die Annahme einer BDE-209-Aufnahme durch die Pflanze stützt. Wu et al. (2018b) gelang eine Quantifizierung des pflanzenverfügbaren BDE-209 auf 0,3–0,5 % der initial eingesetzten BDE-Konzentration. Die übrigen 99,5–99,7 % an BDE-209 lagen adsorptiv gebunden an Bodenmatrix sowie Wurzeln vor. Die geringe Relevanz der adsorptiven Aufnahme von BDE-209 (unter geeigneten Vorraussetzungen aber auch von niedriger bromierten Komponenten wie BDE-47 und BDE-99) über die Wurzeln konnte ebenfalls in bereits benannter Studie von Gao et al. (2019) gezeigt werden.

3.3 Expositionspfade Mensch

Mehrere Studien zeigten, dass insbesondere niederbromierte BDE (Br₂–Br₆) semiflüchtig sind und über den atmosphärischen Weg gasförmig transportiert werden können. Für höherbromierte Verbindungen wird üblicherweise von einem obligat partikulären atmosphärischen Transport ausgegangen. Diese Meinung differenzierten Li et al. (2015b) mit ihrer Studie. Ein zentrales Ergebnis dieser Studie war, dass 14 Luftproben in China BDE-209 mit einer durchschnittlichen Konzentration von 0,13 ng/m³ (gasförmig) sowie 140 ng/m³ (partikulär) belastet waren. Der gasförmige Anteil an BDE-209 am Transport ist mit 0,1 % somit vernachlässigbar (Li et al. 2015b). Vergleichbare Ergebnisse lieferte ein Review von Hites (2004), welches Untersuchungen im Vereinigten Königreich, Japan, USA, Canada und Schweden sowie eine Studie von Sjödin et al. (2001), die Luftproben an mehreren Anlagenteilen an einem Recyclingstandort in Schweden analysierte. Die hier gemessenen Außenluftkonzentrationen lagen bei 5,27–301 pg/m³ (Außenluft), in der Innenraumluft bei 0,08–67 ng/m³ bzw. erreichten Konzentrationen von bis zu 312,1 ng/m³ (Absaugluft Schredder für Elektroschrott).

Insbesondere die schwedische Studie zeigte wiederum den dominanten partikulären Transport der PBDE über Stäube. Dieses Resultat konnte durch weitere Studien mehrfach bestätigt werden (Klinčić et al. 2020; Schecter et al. 2006; Fraser et al. 2009; Johnson-Restrepo und Kannan 2009; Lorber 2008; Stapleton et al. 2008; Wu et al. 2007). Grundsätzlich ist jedoch feststellbar, dass insbesondere in China der Expositionspfad Luft von hoher Relevanz ist. Die Autorinnen und Autoren um Li et al. (2015b) bestätigten diese Einschätzung, nachdem sie aus ihren Ergebnissen zur BDE-209-Belastung von Fischen, Meeresfrüchten, Gemüse und Fleisch sowie den

gasförmigen und partikulären Belastungen von BDE-209 in Außenluft und Innenluft eine tägliche Σ PBDE-Belastung von 570 ng/d via Essen, 3000 ng/d via Atmung und 69 ng/d via Staubaufnahme (oral/inhalativ) ableiteten, was einer prozentualen Verteilung von 16 %, 82 % und 2 % entspricht. Der BDE-209-Anteil betrug 85 %. Die Nahrungsaufnahme stellte demnach einen Humanexpositionsanteil von 16 % dar. Die European Food Safety Authority formulierte im Falle niedriger atmosphärischer PBDE-Belastungen den Aufnahmepfad von PBDE über die Nahrung, speziell bei hohen Fettanteilen (Fisch, Fleisch, Milchprodukte) als dominanten Aufnahmepfad (EFSA 2011). Diese Einschätzung konnte von Martellini et al. bestätigt werden (Martellini et al. 2016).

3.4 Transformation von PBDE in der Bodenphase und Sedimenten

Han et al. (2017) untersuchten auf einem Recyclingplatz für Elektronikschrott sowie in unmittelbarer Umgebung oberflächennahe aerobe Bodenproben auf ihren Gehalt an Σ PBDE, BDE-209 sowie hydroxylierten und methoxylierten Transformationsprodukten (Σ OH-PBDE bzw. Σ MeO-PBDE) (Han et al. 2017). Die Quantifizierung der Transformationsprodukte für alle PBDE ergab Konzentrationen von 1–22 ng/g TS für summarisch alle hydroxylierten PBDE bzw. von 0,04–0,2 ng/g TS für alle methoxylierten PBDE-Transformationsprodukte. Sie leiteten hieraus eine schlechte Abbaubarkeit von PBDE in der alleinigen Bodenphase unter aeroben Bedingungen ab.

Zhu et al. und Wang et al. konnten eine weitere Differenzierung der Ergebnisse vornehmen (Zhu et al. 2014a; Zhu et al. 2014c; Wang et al. 2020a). Am Beispiel von BDE-153 (Br_6) wurde dessen Abbau in 8 verschiedenen Sedimenten (Mangroven, marine Sedimente, Frischwasserteichsediment) untersucht und sedimentspezifische Halbwertszeiten für den Abbau von 7,6–165 Tagen gemessen. Als Intermediate des Abbaus traten hier insbesondere Br_1 – Br_6 -PBDE auf. Begleitende mikrobielle Analysen zeigten, dass die auftretenden Debromierungsreaktionen mikrobiell in den anaeroben Sedimenten unterstützt werden, hingegen unter aeroben Bedingungen ein Abbau der höherhalogenierten PBDE nicht stattfindet. In einer zweiten Studie der Autorgruppe konnte in anaerobem Sediment ein Abbau von 92–93,4 % der initialen BDE-47 Konzentration von 5000 ng/g TS innerhalb des Testzeitraums festgestellt werden. Allerdings wurde BDE-209 als hochbromierter Vertreter zu 95 % wiedergefunden, d. h. BDE-209 erwies sich auch unter aneroben Bedingungen als extrem schwer biologisch abbaubar. Die Phänomene anaeroben vs. aeroben Milieus sowie des Halogenierungsgrades auf die biologische Abbaubarkeit sind aus dem Abbau von Chlororganika bekannt und in der dortigen Literatur einschlägig beschrieben. In der referenzierten Literatur sind Bakteriengattungen wie *Dehalococcoides*, *Sulfurospirillum*, *Burkholderia*, *Rhodococcus* und *Sphingomonas* sowie weiße Pilze gelistet. Chen et al. beobachteten eine Vermehrung von Bakterien der Gattung *Geobacter*, *Dehalobacter*, *Dehalococcoides* sowie *Dehalogenimonas* in anaerobem Mangrovensediment exponiert mit PBDE (Chen et al. 2015; Chen et al. 2017). Für BDE-47 konnte dabei die bakterielle Bildung von BDE-7, BDE-17 sowie BDE-28 nachgewiesen werden (Chen et al. 2017). BDE-4, BDE-7 sowie BDE-17 konnten als BDE-47-Transformationsprodukte durch Zhu et al. nachgewiesen werden (Zhu et al. 2014a). Farzana et al. (2019) beobachteten die mikrobielle Bildung von Br_2 – Br_3 -Kongeneren aus dem Abbau von BDE-99. Der positivierende Effekt von Bodenmikroorganismen wurde auch von Zhao et al. (2017b) und Deng et al. (2016) beschrieben. In letzterer Studie wurde die terrestrische Debromierung von BDE-209 zu Br_8 -BDEs und Br_9 -BDEs nachgewiesen. Yu et al. beschrieben eine Debromierung von BDE-209 durch *Microbacterium* Y2 unter Bildung von elf Br_2 – Br_9 -Kongeneren (Yu et al. 2020).

Debromierungsreaktionen wurden auch in einer Studie von Huang et al. (2010) beobachtet. So beschrieb die Autorengruppe bei Dotierung von Böden mit BDE-209 die Bildung von 19 weiteren PBDE-Derivaten ($\text{Br}_2\text{--Br}_9$) sowie fünf weiteren hydroxylierten Kongeneren in den untersuchten Pflanzen. Da der Anteil der $\text{Br}_2\text{--Br}_5$ -PBDE in der Pflanze übermäßig hoch war (7,3–21,1 % vs. 6,5–12,2 % in Boden), schlossen die Autorinnen und Autoren entweder auf einen Abbau der PBDE in der Pflanze oder auf eine bevorzugte Aufnahme dieser PBDE-Fraktion aus dem Boden. Der parallel detektierte Anstieg der Mikroorganismenanzahl in den Bodenproben stellte einen weiteren Hinweis für eine mikrobiell unterstützte Debromierung in der Bodenphase dar. Da keine hydroxylierten Reaktionsprodukte im Boden nachweisbar waren, handelt es sich im Falle der hydrophilisierten Kongenere um Transformationsprodukte der Pflanze. Ebenfalls Debromierungstendenzen konnten von Hale et al. (2012) an mit Klärschlämmen versetzten Bodenproben beobachtet werden.

Im Gegensatz zu vorherigen Studien beobachteten Wang et al. (2019) einen dominanten bakteriellen Abbau von BDE-47 in Boden durch Hydroxylierungsreaktionen und Identifikation von drei korrespondierenden hydroxylierten PBDE-Intermediaten durch *Achromobacter xylosoxidans* GYP4. Es trat dabei eine sehr hohe Transformationsrate von $9,45 \mu\text{g} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$ und somit ein Umsatz von 90,8 % der initialen BDE-47-Konzentration (1 mg L^{-1}) innerhalb von vier Tagen auf. Eine mikrobiell induzierte Transformation von BDE-3 zu 4'-OH-BDE-3 konnte von Yao et al. (2020) nachgewiesen werden.

3.5 Transformation von PBDE in der Gasphase

Neben einer bodengebundenen Transformation konnte ebenfalls eine atmosphärische Transformation von PBDE in einer Reihe von Studien beobachtet werden. Exemplarisch beobachteten Ueno et al. (2008) die Präsenz von hydroxylierten PBDE (OH-PBDE) in abiotischen Oberflächengewässern, Frischschnee sowie Niederschlagsproben. Die Autorgruppe folgerte deren Bildung aus dem gasförmigen bzw. partikulär gebundenen Transport von PBDE in der Atmosphäre und deren photolytischer Transformation zu OH-PBDE. Diese hydroxylierten Transformationsprodukte weisen mit $\log K_{ow}$ -Werten von 4,1–5,0 eine ausreichende Wasserlöslichkeit auf und können daher absorptiv in Tröpfchen gebunden werden, wodurch deren Nachweis in Niederschlagsproben ermöglicht wird. Die Autorinnen und Autoren wiesen auch darauf hin, dass durch diese unspezifischen photolytischen Reaktionen das ehemals enge Spektrum an technisch zum Einsatz kommenden PBDE auf eine große Bandbreite an Transformationsintermediaten erweitert wird. Kuch et al. identifizierten den Ringschluss zu Dibenzofuranen sowie die Debromierung zu niedrigerbromierten PBDE als Hauptreaktionsmechanismen für die atmosphärische Transformation (Kuch et al. 2005).

3.6 Transformation von PBDE in Pflanzen

Verschiedene Studien beschäftigen sich mit dem Abbauverhalten von PBDE in Pflanzen. Beispielsweise detektierten Huang et al. (2010) bei Dotierung mit BDE-209 in den untersuchten Pflanzen neunzehn weitere PBDE-Derivate ($\text{Br}_2\text{--Br}_9$) sowie fünf weitere hydroxylierte Kongenere. Durch den parallel beobachteten Anstieg der Mikroorganismenanzahl im Boden wurde einerseits auf eine mikrobiell unterstützte Debromierung in der Bodenphase geschlossen. Andererseits war der Anteil der $\text{Br}_2\text{--Br}_5$ -PBDE in der Pflanze übermäßig hoch (7,3–21,1 % vs. 6,5–12,2 % in Boden), woraus die Autorengruppe auf einen zusätzlichen transformativen Umsatz von PBDE in den untersuchten Pflanzen schloss. Vergleichbare Resultate und Interpretationen wurden von Deng et al. (2016) und Hu et al. (2020) vorgestellt. Im Falle von Huang et al. (2010) wurde dieser Befund durch die ausschließliche Detektion von

hydroxylierten und methoxylierten Transformationsprodukten in der Pflanze weiter unterstützt, so dass die Autorgruppe sowohl biotransformative Debromierungs-, Hydroxylierungs- als auch Methoxylierungsreaktionen in den Pflanzen postulierte. Dieses Postulat wird durch die Studie von Xu et al. (2016) unterstützt, die 6-MeO-BDE-47 sowie 6-OH-BDE-47 als pflanzliche Transformationsprodukte von BDE-47 identifizierte.

Diese Einschätzung konnte durch die Studienergebnisse von Wang et al. (2012) bestätigt werden. Die Autorengruppe betrachtete in hydrophonischer Kultur das Abbauverhalten des zudosierten BDE-28 sowie BDE-47 in Mais. Durch Verzicht auf eine Bodenphase konnten somit klare Aussagen über Debromierungs-, Hydroxylierungs- und Methoxylierungsreaktionen getroffen werden. Konkret zeigte sich innerhalb von 24 h Expositionszeit im Falle von BDE-47 in der Maiswurzel eine Dominanz der Methoxylierung von BDE-47 zu 6-MeO-BDE-47 bzw. untergeordnet zu 5-MeO-BDE-47 (ca. 275 ng/g TS bzw. 40 ng/g TS), gefolgt von einer parallelen Debromierung zu vorwiegend BDE-2 (ca. 23 ng/g TS) und BDE-3 (ca. 20 ng/g TS) sowie einer untergeordneten Hydroxylierung zu zwei unbekannten OH-Br₂DE (summarisch 8 ng/g TS). Vergleichbare Ergebnisse wurden für BDE-28 beobachtet. Grundsätzlich zeigte diese Studie, dass nach einer verstärkten BDE-Aufnahme innerhalb der ersten 48–96 h die summarische Konzentration an ΣPBDE, ΣOH-PBDE und ΣMeO-PBDE bis zum Versuchsende nach 216 h um einen Faktor 2–3 in der Wurzel wieder abfällt. Da keine nennenswerte zeitliche Verschiebung im Akkumulationsverhalten in Maisstamm und Blatt beobachtet wurde und diese ebenfalls dieses Wurzelverhältnis in erster Näherung widerspiegeln, ist von einer simultanen Debromierung, Hydroxylierung und Methoxylierung von PBDE in Mais auszugehen. Eine detailliertere Quantifizierung der Autorinnen und Autoren zeigte, dass alle drei Reaktionsgruppen bevorzugt im Stamm und im Blatt ablaufen. Der Anteil der Wurzel am Abbau der PBDE ist von untergeordneter Bedeutung. Die bei Wang et al. (2012) beschriebene untergeordnete Bedeutung von OH-PBDE in der Pflanze konnte auch von Pan et al. (2016) beobachtet werden. Ausgehend von einer artifiziellen Kontamination mit BDE-99 betrachtete die Autorengruppe die Bildung und weiterführende Transformation von Entgiftungsprodukten in Reis, Weizen und Soja unter hydrophonischen Bedingungen. Für alle drei Pflanzenarten zeigte sich eine dominante Methylierungsreaktion (5-OH-BDE-99 → 5-MeO-BDE-99 bzw. 6-OH-BDE-99 → 6-MeO-BDE-99), während die Rückreaktion zu OH-PBDE um 1–2 Dekaden schwächer ausgebildet war.

Der Aspekt der intrinsischen Debromierung wurde von She et al. (2013) in Reispflanzen bestätigt. Ausgehend von BDE-209 konnte die Bildung neuer PBDE-Kongener (BDE-196, BDE-203 sowie BDE-206) in der Reispflanze beobachtet und quantifiziert werden (She et al. 2013). Vergleichbare Ergebnisse wurden von Zhao et al. (2012) kommuniziert, wo eine Dotierung von Mais mit BDE-28, BDE-47 bzw. BDE-99 zur Akkumulation von niederbromierten Transformationsintermediaten führte (BDE-28: -15, -12, -13, -8; BDE-48: -28, -15, -12, -13, -8; BDE-99: -66, -49, -47, -28, -15, -12, -13, -11 (Zhao et al. 2012). Auch Zhao et al. (2017b) beobachteten bei einem Besatz mit Salz-Teichbinse eine verstärkte Aufnahme von BDE-209, die in die Bildung von sechzehn niederbromierten Abbauprodukten (Br₂–Br₉), die originär nicht im Boden nachweisbar waren, mündete. Eine summarische Bilanzierung der detektierten PBDE zeigte jedoch auch, dass ein nicht unerheblicher Anteil der originären PBDE-Menge nicht mehr nachweisbar war. Aufgrund der hohen Molmasse der Kongenere schloss die Autorengruppe auf eine ergänzende mikrobielle Biodegradation von PBDE bereits im Boden (Zhao et al. 2017b).

Eine Transformation von PBDEs zu hydroxylierten und methoxylierten Abbauprodukten konnten auch von Malmvärn et al. (2005) in der Rotalge *Ceramium tenuicorne* beobachtet werden.

Hingegen konnten Yang et al. (2008) ein sehr ähnliches PBDE_{ex209}-Verteilungsmuster von PBDE-Kontaminanten in einer Bodenmischprobe sowie in fünf darauf kultivierten Pflanzen (Adlerfarn, Saumfarn, Mohrenhirse, Ampfer, Feinstrahlaster) beobachten, was auf eine fehlende bzw. geringe pflanzliche Metabolisierbarkeit der PBDE hinweist. Venkatesan und Halden (2014) beobachteten in einem dreijährigen Versuchszyklus mit Klärschlamm versetzten Bracheböden keine nennenswerte PBDE-Reduktion und schlossen eine mikrobielle Biodegradation unter den vorliegenden Bedingungen aus. Hingegen beobachteten Zhu et al. (2014a) in anaeroben Mangrovensedimenten einen effizienten Abbau von BDE-47 durch die etablierte Mikroflora (92–93,4 %), während der Abbau von BDE-209 unterhalb von 5 % lag. Ebenfalls für BDE-47 wurde ein verstärkter Abbau in der Rhizosphäre sowie eine verstärkte Akkumulation der debromierten Transformationsprodukte beobachtet (Chen et al. 2015; Chen et al. 2017).

Zusammenfassend kann somit festgehalten werden, dass PBDE in Pflanzen durch Debromierungs-, Hydroxylierungs- und Methoxylierungsreaktionen entgiftet und abgebaut werden können. Jedoch ist ähnlich wie das Aufnahmeverhalten auch das Abbauverhalten von PBDE ein Pflanzenspezifikum, d. h. es existiert ein breites Spektrum an Pflanzen mit unterschiedlichsten Transformationskinetiken. Eine mikrobiell aktive Rhizosphäre kann die pflanzliche Transformation der PBDE dabei unterstützen, ist jedoch nicht zwingend präsent.

3.7 Boden-Wurzel-Transport von PBDE

Im Abschnitt 3.2 wurde bereits darauf hingewiesen, dass niederbromierte Diphenylether sowohl gasförmig durch trockene atmosphärische Deposition wie auch partikelgebundene Adsorption von Pflanzen über den Pfad Boden-Luft-Pflanze aufgenommen werden können. Aufgrund ihrer vergleichsweise hohen Löslichkeit und somit Mobilität ist jedoch auch deren Aufnahme über den Boden-Wasser-Wurzel-Trieb-Pfad möglich. Dieser Pfad konnte exemplarisch von Zhao et al. (2012) für eine Maispflanze bewiesen werden, wo entsprechend der Stammhöhe der Pflanze ein Konzentrationsgradient feststellbar war (Zhao et al. 2012). Im Falle hochbromierter Vertreter unterbindet die hohe Lipophilie eine direkte Aufnahme in die Wurzel. Dieser Befund wird durch eine Studie von Freudenschuß et al. gestützt, wo an österreichischen Standorten die Konzentrationen von zwölf PBDE in Abhängigkeit von der Bodentiefe vermessen wurden (Freudenschuß et al. 2008). Für die niederbromierten und somit mobilen BDE-17, BDE-25, BDE-47 und BDE-49 wurden in den oberen 5 cm der Bodenschichten 40–45 % geringere Spitzenkonzentrationen gemessen als in 5–10 cm Tiefe. Bei höherbromierten Diphenylethern kehrte sich dieses Verhältnis hingegen um und wies einen vom Expositionsort abnehmenden Tiefengradienten auf. Dieses Ergebnis wurde von Cheng et al. (2014) bestätigt.

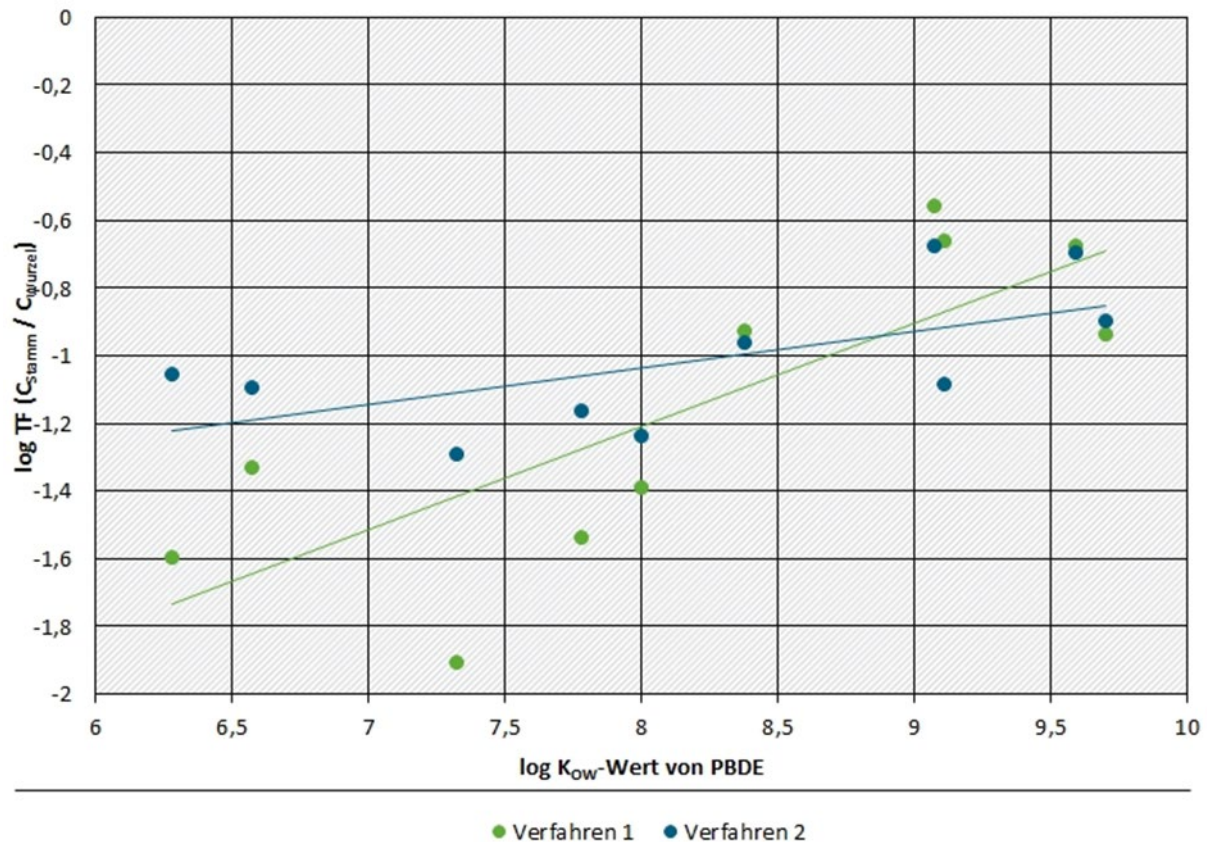
Im Falle hochbromierter Diphenylether ist vielmehr von einer dominanten Adsorption an die äußeren Pflanzengewebe auszugehen. Wu et al. (2018b) quantifizierten dabei den pflanzenverfügbaren Anteil an BDE-209 in der Rhizosphäre auf 0,3–0,5 %, während die übrigen 99,5–99,7 % am äußeren Pflanzengewebe bzw. organischen Feststoffpartikel adsorbiert vorlagen. Huang et al. (2010) vertreten hierzu eine konträre Meinung, da die Konzentrationsdifferenz von BDE-209 bei gespülten und nicht gespülten Wurzeln lediglich 0,18–0,24 % der eingesetzten BDE-209-Konzentration betrug und hieraus eine dominante Akkumulation von BDE-209 in der Wurzel abgeleitet wurde. Dieses Ergebnis muss jedoch kritisch in Frage gestellt werden, da die Wurzeln lediglich dreimalig mit deionisiertem Wasser gespült wurden, bevor weitere extraktive Schritte eingeleitet wurden. Bedingt durch die fehlende Wasserlöslichkeit der hochbromierten BDE ist somit nicht von einer Eliminierung der adsorbierten Fraktion auszugehen. Diese Problemstellung wurde von Chow et al. (2015) berücksichtigt, indem sie tote und lebende Wurzeln von drei verschiedenen Reissorten in

parallelen Versuchen auf ihre Konzentration von BDE-209 hin untersuchten. Bei lebenden Wurzeln traten stets um einen Faktor 3,5–6 höhere BDE-209-Konzentrationen auf, was die Annahme einer BDE-209-Aufnahme durch die Pflanze stützt (Chow et al. 2017). Auch die Ergebnisse von Száková et al. (2019) zur Quantifizierung der PBDE-Belastung im unmittelbaren Umfeld des Wurzelwerks gegenüber der ungestörten Bodenphase weisen auf eine Mobilität von hochbromierten PBDE hin. Allerdings verweisen Wu et al. (2018b) auf die bereits dargestellte geringe Relevanz dieses Expositionspfades.

Konträr hierzu erklärten Zhang et al. (2015), dass die Aufnahme von PBDE über den Wasserpfad der Pflanze bei hohen PBDE-Bodenkonzentrationen sogar den dominanten Aufnahmepfad darstellt. Huang et al. (2010) untermauerte diese Feststellung in Topfexperimenten mit artifizierter Zugabe von BDE-209 weiter. Pflanzen, die in nicht kontaminierter Erde, benachbart zu kontaminierten Kulturen standen, wiesen nach sechzig Tagen Kultivierungszeit im Trieb Konzentrationen von 5,2–10,4 ng/g TS für BDE-209 auf. Im Vergleich zu den Konzentrationen der Pflanzen in kontaminierten Böden entsprach dies Konzentrationen unterhalb von 5 %, d. h. 95 % der BDE-209 Belastung von Pflanzen ergab sich aus dem internen Transport von BDE-209 durch das Wurzelwerk und die Wasserleitungssysteme in den sechs untersuchten Pflanzenarten. Dabei steigt die PBDE-Transportrate in obere Pflanzensegmente bei steigender Transpiration der Pflanze, d. h. insbesondere bei trockenem und heißem Wetter tritt eine verstärkte Aufnahme von PBDE auf (Zhao et al. 2012). Es wurde in der Literatur ein Verteilungsgleichgewicht der Konzentrationen zwischen Wurzel und Boden (sog. RCF = root concentration factor) eingeführt. Eine Korrelation zwischen $\log K_{OW}$ und RCF findet daher eine breite Anwendung.

Zusammenfassend ergibt sich im Falle der PBDE eine negative Korrelation zwischen $\log K_{OW}$ und RCF, d. h. im Falle niedriger $\log K_{OW}$ -Werte nimmt der RCF höhere Zahlenwerte an als im Falle hoher $\log K_{OW}$ -Werte (vgl. Abbildung 5). Zhang et al. (2015), She et al. (2013) und Han et al. (2017) quantifizierten den Abfall des RCF für BDE-209 gegenüber BDE-28 auf einen Faktor 10.

Abbildung 5: Korrelation zwischen $\log K_{ow}$ und RCF für PBDE.



Quelle: Zhang et al. 2015

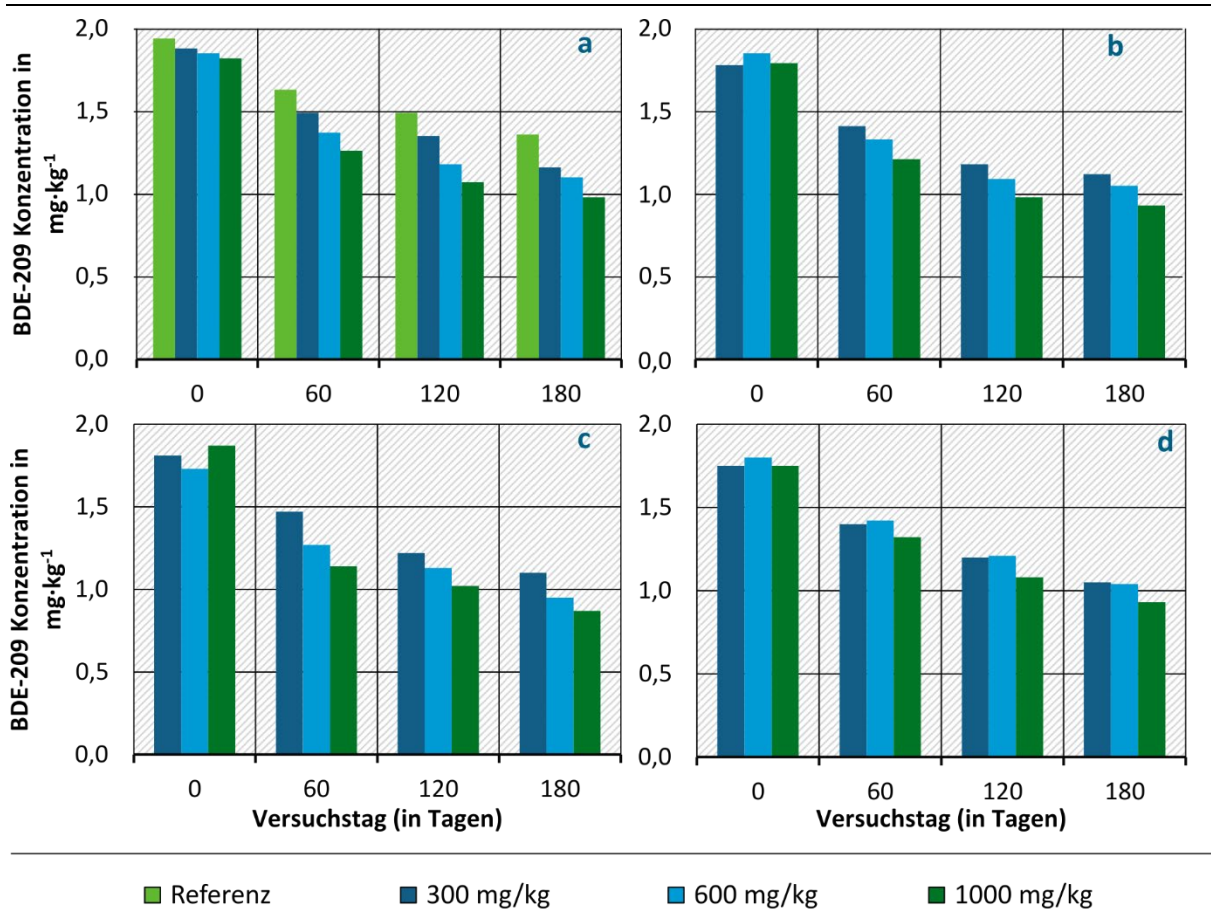
Die Ursache hierfür liegt im Aufnahmepfad der PBDE. Für eine erfolgreiche Aufnahme durch die Pflanze müssen zunächst die an der Bodenmatrix aufgrund ihrer hohen Lipophilie adsorbierten BDE desorbiert und im Bodenwasser gelöst werden. In einem zweiten Schritt muss die Aufnahme der wässrigen PBDE in die Wurzel erfolgen. Der limitierende Faktor ist somit die geringe Wasserlöslichkeit der PBDE, wodurch nur geringe Mengen in die Wurzeln aufgenommen werden bzw. sehr hohe Wasservolumenströme von der Pflanze aufgenommen werden müssen, um auf diesem Wege überhaupt PBDE aufnehmen und akkumulieren zu können. Insbesondere im Falle des BDE-209 schließt dessen starke Adsorption an die Bodenmatrix in Kombination mit der fehlenden Wasserlöslichkeit eine Aufnahme über diesen Pfad fast gänzlich aus bzw. ist von untergeordneter Bedeutung. Pier et al. (2002) beobachteten ergänzend eine starke Inhibition der PBDE-Aufnahme im Falle hoher PBDE-Konzentrationen. Abweichend beobachteten die Studien von Wang et al. (2011b) und Zhao et al. (2012) eine positive Korrelation im Falle von Mais. In letzterem Fall wird die mit der Wuchshöhe ansteigende BDE-Konzentration durch eine zunehmende Transpiration der Pflanze im Blattbereich erklärt. Das hier zu verdunstende Wasser muss als kontaminiertes Wasser über die pflanzenspezifische Wasserphase in die Pflanze transportiert werden, wodurch zurückbleibende Wasserfraktionen während des Transpirationsprozesses sich graduierlich aufkonzentrieren. Allerdings beschränkt sich dieser Effekt auf die ausreichend gut wasserlöslichen BDE-15, BDE-28 sowie BDE-47.

Ebenfalls zu einer Akkumulation von PBDE mit ungewöhnlich hohem RCF kommt es bei Pflanzen, die zur Phytoremediation eingesetzt werden. Hierfür geeignet sind beispielsweise Rettich, Zucchini – beide insbesondere für Br₅-Diphenylether (Mueller et al. 2006) – sowie Salz-

Teichbinse (Zhao et al. 2017b). In letztgenanntem Fall werden insbesondere Br₄-Br₇ Diphenylether mit RCF von über 1 in der Wurzel bzw. den Trieben akkumuliert. Selbst im Falle von BDE-206 und BDE-207 können noch RCF von ca. 0,1 erzielt werden, wodurch diese Pflanze für die Phytoremediation von PBDE-Schäden geeignet ist. Ein sehr hohes Phytoremediationpotential wurde seitens Lu und Zhang (2014) auch für die Pflanzen *Sedus alfredii* sowie den Rohrschwingel (*Festuca arundinacea*) insbesondere nach einer Inokulation der Rhizosphäre mit *Bacillus cereus* JP12 dokumentiert. Innerhalb von hundertzwanzig Tagen gelang es hier eine initiale Konzentration von 4870 ng/g TS BDE-209 auf 320 ng/g TS in der Bodenphase zu reduzieren (Lu und Zhang 2014). Außerhalb dieser speziellen Pflanzengruppe ist jedoch grundsätzlich von einer negativen Korrelation auszugehen.

Ergänzend können Lösungsvermittler in die Bodenphase injiziert werden, um selbige lipophiler zu machen und eine Solubilisierung der sorbierten PBDE zu erzielen, wodurch die Aufnahme in die Pflanze erleichtert wird. Exemplarisch hat die Gruppe um Zhao et al. (2017b) den Einfluss verschiedener Lösevermittler auf die Solubilisierung von BDE-209 untersucht. Zum Einsatz kamen hierbei Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) als kationischer Lösevermittler, Natriumdodecylsulfat (SDS) als anionischer Lösevermittler und Tween 80 und β -Cyclodextrin (einzeln oder im Gemisch) als nicht-ionische Lösevermittler. Während die Zugabe der Lösevermittler zu keinen negativen Einflüssen auf das Wachstum der Pflanze führte, konnte eine verstärkte BDE-209 Aufnahme aus dem Boden nur bei CTAB, SDS und Tween 80 beobachtet werden (vgl. Abbildung 6). Es trat kein Einfluss bei Zugabe von β -Cyclodextrin auf. Diesem Befund widersprechen die Studien von Li et al., die die Eliminierung von BDE-209 durch Bepflanzung mit Amaranth (*Amaranthus hypochondriacus*) sowie die wahlweise zusätzliche Inokulierung der Bodenproben mit einem Pilzgeflecht bzw. β -Cyclodextrin (0–1,2 Gew %) untersuchten (Li et al. 2018b; Li et al. 2019c). Während die Konzentration von BDE-209 in der Kontrollprobe mit Amaranth nur von 2200 ng/g TS auf 2100 ng/g TS im Untersuchungszeitraum abfiel, führte das Pilzgeflecht zu einer Absenkung auf 1600 ng/g TS und im Falle von β -Cyclodextrin konnte eine finale Restkonzentration von 750 ng/g TS BDE-209 erzielt werden (Li et al. 2018c). Eine Studie von Li et al. (2018b) zeigte im Falle von β -Cyclodextrin-Anwendung bei BDE-209 kontaminierten Böden, die mit schwarzem Nachtschatten bepflanzt und mit den Mykorrhizapilzen *Funneliformis mosseae* bzw. *Rhizophagus intaradices* beimpft wurden vergleichbare Ergebnisse. Im Detail konnte die BDE-209-Konzentration im Boden gegenüber der Referenz um einen Faktor 2 (4750 ng/g TS auf 2250 ng/g TS) reduziert und somit halbiert werden (Li et al. 2018b). Den gleichen Konsens wiedergebend, jedoch für die Praxis als deutlich relevanter, erweist sich die Studie von Li et al. (2019a), die den Effekt von Extrakten aus Weizenstroh bzw. Schweinegülle auf die BDE-47-Aufnahme durch Weizenpflanzen untersuchte (Li et al. 2019a). Es konnte hier ein Anstieg in der BDE-47-Aufnahme um einen Faktor 3,1 (Weizenstroh) bzw. 1,9 (Schweinegülle) festgestellt werden. Fehlt hingegen die ausgesprochene Tensidwirkung des Lösevermittlers und tritt eine alleinige Erhöhung des Organikanteils im Boden durch die Zugabe des Additivs auf, so ist ein gegenläufiger Effekt zu beobachten. Es kommt in diesen Fällen zu einer verstärkten PBDE-Akkumulation im Boden bzw. einer reduzierten PBDE-Aufnahme in die Pflanzen (Xiang et al. 2019b; Cheng et al. 2014).

Abbildung 6: Einfluss von lösevermittelnden Additiven auf die BDE-209-Aufnahme in Salz-Teichbinse.



Dargestellt wurde die Restkonzentration im Boden nach 0, 60, 120 und 180 Tagen mit a = CTAB, b = SDS, c = Tween 80 und d = β -Cyclodextrin (nach Zhao et al. 2017a).

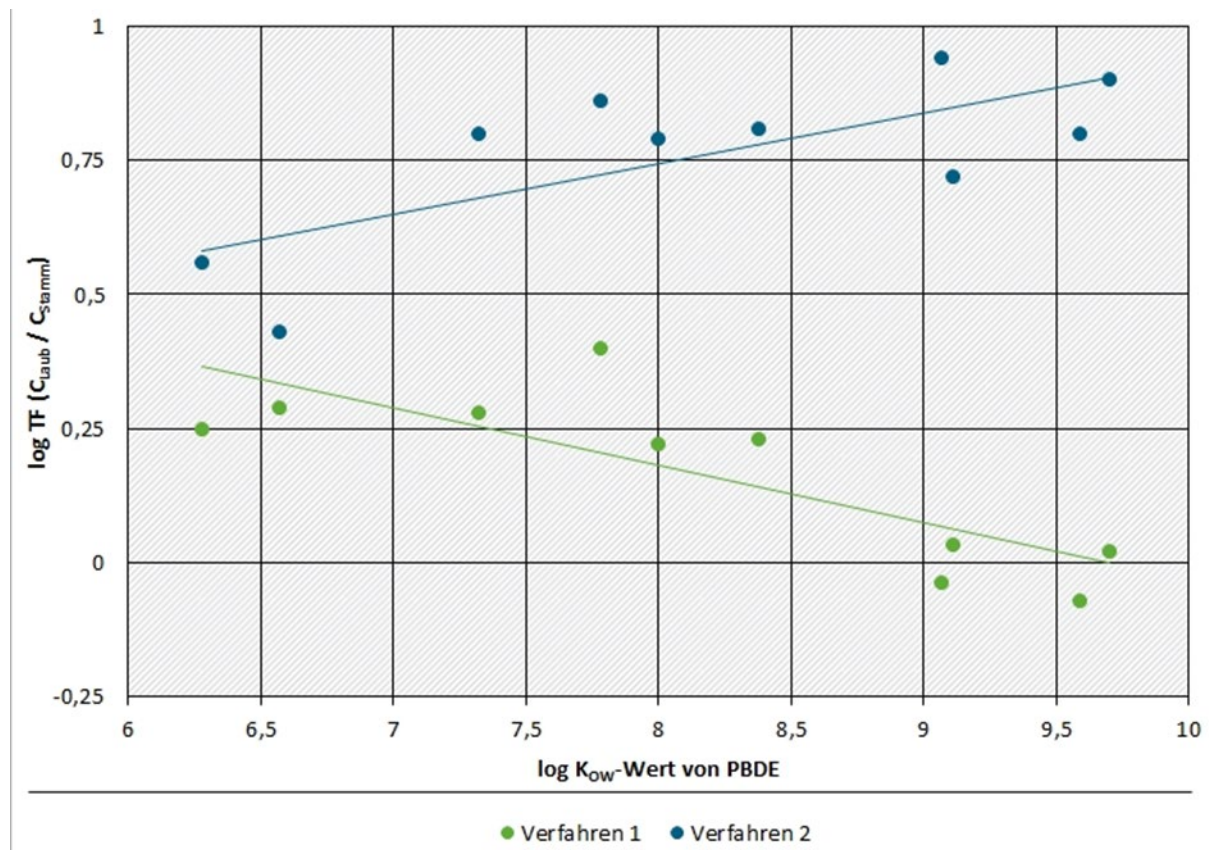
Potentielle Erklärungsansätze für das Auftreten von sowohl positiven als auch negativen Korrelationen zwischen $\log K_{ow}$ und RCF berufen sich deshalb auf Speziesspezifika der Pflanzen bei Akkumulation und Translokation, auf unterschiedliche phy.-chem. Eigenschaften des Bodens, Unterschiede von mehreren Dekaden in der Schadstoffkonzentration sowie auf den parallel auftretenden und schwierig differenzierbaren Aufnahmepfad Boden-Luft-Pflanze. Einige Autorinnen und Autoren konnten zeigen, dass insbesondere die Wachstumsdauer bei Kulturpflanzen einen erheblichen Einfluss auf die PBDE-Aufnahme hat (She et al. 2013; Gao et al. 2019).

Abweichungen ergeben sich insbesondere bei hydroponischen Kulturen, wo aufgrund fehlender Bodenmatrix die PBDE in wässriger Phase vorliegen. Bedingt durch die hohe Lipophilie der PBDE ist hier eine signifikant erhöhte PBDE-Aufnahme in die Wurzeln zu beobachten, die sich in RCF von bis zu 30000 äußert (Pan et al. 2016). Der Vollständigkeit halber sei hier darauf hingewiesen, dass die PBDE-Konzentrationen in der wässrigen Phase aufgrund der Löslichkeitsrestriktionen sehr gering sind und somit RCF von sehr niedrigen Niveaus aus berechnet werden.

Der weitere Transport der PBDE von der Wurzel in die Triebe der Pflanze erfolgt über die Wassertransportsysteme in der jeweiligen Pflanze. Das hierbei auftretende Verhältnis der Konzentrationen zwischen Trieb und Wurzel wird als Translokationsfaktor bezeichnet. Eine generelle Korrelation zwischen $\log K_{ow}$ und Translokationsfaktor ist wiederum nicht zielführend, da eine Vielzahl an Studien mit entweder positiver oder negativer Korrelation

publiziert wurde. Der Translokationsfaktor ist dabei neben Artspezifika, dem Lipidgehalt der Triebe, dem Alter der Pflanzenteile und dem Abstand von den Wurzeln von einer Vielzahl weiterer teils unzureichend determinierter Parameter abhängig. Gemäß Zhang et al. (2015) spielt insbesondere die PBDE-Konzentration im Boden eine wichtige Rolle. Die Autorengruppe konnte in Versuchsreihen mit geringer PBDE-Belastung ($\Sigma\text{PBDE} = 130 \text{ ng/g TS}$) eine negative Korrelation, im Falle hoher PBDE-Belastungen ($\Sigma\text{PBDE} = 2000 \text{ ng/g TS}$) hingegen eine positive Korrelation bei Reis zwischen $\log K_{OW}$ und Translokationsfaktor beobachten (vgl. Abbildung 7).

Abbildung 7: Korrelation zwischen $\log K_{OW}$ und Translokationsfaktor für PBDE.



Quelle: Zhang et al. 2015

Eine klare Quantifizierung des Translokationsfaktors wird weiterhin durch den parallel wirksamen Expositionspfad Boden-Luft-Pflanze erschwert und führt zu potentiellen Verfälschungen der Resultate. So konnten Zhang et al. (2015) im Falle niedriger PBDE-Belastungen zwar eine abnehmende Tendenz der PBDE-Konzentration von Wurzel zum Stamm der Reispflanzen hin beobachten, jedoch stiegen die Konzentrationen in den Blättern der Pflanze um ca. 20 % an. In vergleichbarer Weise beobachteten Gao et al. (2019) mit zunehmenden Laubalter und somit steigendem Lipidgehalt eine zunehmende PBDE-Akkumulation im Laub von acht Baumarten. Zhang et al. (2015) beobachteten im Falle hoher PBDE-Konzentrationen in den Böden hingegen eine Abnahme der PBDE-Konzentration im Stamm der Reispflanze um ca. 90 % gegenüber der Wurzelkonzentration und ein weiterer Abfall um erneute 25 % in den Blättern der Pflanze auf. Grundsätzlich ist aber von einer negativen Korrelation auszugehen, d. h. mit zunehmendem Bromierungsgrad bzw. $\log K_{OW}$ ist eine schwindende Mobilität und somit eine Akkumulation im Wurzelbereich zu erwarten, während überirdische Pflanzenbestandteile eine signifikant niedrigere Belastung aufweisen und die atmosphärische BDE-Aufnahme signifikant an Bedeutung gewinnt (Zhao et al. 2012).

Das Bioakkumulations- und Translokationsverhalten von PBDE in Pflanzen ist somit abschließend noch nicht geklärt und von einer Vielzahl an teilweise unzureichend determinierten Rahmenparametern abhängig.

Es kann zusammenfassend festgehalten werden, dass RCF und Translokationsfaktor in den Pflanzen neben Artspezifika von einer Vielzahl an Parametern wie beispielsweise dem Organikanteil oder dem Schwermetallgehalt im Boden abhängig sind. Der Einfluss verschiedener Bodenfaktoren wird im folgenden Kapitel näher beleuchtet. Oft ist der phänotypische beobachtete Effekt auf die PBDE-Aufnahme bzw. Translokation ebenfalls noch nicht abschließend verstanden, d. h., das Bioakkumulations- und Translokationsverhalten von PBDE in Pflanzen ist abschließend noch nicht geklärt und bedarf weiterer Untersuchungen.

3.8 Einflussfaktoren auf PBDE-Aufnahme in die Pflanze

Eine Reihe von Veröffentlichungen thematisierten Einflussfaktoren auf die PBDE-Aufnahme in die Pflanze sowie den PBDE-Abbau innerhalb und außerhalb der Pflanze. Potentiell spielen sowohl der pH-Wert des Bodens als auch dessen Zusammensetzung eine wichtige Rolle für die Bioverfügbarkeit sowie die Biodegradation von PBDE in Pflanzen. Seitens Yogui et al. (2011) wurden als relevante Parameter für eine Ausbreitung die phy. chem. Stoffeigenschaften der BDE (Dampfdruck, Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient, Luft-Wasser-Verteilungskoeffizient, Luft-Pflanze-Verteilungskoeffizient), aktuell vorherrschende Umweltfaktoren (Temperatur, Windgeschwindigkeit, Regenmenge, zeitliche Regenverteilung, Kinetik der Gasdeposition, Kinetik der partikulär gebundenen Deposition), Pflanzeigenschaften (Spezies, Lipid-Gehalt, Laub-Morphologie, lipidarme Pflanzenteile, Rindendicke, Zuckergehalt, Fasergehalt)) sowie die Präsenz einer Rhizosphäre im Boden benannt. Diese Einschätzung wird durch Studien von Zhao et al. (2009) und Zhu et al. (2015) bestätigt. Detailliertere Studien zu diesen Parametern sind nachfolgend gelistet.

3.8.1 Freigesetzte pflanzliche Produkte

Um der Problematik einer potentiell toxischen oder inhibierenden Akkumulation von PBDE begegnen zu können, verfolgen gemäß (Zhao et al. 2017b) einige Pflanzen die Strategie, leicht metabolisierbare Intermediate in die Rhizosphäre auszuscheiden und somit eine vorgeschaltete mikrobielle Biodegradation von PBDE zu forcieren. Gemäß der Autorengruppe handelt es sich hierbei um Aminosäuren, organische Säuren, Zucker und Exoenzyme, um die Bioverfügbarkeit und somit die mikrobiologische Abbaubarkeit von BDE-209 zu verbessern. Die Studie blieb jedoch einen Beweis für diese Hypothese schuldig. Diese Idee wurde in der Studie von Farzana et al. (2019) aufgegriffen, indem die Autorinnen und Autoren den Abbau von BDE-99 unter Zugabe von $620 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ an Hexose und die nachfolgende Aufnahme durch die Mangrovenbaumart *Kandelia obovata* untersuchten. Es konnte einerseits eine verstärkte mikrobielle Debromierung zu Br_2 - Br_3 -PBDE beobachtet sowie andererseits eine verstärkte PBDE-Aufnahme in die Pflanze festgestellt werden. Auch war ein geringerer Konzentrationsanstieg von BDE-99 im Stamm sowie im Sprossbereich des Baumes feststellbar.

3.8.2 Pflanzenspezies

Das Aufnahmeverhalten von PBDE durch die Pflanze ist grundlegend pflanzenspezifisch und wird unter anderem durch die Pflanzenmorphologie definiert. So stellten beispielsweise Zhao et al. (2009) fest, dass die Wachsschicht von Lorbeerblättern zu einer verstärkten Aufnahme von partikulär gebundenen wie auch gasförmig transportierten PBDE führt. Eine vergleichbare Korrelation zwischen Laubalter und somit Lipidanteil sowie atmosphärischer PBDE-Exposition

wurde auch von Gao et al. (2019) ermittelt. Zhu et al. (2020) quantifizierten die Akkumulation von zehn PBDE-Kongeneren (Br₃–Br₁₀) in der pflanzlichen Wachsschicht von Weizen auf 29–93 % der gesamten pflanzlichen PBDE-Konzentration.

Huang et al. (2010) stellten hingegen für die Aufnahme aus Bodenwasser eine starke pflanzenspezifische Akkumulation von PBDE im Pflanzengewebe fest. So konnte in Topfexperimenten mit einer initialen Konzentration von 4700 ng/g TS an BDE-209 nach einer Kultivierungszeit von sechzig Tagen eine Abnahme des BDE-209 in der Bodenphase um 12,1–38,5 % der Einsatzmenge festgestellt werden. Dabei trat für sechs untersuchte Pflanzensorten im Falle der Luzerne (*Alfa alfa*) eine minimale PBDE-Akkumulation von 1822 ng/g TS in der Pflanze auf, während im Falle des Mais der Schadstoffgehalt bei ca. 10933 ng/g TS in der Pflanze lag (Huang et al. 2010). Für einzelne Pflanzen wurde die Freisetzung von Pflanzenexsudaten postuliert, die seitens der Pflanze in den Boden abgegeben werden. Sie sollen einerseits die Ausbildung einer mikrobiellen Biozönose und somit die bodengebundene Degradation bzw. Entgiftung von PBDE fördern und andererseits eine reduzierte PBDE-Aufnahme durch die Pflanze gewährleisten (Wang et al. 2014).

3.8.3 Rhizosphäre und Mykorrhiza

Tatsächlich weisen mehrere Studien auf eine erhöhte Mikroorganismendichte im Bereich des Wurzelwerks der Pflanze (sog. Rhizosphäre) hin. Die Ausscheidung von Pflanzenexsudaten ist ein Bestandteil der Symbiose zwischen Pflanze und Mykorrhiza-Pilzen, die das Wurzelwerk der Pflanze fein umspinnen und die pflanzliche Aufnahme von Nährstoffen fördern und parallel die Mikroorganismendichte im Bereich der Mykorrhiza erhöht. Die erhöhte Mikroorganismendichte wirkt sich entsprechend positiv auf die Abreinigung von Kontaminationen im Boden aus. Im Falle von Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) konnte der Einfluss verschiedener Mykorrhiza-Pilze auf die Phytoremediation durch Eggerstedt-Lehmann (2005) untersucht werden. In Übereinstimmung mit dieser Dissertationsarbeit konnten Studien von Li et al. (2018c) an mykorrhiziertem Amaranth (Li et al. 2018c; Li et al. 2019c) sowie von Li et al. (2018b) mit schwarzem Nachtschatten (Mykorrhizapilzen *Funneliformis mosseae* bzw. *Rhizophagus intaradices*) eine gegenüber den Referenzpflanzen verstärkte Abreicherung von 4750 ng/g TS auf bis zu 2250 ng/g TS BDE-209 im Untersuchungszeitraum feststellen (Li et al. 2018b). Vergleichbares wurde von Feng et al. (2019) beobachtet.

3.8.4 Spezifische Wurzeloberfläche/Blattoberfläche

Es erscheint naheliegend, dass bei einer pflanzlichen Wasseraufnahme aus einer PBDE-kontaminierten Bodenphase aufgrund der hohen Lipophilie der PBDEs nur ein geringer Anteil der Schadstofffraktion mit der Wasserphase von der Wurzel aufgenommen wird und intrinsisch weiter transportiert wird und vielmehr ein dominanter Anteil der PBDE an der äußeren Wurzelschicht adsorbiert bzw. akkumuliert. In diesem Fall ist bei feinen Wurzelgeflechten und somit hoher spezifischer Oberfläche eine verstärkte Akkumulation von PBDE außerhalb und innerhalb der Wurzel zu erwarten. Dieser potentielle Zusammenhang wurde von Wang et al. (2014) postuliert, allerdings konnte kein finaler Beweis erbracht werden. Erbracht wurde dieser Beweis hingegen ein paar Jahre später durch Wang et al. für Salat, Rettich und Taro-Wurzel für BDE-209 (Wang et al. 2016a; Wang et al. 2016b) und von Yang et al. für den weißen Rettich *Raphanus sativus* L. (Yang et al. 2017).

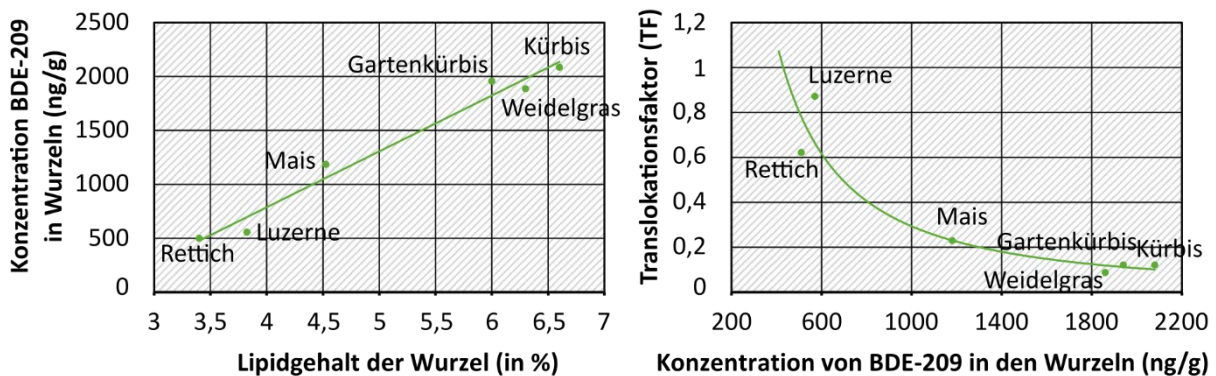
Für den atmosphärischen Transport von PBDE wurde dieser Beweis hingegen von Tian et al. (2012) erbracht. Es gelang der Autorengruppe für Br₂–Br₁₀-Derivate die Konzentration in Kiefernadeln und Eukalyptusblättern sowie in den darauf adsorbierten Staubpartikeln zu

quantifizieren. Da beide Pflanzen vergleichbare Lipidgehalte in ihrer Belaubung aufweisen (Kiefer: 82 mg/g; Eukalyptus: 77 mg/g), folgte die Autorengruppe, dass die um einen Faktor 2,3 höhere Konzentration an Σ PBDE in Kiefernadeln (148 ng/g TS) gegenüber Eukalyptuslaub (64,1 ng/g TS) mit der spezifischen Oberfläche der Belaubung zusammenhängt (Kiefer: 17,2 m²/kg; Eukalyptus: 5,80 m²/kg).

3.8.5 Lipid-Gehalt der Pflanze

PBDE weisen eine hohe Lipophilie auf. Entsprechend neigen sie mit steigendem Lipophilie-Grad in wässrigem Milieu zur Adsorption an organische Komponenten bzw. lipophileren Oberflächen bzw. zur Absorption in eine organische Phase. Entsprechend wirkt sich der Lipidgehalt einer Pflanze, insbesondere der Wurzel, stark auf die PBDE-Aufnahmecharakteristik aus und wurde für verschiedene Moose und Flechten, Reis sowie Kiefernadeln bewertet (She et al. 2013; Yogui et al. 2011; Huang et al. 2010; Jia et al. 2019a). Huang et al. (2010) betrachtete ein Spektrum von sechs Pflanzen mit unterschiedlichem Lipid-Anteil (vgl. Abbildung 8, links). Es zeigt sich hier eine direkte Korrelation zwischen Lipid-Anteil und RCF. Ein hoher Lipid-Anteil der Wurzel wirkt sich ferner auch auf die zu beobachtenden Transferfaktoren aus. Dabei führt ein höherer Lipid-Gehalt zu einer geringeren Mobilität der PBDE und somit einer negativen Korrelation mit dem Translokationsfaktor (vgl. Abbildung 8, rechts). Tian et al. (2012) wiesen in diesem Kontext auf den Einfluss der spezifischen Oberfläche der Belaubung hin. Der Ansatz einer Korrelation zwischen PBDE und Lipidgehalt wurde von Jian et al. (2020) fortgeführt, indem nach einer Korrelation zwischen den PBDE-Konzentrationen von dreizehn Kongeneren und dem Lipidgehalt der verzehrfähigen Fruchtkörper bzw. industriellen Folgeprodukten von elf Pflanzengattungen geschaut wurde (Jian et al. 2020). Bei einem untersuchten Lipidgehalt von 0–65 % konnte zwar eine positive Korrelation mit steigendem Lipidgehalt festgestellt werden, jedoch wird diese Korrelation neben Unterschieden in der PBDE-Belastung der Anbauböden insbesondere durch pflanzenspezifische Faktoren (Lipidgehalt, Wurzeloberfläche, Transportlänge bzw. Pflanzenhöhe u. ä.) beeinflusst.

Abbildung 8: Einfluss des Lipidgehalts von Pflanzenwurzeln auf die BDE-209-Aufnahme.



Quelle: Huang et al. 2010

3.8.6 Organikgehalt des Bodens

Vergleichbar dem Lipidgehalt der Wurzel wirkt sich auch der Organikanteil des Bodens auf die Mobilität der PBDE aus. Dabei ist mit steigendem Organikanteil eine erhöhte Immobilisierung der BDE in der organischen Phase und somit eine geringere Aufnahme in die Wurzel zu beobachten (Zhao et al. 2017b; Zhu et al. 2018; Zhu et al. 2014b; Xiang et al. 2018; Cheng et al. 2014). So konnten Zhu et al. (2014b) im Falle von Sedimenten in Mangroven zeigen, dass ein

siebenprozentiger Organikanteil hier zu einer Akkumulation von 25 ng/g BDE-209 führte, während ein zwanzigprozentiger Organikanteil bereits die adsorbierte Menge auf 200 ng/g BDE-209 erhöhte. Vergleichbare Ergebnisse zeigten Studien Xiang et al., wo durch die Zugabe von 1–4 % Schweinegülle zur Bodenmatrix die PBDE-47-Aufnahme in Karotten gegenüber der initialen Bodenkonzentration von 384,5 ng/g TS um 31,5–69,8 % reduziert wurde (Xiang et al. 2019b). Somit lag die finale Konzentration von BDE-47 im Boden ohne Organikzugabe bei 121,1 ng/g TS, während sie bei 4 % Schweinegülleanteil auf 268,4 ng/g TS erhöht werden konnte. Parallel hierzu wurde ein Anstieg in der PBDE-Degradation im Boden um 8,6–28,5 % festgestellt (Xiang et al. 2018). Cheng et al. (2014) differenzierten schließlich die verstärkte PBDE-Adsorption an Organika weiter, indem zwischen TOC und DOC-Gehalt unterschieden wurde. Im Falle der Zugabe fester Organika (als TOC) fand eine klare Verbesserung der Adsorption von PBDE an der Bodenmatrix statt, während bei Zugabe von Organika in gelöster Form (als DOC) kein Einfluss feststellbar war. Im Kontext der solubilisierenden Verbindungen (vgl. Abschnitt 3.8.13) sei jedoch darauf hingewiesen, dass die Eluate keine Tensidwirkung aufwiesen.

Hingegen konnte in der Studie von Binelli et al. (2007) in Mangroven-Sedimenten keine aussagekräftige Korrelation zwischen Organikanteil und PBDE-Konzentration ermittelt werden. Die Ursache lag hier aber in der Beprobung des realen Ökosystems, wo alleine schon auftretende Strömungen und kontinuierlich eintragende städtische PBDE-Quellen eine Korrelation stark erschwerten.

Als sekundärer Effekt wirkt sich ein zunehmender Organikanteil weiterhin positiv auf ein mikrobielles Wachstum in der Rhizospäre aus, wodurch bereits eine verstärkte mikrobielle Degradation vor Aufnahme durch die Pflanze zu beobachten ist. In diesem Kontext werden daher sowohl niedrigerbromierte Diphenylether als auch niedrigere summarische PBDE-Konzentrationen von der Pflanze aufgenommen (Zhao et al. 2017b). Der genannte Effekt wurde ebenfalls von Pan et al. einerseits für das hydrophile BDE-47 bei wahlweiser Zugabe von Formiat, Acetat, Lactat, Succinat, Pyruvat, Methanol bzw. Ethanol sowie von Li et al. andererseits für das lipophile BDE-209 bei Zugabe von Pyren bestätigt (Li et al. 2020b; Pan et al. 2020).

3.8.7 Biokohle

Der Einfluss steigender organischer Anteile auf den Rückhalt von PBDE kann daher gezielt genutzt werden, beispielsweise durch die Beimengung von Biokohlen. Die Beimengung von Biokohle bzw. Biokohle als Träger für Ni/Fe-Nanopartikel zu normaler Erde und der Einfluss dieser Erdfraktionen auf das PBDE-Aufnahmeverhalten von Pak Choi (*Brassica chinensis*) wurde von Wu et al. (2018a) untersucht. Es zeigte sich hier, dass durch die Beimengung von sowohl Aktivkohle als auch der Kombination aus Aktivkohle und Schwermetall-Nanopartikeln der pH-Wert des Bodens von 5,85 auf 6,7–6,9 erhöht wurde. Zusätzlich stieg der Organikanteil von ca. 65 g/kg auf 88–140 g/kg. Ebenso stiegen die Konzentrationen von Phosphat um 20–75 % sowie von löslichen Stickstoffverbindungen um 125–500 % an, was die Aussagekraft relativiert. Dennoch weisen die Ergebnisse der Testreihe darauf hin, dass durch die Erhöhung des Organikanteils die BDE-209 sowie Σ PBDE-Aufnahme um ca. 240–270 ng/g TS bzw. einen Faktor 2,5–2,7 sanken. Eine Studie von Jia et al. (2019b), die die Adsorption/Aufnahme von BDE-153 durch Biokohle in einer hydroponischen Kultur thematisierte, zeigte hingegen nur einen sehr geringen Effekt (ca. 5 % verstärkte Adsorption). Die Ursache hierfür ist jedoch in der hohen Feuchte der Biokohle in hydroponischer Kultur zu suchen. Der Feuchteinfluss auf das Adsorptionsverhalten von Aktivkohlen ist aus einschlägiger Literatur allgemein bekannt (Richtwert: Nasse Aktivkohle weist nur ca. 1 % der Adsorptionskapazität von trockener Kohle

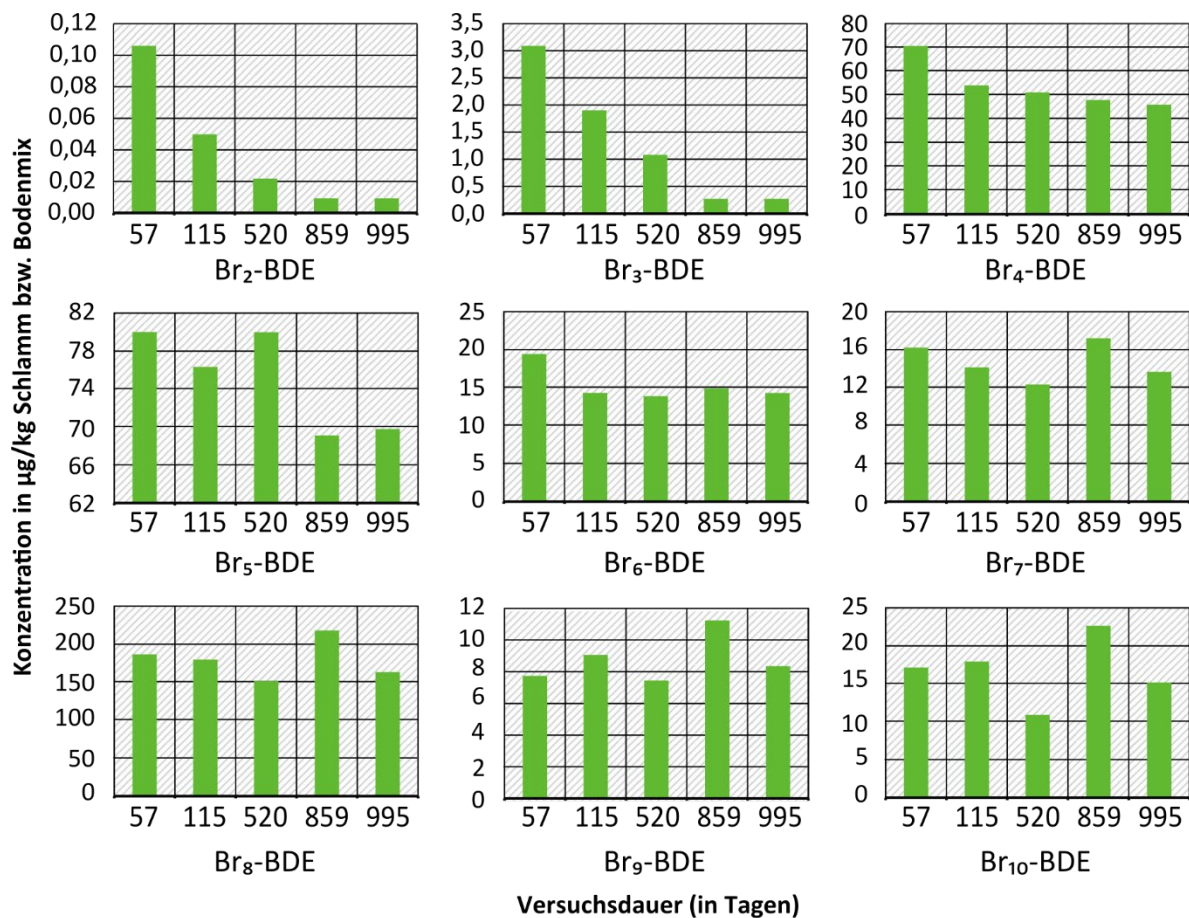
auf). Bei konventioneller Pflanzenkultivierung erweist sich aufgrund der Lipophilie der PBDE eine Erhöhung des organischen Bodenanteils somit erwartungsgemäß als positiv.

3.8.8 Klärschlamm

Alternativ zu Biokohlen oder humosen Fraktionen kann eine Anhebung des Organikanteils der Erde durch die Beimengung von Klärschlämmen realisiert werden. Dabei stellt die Verbringung von Klärschlämmen neben Gülle als landwirtschaftlicher Dünger weltweit einen wichtigen Entsorgungsweg dar und erlaubt eine Reduktion des Einsatzes von mineralischen Düngern. Nachteilig wirkt sich beim Klärschlamm jedoch aus, dass Klärschlämme teilweise hoch belastet mit PBDE bzw. deren Entgiftungs- und Abbauprodukten sind (Vrkoslavová et al. 2010). Venkatesan und Halden (2014) quantifizierten bis 2001 den jährlichen Neueintrag von PBDE in den USA in die Umwelt auf 47,9–60,1 t/a. Der auf Klärschlämme als landwirtschaftliches Düngemittel entfallende Anteil wurde dabei auf 24,0–36,0 t/a beziffert.

Entsprechend steigt insbesondere für BDE-209 das Konzentrationsniveau bei Klärschlammausbringung und als Folge die Konzentration in der Pflanze erheblich an (Huang et al. 2010; Sellström et al. 2005). In der Studie von Sellström et al. (2005) wurde als Folge der Klärschlammausbringung eine Konzentration von bis zu 3900 ng/g TS Σ PBDE im behandelten Boden detektiert. Hale et al. (2012) beobachtete für Br₅-BDE Konzentrationen von bis zu 1530 ng/g TS in nordostamerikanischen Kläranlagen, während Konzentrationen bis 2120 ng/g TS in westamerikanischen Anlagen detektiert wurden. Dieselbe Studie konnte für BDE-209 keine regionalen Trends feststellen. In ähnlicher Weise konnte die Studie von Kuch et al. für die Konzentrationen an BDE-47, BDE-99 und BDE-100 in Klärschlämmen (77,7–338,4 ng/g TS) in Baden-Württemberg keine regionalen Unterschiede und somit keinen Einfluss der etablierten Industrie auf die PBDE-Emissionen feststellen (Kuch et al. 2001). Vielmehr wirkte sich die Präsenz von organischen Sedimenten sowie anthropogenen Substanzen wie Detergentien und Ölen deutlich stärker auf das Ausbreitungsverhalten im Fließgewässer aus. Leisewitz et al. führten eine Studie an 15 hessischen Kläranlagen durch und konnten hierbei summarische Konzentrationen an PBDE von 85,50–5856 ng/g TS im Belebtschlamm bzw. von 140,84–14816 ng/g TS im Überschussschlamm detektieren (Leisewitz et al. 2003). Eine Studie von Law et al. führte bei geringerer Vorbelastung des Klärschlammes bzw. geringerer Beimischungsverhältnisse zu einer finalen Belastung der Böden mit bis zu 840 ng/g TS an Σ PBDE (Law et al. 2006). Vergleichbare Konzentrationen von 568 ng/g TS für Σ Br₅ bzw. 400 ng/g TS konnten in einer anderen Studie für BDE-209 beobachtet werden (Vrkoslavová et al. 2010). Eine breit angelegte Studie mit über 110 Klärschlammproben von Venkatesan und Halden (2014) lieferte 77 detektierbare bromierte Flammschutzmittel in den Klärschlämmen (davon 40 PBDE). Die Konzentration an Σ PBDE konnte auf bis zu 9400 ng/g TS quantifiziert werden. Dabei nahmen BDE-209 (Br₁₀), Nona-BDEs (Br₉) und Penta-BDEs (Br₅) Konzentrationsanteile von 57 %, 18 % und 13 % ein. Dadurch ergaben sich insbesondere an Standorten mit bestehender PBDE-Belastung resultierende Konzentrationen an BDE-209, BDE-206 und BDE-207 von bis zu 17100 ng/g TS, 4350 ng/g TS bzw. 3330 ng/g TS. Die durchschnittliche Konzentration über allen Proben lag bei 5360 ng/g TS für BDE-209. Eine erneute Beprobung nach drei Jahren erbrachte keine nennenswerte Reduktion der hochbromierten PBDEs im Bracheboden (vgl. Abbildung 9). Auch Zhu et al. konnten nur eine geringe Abnahme von BDE-209 über den Versuchszeitraum von kleiner 5 % beobachten (Zhu et al. 2014a). Li et al. konnten zeigen, dass ein steigender Klärschlammanteil im Boden und somit ein steigender Organikanteil zu sinkenden Konzentrationen an BDE-209 in den Wurzeln von untersuchten Pflanzen führte, d. h. das der RCF negativ mit der Organikfraktion korrelierte (Li et al. 2015a).

Abbildung 9: Konzentration von PBDE und alternativen Flammenschutzmitteln in mit Klärschlamm versetzten Bodenproben über einen Zeitraum von drei Jahren.



Man beachte die unterschiedlichen Dimensionen der X-Achsen.

Quelle: Venkatesan und Halden 2014

3.8.9 Kompost und Gärreste

Neben Klärschlämmen und Gülle stellen auch Kompost und Gärreste wichtige Materialien zur Bodenverbesserung dar. Aufgrund der verhältnismäßig geringen Translokationsfaktoren sowie vorgeschalteter RCF der pflanzlichen Edukte (Laub, Grünschnitt, Obst- und Speisereste) ist die PBDE-Belastung von Kompost und Gärresten eher gering. Dies wurde durch diverse Studien bestätigt. So wurden in Komposten in Bayern, Schweden sowie in der Schweiz Medianwerte der PBDE-Konzentration von 12 ng/g TS, 2–21,6 ng/g TS bzw. 10 ng/g TS gemessen (Amundsen et al. 2005; Brändli 2006; Marb et al. 2003). Eine breit angelegte Studie von Biokompost, Grüngutkompost und Vergärungsabfällen in Baden-Württemberg zeigte vergleichbare Mediankonzentrationen von 13,0 ng/g TS, 5,4 ng/g TS sowie 13,7 ng/g TS und bestätigte die geringe Relevanz von Kompost und Gärresten als Eintragungspfad von PBDE in den Boden (Kuch et al. 2007).

3.8.10 Bodenfeuchte

Entsprechend dem lipophilen Charakter der PBDE spielt auch die Bodenfeuchtigkeit eine wichtige Rolle bei der Aufnahme der PBDE durch die Pflanze bzw. für atmosphärische Verluste. Wu et al. konnten zeigen, dass eine hohe Bodenfeuchtigkeit effektiv ein Ausdampfen von PBDE

aus der Bodenfraktion verhindert (Wu et al. 2018a). Entsprechend ist an nasseren Standorten von einer längeren PBDE-Belastung des Bodens auszugehen.

3.8.11 Kunststoffgranulat

Die Studie von Teuten et al. zeigte, dass die Verteilungskoeffizienten von PBDE gegen verschiedene Kunststoffe um Dekaden höher liegen als gegenüber Klärschlamm oder Boden (Teuten et al. 2007). Es wurde daher das hypothetische Potential einer Bodensanierung durch Einbringung von Kunststoffpartikeln untersucht und bestätigt. Eine Praktikabilität für die Praxis ist hier allerdings aufgrund der Nicht-Abbaubarkeit der Kunststoffe nicht gegeben.

3.8.12 Weitere Additive

Wu et al. (2018b) betrachteten potentielle Einflussfaktoren für die BDE-209-Aufnahme in Spinat, Kürbis, Schlangengurke, Mais und Wasserspinat. Dabei wurden Graphit, TiO₂, Al₂O₃, Ag sowie Carbon Nanotubes erprobt. Hierbei konnte für alle zugesetzten Additive eine BDE-209 verstärkende Aufnahme in den Pflanzen beobachtet werden. Die Autorengruppe wies jedoch darauf hin, dass trotz der desorbierenden Wirkung der Additive der bioverfügbare wässrige Anteil von BDE-209 zwischen 0,3–0,5 % lag, d. h. 99,5–99,7 % der BDE-Konzentration im Boden weiter an die Bodenmatrix bzw. dem äußeren Pflanzengewebe adsorbiert blieben. Wang et al. (2017) erprobten den Einfluss der Zugabe des Borsilikat-Minerals Tourmalin sowie von flüssigen Huminsäuren auf die Aufnahme von BDE-153 durch Gartensalat. In beiden Fällen konnte eine verstärkte Akkumulation von BDE-153 sowohl in den Wurzeln als auch den Trieben beobachtet werden. Ob dieser beobachtete Effekt auch bei anderen Nutzpflanzen auftritt ist indes noch unklar. Im Falle der Huminsäuren ist strukturbedingt ein schwacher tensidischer Effekt zu erwarten. Ma et al. betrachteten die Additivkombination aus Bentonit und dem Oxidationsmittel Natriumpersulfat in Hinblick auf die Bioverfügbarkeit und Eliminierbarkeit eines Gemisches aus zehn PBDE (Br₃–Br₁₀). Während sich das Bentonit insbesondere für Immobilisierung der Schwermetall-Co-Kontamination als positiv erwies, führte das Natriumpersulfat einerseits zu einer erhöhten Bioverfügbarkeit der PBDE durch in-situ-Oxidation, andererseits jedoch zu einer erheblichen Absenkung der Bakteriendichte mit Erholung über neunzig Tage (Ma et al. 2020).

3.8.13 Solubilisierer

Die Zugabe von tensidisch wirkenden Additiven lässt eine Reduktion der Bindungsstärke insbesondere von hochhalogenierten PBDE an die Bodenmatrix bzw. das äußere Pflanzengewebe erwarten, wodurch die Mobilität der PBDE in der Bodenmatrix erhöht und eine erhöhte Aufnahme durch die Pflanze realisiert werden kann. Während dieser Effekt im Falle der Phytoremediation erwünscht ist, führt er im Falle von Pflanzen für die Nahrungsmittelgewinnung zu höheren PBDE-Belastungen. Solubilisierungsstrategien sollten daher im Falle der Lebensmittelgewinnung nicht verfolgt werden. Details zum Einsatz von Solubilisierungsadditiven können dem Abschnitt „3.7 Boden-Wurzel-Transport von PBDE“ entnommen werden.

3.8.14 Makro- und Spurenelemente

Makro- und Spurenelemente erscheinen für die Entwicklung der Mikroflora in der Rhizosphäre wie auch für das Pflanzenwachstum von essentieller Bedeutung. Bei entsprechender Versorgung ist mit einer positiven Entwicklung von Mikroflora und Makroflora zu rechnen. Im Kontext der PBDE-Eliminierung bzw. PBDE-Aufnahme ist das Bild jedoch deutlich differenzierter. Im Falle

von Nitratzugaben konnten Yan et al. (2017) eine verstärkte Desorption und Biodegradation von BDE-99 im Boden feststellen. Dabei stieg der Transformationsumsatz von BDE-99 um 66 %, der Umsatz der gebildeten BDE-Intermediate um 63 %, so dass ausgehend von 770 ng/g TS vorgelegter Konzentration an BDE-99 im gedüngten Boden eine Restkonzentration von 310 ng/g TS anstelle von 710 ng/g TS feststellbar war. Die Autorengruppe begründete diesen Effekt durch die Funktion des Nitrats als alternativer Elektronenrezeptor, wodurch der mikrobiologische Umsatz im Boden verstärkt würde (Yan et al. 2017).

Während zu erwarten ist, dass eine gute Spurenelementversorgung sich positiv auf die Mikroflora und somit die mikrobielle Biodegradation von PBDE auswirkt, konnten Zhu et al. für verschiedenste Makro- und Spurenelemente (Si, Ca, Fe, Al, S, K, Ti, P, Mg, Na, Mn, Zn, Cl, As, Cu, Cr, Ni) weder einen positiven noch einen negativen Einfluss auf die PBDE-Aufnahme bzw. die pflanzliche PBDE-Degradation beobachten (Zhu et al. 2018). Vielmehr beobachteten Yao et al. bei Präsenz von vierhundert Milligramm Kupfer pro Kilogramm Trockensubstanz eine Inhibierung der mikrobiellen BDE-3-Mineralisierung im Boden um ca. 30 % (Yao et al. 2020).

Der Vollständigkeit halber sei angemerkt, dass der potentiell positivierende Einfluss von Spurenelementen auf den mikrobiellen Umsatz von PBDE bis dato nicht im Fokus einer Studie stand und somit seiner finalen Evaluierung harret.

3.8.15 Schwermetalle

Der Einfluss von Ni/Fe-Nanopartikeln auf die Aufnahme von BDE-209 sowie Σ PBDE durch Pak Choi-Pflanzen (*Brassica chinensis*) wurde von Wu et al. (2018a) in Topfkulturen untersucht. Durch Zugabe der Nanopartikel wurde die Eisenkonzentration von ca. 120 mg/kg auf ca. 350 mg/kg angehoben. Eine Quantifizierung von Nickel erfolgte nicht. Es konnte hier gezeigt werden, dass die Präsenz der Nanopartikel die Aufnahme von BDE-209 in die Pflanze gegenüber dem Referenzboden um knapp 20 % reduzierte, gegenläufig hierzu die Aufnahme von Σ PBDE um ca. 85 % anstieg. Die Autorengruppe begründete die höhere PBDE-Aufnahme durch eine chemische Debromierung von BDE-209 und verstärkte Mobilisierung, Aufnahme sowie Transport von Br₈-Br₁₀-BDE in Wurzeln und Triebe der Pflanze. Dieses veränderte Aufnahmeverhalten äußerte sich dann in einem hohen Translokationsfaktor ($=c_{\text{Trieb}}/c_{\text{Wurzel}}$) von 4,2 gegenüber < 0,02 für Br₈-BDE. Da hingegen für Br₉- und Br₁₀-BDE sowie Σ PBDE hingen der Translokationsfaktor um 60 %, 45 % bzw. 75 % abfiel, ist dieses Ergebnis mindestens kritisch zu hinterfragen.

Pi et al. (2017) konnten im Falle von Eisenzugabe eine verstärkte Aufnahme von BDE-47 durch die Testpflanzen innerhalb des Testzeitraums beobachten (statt < 1,5 % bis 24,8 % der vorgelegten BDE-47. Hingegen beobachteten Lu et al. (2013) bei Zugabe von 300 mg/kg Kupfer eine Reduktion der BDE-209-Aufnahme in Kürbispflanzen um bis zu 50 % (1180 ng/g TS statt 2370 ng/g TS in der Wurzel) im Vergleich zur Testreihe ohne Kupferzugabe (Lu et al. 2013). Eine Inhibierung im mikrobiellen Abbau von BDE-3 im Boden wurde von Yao et al. (2020) bei 400 mg/kg Kupfer beobachtet. Effekte auf die pflanzliche Aufnahme wurden nicht betrachtet (Yao et al. 2020). Ebenfalls zu einer um einen Faktor 2,9–3,7 reduzierten Aufnahme von BDE-209 durch Rohr-Schwingel (*Festuca arundinaceae*) führte die Präsenz hoher Bodenkonzentrationen von bis zu 1950 mg/kg Blei (Chen et al. 2019a).

Li et al. (2018b) konnten hingegen im Falle einer Schwermetallkontamination mit bis zu 14800 ng/g Cadmium keinen Einfluss auf das Aufnahmeverhalten von BDE-209 beim Schwarzen Nachtschatten als Testpflanze feststellen (Li et al. 2018b). Eine Folgestudie an Traueramarant (*Amaranthus hypochondriacus* L.) zeigte indes eine durch Cadmium induzierte verstärkte BDE-209-Aufnahme (Li et al. 2020a).

Zusammenfassend scheint sich im Falle der essentiellen Spurenelemente wie Eisen und Kupfer ein positiverer Effekt durch deren Präsenz zu ergeben, während nicht-essentielle Spurenelemente keinen Effekt auf den PBDE-Abbau aufweisen. Ein direkter Effekt auf die PBDE-Aufnahme in die Pflanze ist aufgrund des ionischen Charakters der Spurenelemente und der stark lipophilen Struktur der PBDE nicht zu erwarten.

3.9 Prädikative mathematische Modelle

Aufgrund des breiten Spektrums an Pflanzen zur Nahrungsmittelproduktion, Phytoremediation wie auch Ökoindikation bestehen Bestrebungen auf Basis einfacher chemischer Verhältnisse sowie Eingangsgrößen sensitive prädikative Modelle zu entwickeln und somit die Belastung von potentiellen Nahrungsmittelpflanzen im Vorfeld bestimmen zu können. Diese mathematischen Modelle erfordern dabei in unterschiedlichem Umfang Eingangsparameter wie Verteilungsgleichgewichte, Fettgehalt, Gehalt an Organika, Bodenwasserkonzentration, PBDE-Konzentration u. ä. Parameter, die dann für eine prädikative Aussage über den RCF, SCF (shoot concentration factor) bzw. den Translokationsfaktor herangezogen werden sollen. Exemplarisch sei hier auf das Modell von Li et al. verwiesen (Li et al. 2019d), welches auf Basis von $\log K_{OW}$ und Lipidgehalt F eine Vorhersage von RCF und SCF erlauben soll. Die für den RCF in dieser Studie definierte lineare Gleichung erlaubt eine gute Korrelation zwischen modellierten Werten und Realsituation, differenziert jedoch nicht zwischen intrinsisch vorliegenden und außenseitig an der Wurzel adsorbierten PBDE. Im Falle der Beziehung für die SCF scheitert das Modell vollständig, da die in der Vorhersage auftretenden SCF um bis zu zwei Dekaden von der Realsituation abweichen. Eine ähnliche Abweichung wurde auch im Falle des Modellansatzes von Collins und Finnegan (2010) beobachtet. Obwohl sich das Modell von Hwang et al. (2017) mit dem Insektizid Chlorpyrifos auseinandersetzt, können auch für diesen Schadstoff Abweichungen zwischen Realmessung und Modell von 25,3–58,2 % für Kopfsalat als Testsystem festgestellt werden, und das obwohl das Modell durch die Wahl der Testpflanze stark vereinfacht wird, da hier nicht zwischen Translokationsfaktor und SCF differenziert werden muss.

Werden, wie von Briggs et al. vorgeschlagen, die Wurzeln zunächst gewaschen, um adsorptiv gebundene lipophile Schadstoffe abzuspülen (Briggs et al. 1982), so tritt bei den PBDE ab einem $\log K_{OW}$ von ca. 6,5 (entspricht einem $\log$ Transferfaktor von ca. 4,6 bzw. einer Molmasse von ca. 500–600 g/mol) eine Abnahme der Transferfaktoren und somit auch des RCF auf (Abbildung 10). Der dargestellte Diagrammverlauf entspricht dabei dem bereits von Bintein et al. (1993) formulierten bilinearen Modell, welches durch Meylan et al. (1999) für 610 nicht-ionische Schadstoffe bestätigt werden konnte. Die Ursache für die negative Korrelation bei hohen $\log K_{OW}$ und somit hoher Lipophilie liegt in drei Restriktionen, denen hoch-lipophile Komponenten unterliegen.

1. **Gleichgewichtskinetik:** Je höher die Lipophilie eines Schadstoffs ist, desto länger dauert es bis sich ein Gleichgewicht zwischen zwei Phasen bzw. Kompartimenten einstellt. Insbesondere bei einjährigen Kulturpflanzen kann die Lebensspanne der Pflanze zu kurz sein als dass sich ein Verteilungsgleichgewicht zwischen Boden und Wurzeln bzw. Wurzeln und Spross einstellt (Nendza 1991).
2. **Löslichkeit:** Mit zunehmender Lipophilie sinkt die Wasserlöslichkeit des Schadstoffs, wodurch hoch-lipophile Komponenten bevorzugt an Partikeln oder Oberflächen adsorbieren. Für die Aufnahme des Schadstoffes durch die Wurzeln erfordert es jedoch eine Rücklösung des Schadstoffes, d. h. einen Phasenübergang von Feststoff in Flüssigphase sowie

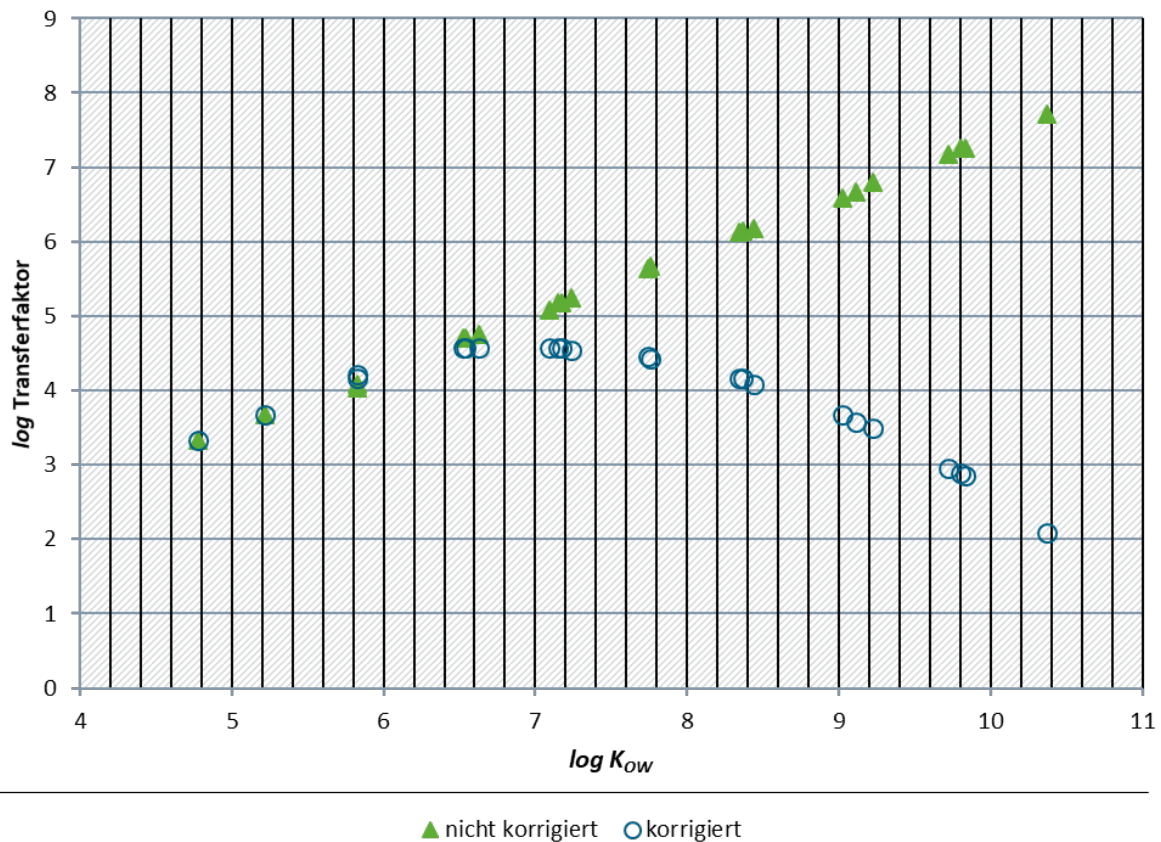
von Flüssigphase in die intrinsische Wurzel ohne erneute adsorptive Effekte am Wurzelgewebe (Briggs et al. 1982; Nendza 1991).

3. **Membrandurchgängigkeit und zelluläre Transportmechanismen:** Die Schadstoffaufnahme durch die Zellmembran in die Zelle erfolgt durch passiven Transport (Briggs et al. 1982). Diese Membrandurchgängigkeit und somit Bioverfügbarkeit wird durch „Lipinskis Gesetz der 5“ sehr gut beschrieben. Es besagt, dass eine geringe Absorption bzw. Membranpermeabilität wahrscheinlich ist, wenn:
- a) Der $\log K_{ow} > 5$ ist.
 - b) Die Molmasse > 500 ist.
 - c) Mehr als fünf Wasserstoffbindungsdonatoren (entspricht Summe an OH- und NH-Bindungen) im Schadstoffmolekül vorliegen.
 - d) Mehr als zehn ($= 2 \times 5$) Wasserstoffbindungsakzeptoren (entspricht vereinfacht der Summe an N und O) im Schadstoffmolekül vorliegen.

Tatsächlich sind die Anforderungen a) und b) im Falle der PBDE-Korrelation erfüllt. Bereits bei einem Übergang von Br₄-BDE auf Br₅-BDE wird die Anforderung b) erfüllt. Yang und Hinner weisen jedoch darauf hin, dass Co-Transport-Phänomene von Schadstoffen durch beispielsweise Aminosäuretransporter auftretende Permeabilitäten hypothetisch beeinflussen können (Yang und Hinner 2015).

Eine kritische Auswertung der Literaturdaten aus Abschnitt 3.10 unter Berücksichtigung von pflanzenspezifischen Aufnahmecharakteristika für einzelne PBDE zeigt, dass tatsächlich für die vergleichsweise häufig analysierten BDE-47 sowie BDE-99 ein maximaler RCF auftritt, der bei höheren Molmassen wieder abfällt. Hingegen treten durchgehend für das Kongener BDE-100 trotz gleicher Molmasse gegenüber BDE-99 um einen Faktor 2–40 niedrigere RCF auf, die durch einen geringfügig niedrigeren $\log K_{ow}$ (7,08 vs. 7,18) erklärt werden können. Die in Absolutkonzentrationen tatsächlich höhere Belastung von Pflanzen mit BDE-209 als mit den beiden genannten BDE-Kongeneren liegt in der bis zu zwei Dekaden höheren Bodenbelastung mit BDE-209 begründet.

Abbildung 10: Korrelation $\log K_{ow}$ und Transferfaktor für 25 umwelttechnisch relevante PBDE.



Kongenerne (-3, -7, -17, -28, -30, -47, -49, -66, -85, -99, -100, -123, -153, -154, -155, -183, -184, -191, -197, -201, -202, -206, -207, -208, -209),

Quelle: Royal Society of Chemistry 2020, www.chemspider.com

Eine vergleichbare Korrelation zwischen $\log K_{ow}$ und Translokationsfaktor wurde für die vergleichsweise polaren Schadstoffklassen der *O*-Methylcarbamoyloxime sowie der substituierten Phenylharnstoffe bei Gerste beobachtet (Briggs et al. 1982). Die Autoren dieser Studie konnten feststellen, dass diese Korrelation eine ausreichende Wasserlöslichkeit der Schadstoffe innerhalb des intrinsischen Stofftransportsystems voraussetzt und somit nur für polare und moderat lipophile Schadstoffe anwendbar ist. Es gelang jedoch keine Korrelation zwischen der Wurzelaufnahme des Schadstoffs und dem Transferverhalten innerhalb der Pflanze. Hierbei wurde postuliert, dass die bestehenden Membranbarrieren im Wurzelbereich nicht durch einfache Verteilungskoeffizienten beschrieben werden können. Die in Abschnitt 3.10 dargestellten Literaturdaten lassen ergänzend einen Einfluss von Pflanzenspezifika erwarten, die eine Korrelation zwischen SCF und RCF bzw. $\log K_{ow}$ weiter erschweren bzw. sogar verhindern. Aufgrund der unzureichenden Erfassung dieser pflanzenspezifischen Parameter ist eine verlässliche prädikative Aussage über die auftretenden PBDE-Belastungen in Pflanzen nicht möglich.

3.10 Transfer- und Translokationsfaktoren für spezifische Pflanzen

In der Literatur verfügbare Transferfaktoren und Translokationsfaktoren in den jeweiligen Pflanzen sind in Anhang C in Tabelle 36 zusammengefasst.

4 Gefäßversuche zur PFAS-Aufnahme in Pflanzen

4.1 Grundsätzliches Vorgehen

Im Anschluss an das Projektaufgabetreffen in Dessau wurde von den Projektpartnern ein Feinkonzept erarbeitet, das im Nachgang mit dem Umweltbundesamt und dem Projektbegleitkreis abgestimmt wurde. Gemeinsam wurden darin Vereinbarungen hinsichtlich der praktischen Arbeiten getroffen, die wie nachfolgend beschrieben durchgeführt wurden:

- ▶ Die Dotierung der Böden erfolgte mit einem Gemisch aus den kommerziell erhältlichen perfluorierten Carbonsäuren (PFCA) PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA sowie perfluorierten Sulfonsäuren (PFSA), PFBS, PFHxS und PFOS, da diese in bisherigen Untersuchungen hauptsächlich in Pflanzen nachgewiesen wurden. Als Präkursor wurde 6:2 diPAP eingesetzt.
- ▶ Es wurden drei Testböden (ein leichter, sandig-lehmiger Boden, ein mittlerer Boden (schluffiger Lehm) und ein schwerer Boden (lehmiger Ton oder Ton)) eingesetzt. Vor Ort wurde jeweils der Oberboden (Ap-Horizont) eines nicht mit PFAS belasteten Ackerstandorts bis auf etwa 15 cm Tiefe abgetragen, zur Vegetationshalle transportiert und dort durch Umschaufeln sowie mittels Mischtrommel homogenisiert.
- ▶ Die Dotierung der Böden erfolgte mit einem Gemisch aus kommerziell erhältlichen PFAA mit einer Summen-Konzentration von 500 µg/kg (zu gleichen Anteilen) bzw. 6:2 diPAP als Präkursorsubstanz mit derselben Konzentration (Einzelstoffkonzentration). Beim Experiment mit Sommerweizen im Jahr 2020 fielen auch geringere Summen-Konzentrationen an.
- ▶ Die Dotierungen erfolgten mittels wässriger Lösungen, die auf das flach ausgebreitete Bodenmaterial aufgebracht wurden. Anschließend wurde der Boden durch Umschaufeln und in einem Rotationsmischer homogenisiert, nach zweiwöchiger Lagerung in die Vegetationsgefäße eingefüllt und auf einen geeigneten Wassergehalt (ca. 80 % der nutzbaren Feldkapazität) eingestellt.
- ▶ Als Testpflanzen wurden Weidelgras sowie Sommerweizen und Soja eingesetzt. Die Versuche wurden mit Sommerungen durchgeführt, da dies eine unproblematisch zu handhabende Kulturführung darstellt.

Für die Durchführung der Gefäßversuche wurde im Laufe des Februar 2019 Bodenmaterial an drei Standorten entnommen (Tabelle 13). Die Entnahme erfolgte auf ackerbaulich genutzten Flächen, die zum Zeitpunkt der Probennahme vegetationsfrei waren und nachweislich frei von Kontaminationen mit PFAS sind. Es wurde Oberboden aus der Schicht 0 bis 15 cm entnommen und zum Trocknen im Gewächshaus auf PE-Planen flach ausgebreitet. Nach Erreichen eines geeigneten Wassergehaltes (je nach Bodenart unterschiedlich) wurde der Boden in einer Siebtrommel auf 5 mm gesiebt und durch mehrmaliges Umschaufeln homogenisiert.

Die Vorgehensweise bei der Dotierung der Böden wurde aus arbeitstechnischen Gründen und als Ergebnis aus Vorversuchen zum Verhalten der Böden bei Zugabe von Flüssigkeit folgendermaßen festgelegt. Zunächst wurde der nicht kontaminierte Boden in die vorbereiteten Versuchsgefäße gefüllt. Es handelte sich um sogenannte Kick-Brauckmann Gefäße aus weißem PE-Kunststoff, die ein Innenvolumen von ca. 7 L haben. Diese Gefäße enthielten dann – je nach Bodenart etwas unterschiedlich – ca. 10 kg trockenen Boden. In vorangegangenen Versuchen wurde gezeigt, dass diese Gefäße für Versuche mit PFAS geeignet sind und insbesondere die

Adsorption von PFAS an die Gefäßwandung vernachlässigbar gering ist. Die PFAS wurden zunächst in einem Ethanol-Wasser-Gemisch gelöst und die so hergestellte Stammlösung mit Wasser weiter verdünnt bis eine Lösung hergestellt war, die ca. 0,5 bis 1 Volumen-% Ethanol und 10 mg/L PFAS-Mix bzw. 6:2 diPAP enthielt (Dotierlösung). Der Boden aus den einzelnen Probengefäßen wurde dann jeweils einzeln in einer PE-Wanne flach ausgebreitet, mit 0,5 L der Dotierlösung gleichmäßig benetzt, mit einer Handschaufel aus VE-Stahl gründlich gemischt, und wieder in das Gefäß gefüllt. So sollte die angestrebte Kontamination von 500 µg PFAS je kg Boden erreicht werden. Die Kontrollvarianten wurden mit einer Kontrolllösung versetzt, die nur Wasser und Ethanol entsprechend der Zusammensetzung der Dotierlösung enthielt, aber keine PFAS. So sollte ein möglicher Einfluss des Dotiervorgangs auf bodenbiologische Prozesse möglichst angeglichen werden. Die Dotierung aller Versuchsgefäße erfolgte an einem Arbeitstag. Am folgenden Tag wurden die Gefäße bewässert bis 80 % der nutzbaren Feldkapazität erreicht war und zur Equilibrierung eine Woche stehen gelassen. Vor Aussaat der Kulturen wurden die Böden beprobt und die Proben zur Ermittlung der tatsächlichen Ausgangskontamination analysiert. Je Variante (Boden × Kontamination) wurde eine Mischprobe aus den jeweils 20 Versuchsgefäßen hergestellt. Danach erfolgte die Aussaat der drei Kulturen nahezu zeitgleich, um in allen Varianten zu Versuchsstart möglichst gleiche klimatische und bodenbiologische Bedingungen zu gewährleisten. Da die zentrale Fragestellung der Versuche aber der Transfer von PFAS im System Boden-Pflanze war, wurde entschieden, für den Anbau der Kulturen Bedingungen zu wählen, bei denen diese eine übliche Entwicklung durchlaufen und generative Organe ausbilden, ohne dass auf maximale Biomassebildung oder Erträge optimiert wird.

Tabelle 13: Standorte für die Entnahme von Böden und dort entnommene Bodenart.

Standort	Bodenart
Rheinstetten-Forchheim	Sandiger Lehm
Augustenberg	Schluffiger Lehm
Wendelsheim	Toniger Lehm

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

4.2 Berechnung von Transferfaktoren

Bisherige Studien zum Boden-Pflanze-Transfer von PFAS sind sich uneinig darüber, ob für die Berechnung von Transferfaktoren die Bodenkonzentration vor Aussaat, die Bodenkonzentration nach der Ernte (Wen et al. 2014) oder der Mittelwert von beiden Zeitpunkten (Lasee et al. 2019; Navarro et al. 2017) zugrunde gelegt werden soll. Bei Studien mit dotierten Böden kommt zusätzlich die Möglichkeit hinzu, die sich aus der dotierten Stoffmenge ergebenden theoretischen Bodenkonzentration als Basis zu verwenden, wie bei Krippner et al. (2015) oder Zhao et al. (2014b). Da der Grundgedanke der vorliegenden Studie darauf fußte, die Ergebnisse zur Ableitung von Prüf- und Maßnahmenwerten für ein Bewertungskonzept zu verwenden, wurde entschieden, Transferfaktoren einheitlich auf Basis der gemessenen Ausgangskonzentration im Boden zu berechnen (Ausnahme: Vergleich der Transferfaktoren im Steigerungsversuch). Da in der Praxis Entscheidungen auf gemessenen Konzentrationen beruhen werden, weil die wahre PFAS-Belastung bei realen Standorten nicht bekannt ist, und die Entscheidung, eine bestimmte Kultur anzubauen auf der Bodenkonzentration vor der Aussaat beruhen sollte, erschien diese Variante am plausibelsten zu sein.

4.3 Analyseverfahren

Zur Bestimmung der PFAS-Einzelstoffkonzentrationen in zu analysierenden Böden und Pflanzen sowie wässrigen Eluaten kamen verschiedene analytische Methoden zum Einsatz. Diese umfassen die klassische Einzelstoffanalytik per- und polyfluorierter Verbindungen gemäß den DIN-Normen DIN 38414-14:2011-08 und DIN 38407-42:2011-03, welche die Analyse einer Auswahl per- und polyfluorierter Carbon- und Sulfonsäuren (C4-C10-Perfluoralkylcarbon-säuren, C4-C8-Perfluoralkylsulfonsäuren) und ggf. weiterer Einzelstoffe erlauben.

Die Feststoffproben (Boden- und Pflanzenproben) wurden grundsätzlich nach DIN 38414-14 analysiert, welche für die PFAS-Analyse eine Extraktion mit Methanol vorsieht. Durch seine geringe Selektivität ermöglicht die methanolische Extraktion eine gute Abschätzung des PFAS-Gesamtgehalts in den Böden. Weil es sich dabei um eine vielfach angewendete und standardisierte Methode handelt, konnten die Ergebnisse somit gut mit denen anderer Studien verglichen werden. Nach der methanolischen Extraktion im Ultraschallbad und anschließender Aufreinigung mittels Festphasenextraktion erfolgte die anschließende Messung mittels Flüssigkeitschromatographie gekoppelt an ein Tandemmassenspektrometer (LC-MS/MS). Zur rechnerischen Kompensation von Verlusten bei der Probenvorbereitung und Matrixeffekten bei der Messung wurden isotoopenmarkierte interne Standards eingesetzt.

Für die weitere Charakterisierung der tatsächlich verfügbaren PFAS wurden zusätzlich für ausgewählte Proben Schütteleluate mit einem Wasser/Feststoff (W/F)-Verhältnis von 2 L/kg untersucht. Falls das Material mehrerer Probengefäße zur Gewinnung einer ausreichenden Probenmenge vereinigt werden musste, wurde dieses durch Siebung homogenisiert. Von der Gesamtprobe wurde anschließend eine Teilprobe von ca. 1 kg entnommen und über ein 5 mm Sieb gesiebt. Für jede Probe wurde der Wassergehalt bzw. die Trockensubstanz durch Trocknung bei 105 °C bis zur Einstellung der Gewichtskonstanz bestimmt. Die Proben wurden vor der Analyse in Anlehnung nach DIN 19529 entsprechend vorbereitet. Es wurden feldfrische Proben eingewogen und mit demineralisiertem Wasser versetzt, sodass sich für die Elution das gewünschte W/F-Verhältnis ergab. Anschließend wurden die Proben für 24 Stunden bei 5–10 U/min mittels Überkopfschüttler geschüttelt. Nach Absetzen der suspendierten Stoffe wurde der Überstand abdekantiert und zentrifugiert und anschließend der Analytik zugeführt. Diese erfolgte in Anlehnung an DIN 38407-42 für wässrige Proben.

4.4 Auswahl der Testpflanzen

Als Testpflanzen wurden Weidelgras, Sommerweizen und Soja eingesetzt. Weidelgras ist ein Vertreter für Grünlandaufwüchse und zeigte in bisherigen Versuchen eine deutliche Anreicherung von PFAA in den oberirdischen Pflanzenteilen. Weizen ist eine ackerbauliche Kultur mit sehr großem Anbauumfang und zeigte in Versuchen und im Vorernte-Monitoring eine deutliche Anreicherung von PFAS im Korn. Das Land Baden-Württemberg rät daher betroffenen Landwirten vom Anbau von Weizen auf mit PFAS belasteten Flächen ab. Soja ist ein Vertreter der Körnerleguminosen mit stark zunehmendem Anbau in Süddeutschland und wird als Futtermittel und zur Lebensmittelherstellung (Tofu, Sojamilch usw.) eingesetzt. In vorangegangenen Versuchen des LTZ wies Soja im Vergleich zu Erbsen und Ackerbohnen eine wesentlich stärkere Bioakkumulation von PFAA in den Bohnen auf. Daher wird aktuell in Mittelbaden auch vom Anbau von Sojabohnen auf mit PFAS belasteten Flächen abgeraten. Die drei eingesetzten Kulturen stellen nach derzeitigen Erkenntnissen „Risikokulturen“ hinsichtlich des Transfers von PFAA in Pflanzen dar und erschienen daher als besonders geeignet für Versuche zur Erarbeitung von Grundlagen für ein Test- und Bewertungskonzept in Hinblick auf den Wirkungspfad Boden-Nutzpflanze.

Wie oben ausgeführt, wurden die Versuche mit Sommerungen durchgeführt, da dies in Gefäßversuchen eine unproblematisch zu handhabende Kulturführung darstellt. Nach bisherigen Erkenntnissen des LTZ wurden bisher keine Unterschiede des PFAA-Transfers zwischen Sommer- und Winterkulturen festgestellt.

4.5 Durchführung der Aufwuchsversuche

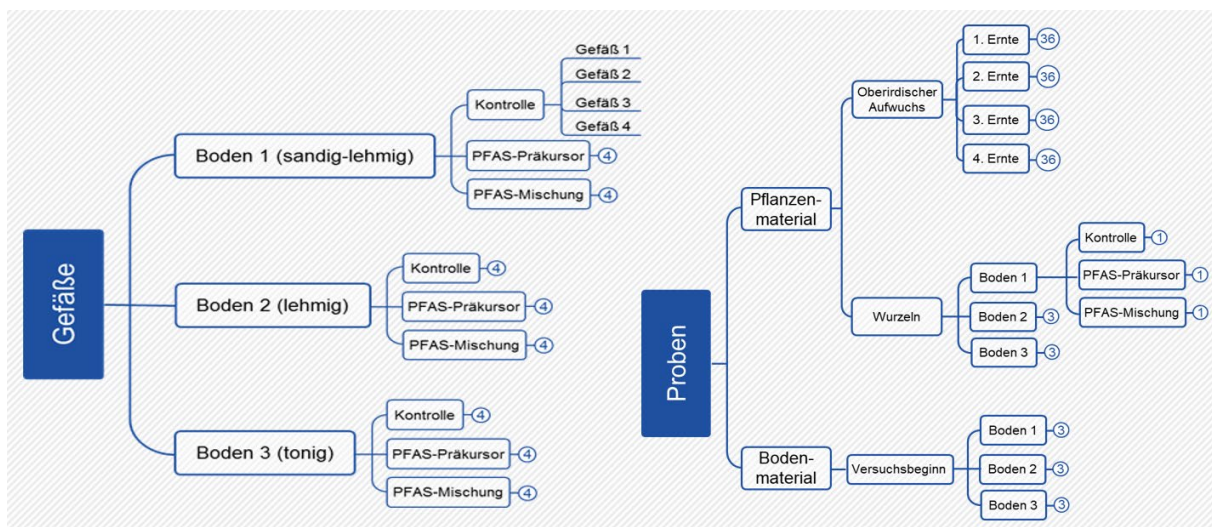
Für die Aufwuchsversuche wurde folgender Versuchs- und Zeitplan für die Vegetationsperioden 2019 und 2020 angewandt:

Für die PFAS-Varianten wurde zum einen eine reine Präkursor-Substanz eingesetzt, zum anderen eine Mischung aus PFAA, wie sie in stark mit PFAS belasteten Böden in Mittelbaden vorgefunden werden. Die jeweils eingesetzte Konzentration orientierte sich an dem dortigen Belastungsniveau von bis zu 500 µg/kg PFAA im Boden. Zudem wurde eine Kontrollvariante ohne PFAA mitgeführt. Nach Auswertung der Versuchsergebnisse wurde der Versuchsansatz im zweiten Versuchsjahr nach Simulation einer Bodenbearbeitung durch Homogenisieren der Böden aus jeweils 4 Wiederholungen mit den bereits vorhandenen PFAA-beaufschlagten Böden aus dem ersten Versuchsjahr ein zweites Mal (d. h. ohne erneute Dotierung) durchgeführt. Dabei wurden die Ansätze im zweiten Jahr jeweils mit einer anderen Kultur (Sommerweizen bzw. Soja) bepflanzt, um eine in der Praxis übliche Fruchtfolge zu simulieren. Insbesondere im Falle der Versuche mit 6:2 diPAP als Präkursor-Substanz erschien dies sinnvoll, um Daten zum mehrjährigen Verhalten zu generieren und einen möglichen Abbau des Präkursors sowie ggf. den weiteren Abbau von Zwischenprodukten des biologischen Abbaus zu berücksichtigen. Im Falle des PFAA-Substanzgemisches wurde im zweiten Versuchsjahr die Anzahl der variierten Versuchsfaktoren (Böden, Kulturen, Erntetermin) eingeschränkt, um als weitere Variante die Höhe der Kontamination mit dem Gemisch aus PFAA zu variieren. Indem die Kontamination in vier Schritten vermindert wurde, war es möglich, sich der Fragestellung anzunähern, ab welcher PFAA-Konzentration im Boden kein wesentlicher Transfer in das Korn von Weizen mehr zu erwarten ist.

4.5.1 Erstes Versuchsjahr (Vegetationsperiode 2019)

In der Vegetationsperiode 2019 wurden Weidelgras, als typischer Grünlandvertreter sowie Weizen und Soja als Ackerkulturen angebaut. Bei Weidelgras sind während der Vegetationsperiode mehrere Ernten (Schnitte) aus dem gleichen Gefäß möglich. Im Jahr 2019 erfolgten vier Schnitte. Es wurden drei unterschiedliche PFAS-Varianten eingesetzt (Kontrolle, Präkursor und PFAA-Mischung). Somit ergaben sich bei der Verwendung von drei unterschiedlichen Böden und vier Parallelansätzen insgesamt 36 Versuchsgefäße (Abbildung 11). Die drei eingesetzten Böden wurden hinsichtlich jeder Variante zu Versuchsbeginn nach der Dotierung und am Ende der Vegetationsperiode beprobt (18 Proben). Die Weidelgraswurzeln wurden am Ende der Vegetationsperiode gepoolt und ebenfalls für jede Boden-/PFAS-Variante analysiert. Bei drei PFAS-Varianten, drei unterschiedlichen Böden und vier Parallelansätzen ergaben sich pro Schnitt 36 zusätzliche Proben.

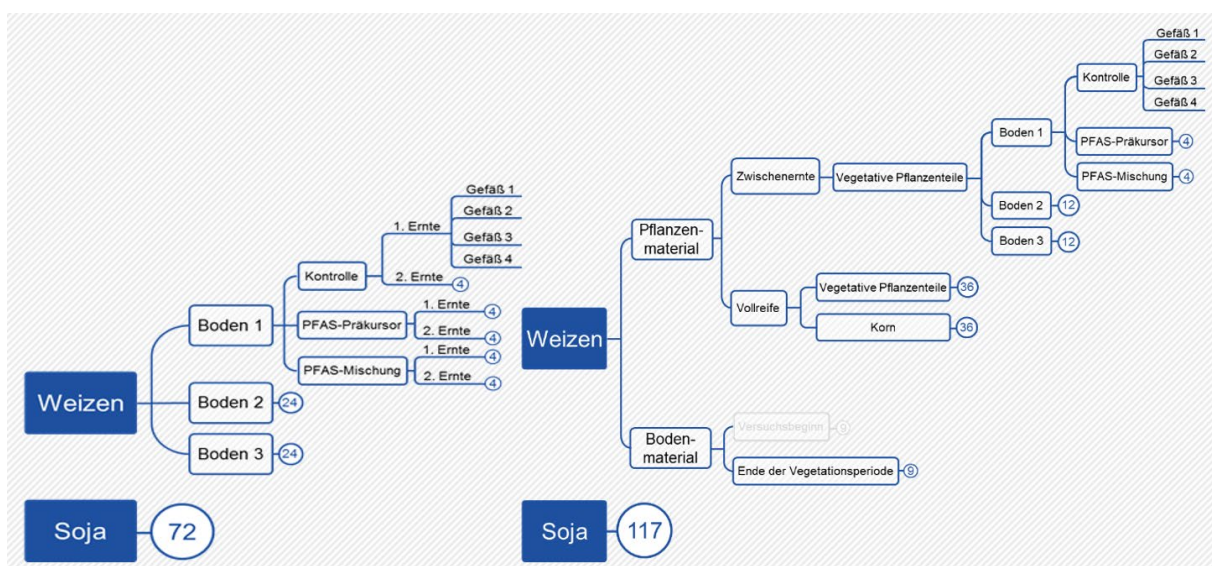
Abbildung 11: Schematische Darstellung des Versuchsablaufs (links) und der Gesamtprobenzahl (rechts) für Weidelgras für die Vegetationsperiode 2019.



Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Der Versuchsaufbau für Ackerkulturen ähnelte dem von Weidelgras. Da aber zwei Kulturen (Weizen und Sojabohne) angebaut wurden und zwei Erntetermine mit destruktiver Probennahme vorgesehen waren, mussten viermal so viele Gefäße bereitgestellt werden. Bei drei unterschiedlichen Böden, drei PFAS Varianten, zwei Ernteterminen und jeweils vier Replikaten fielen folglich 144 Versuchsgefäße für die beiden Ackerkulturen an (Abbildung 12). Zusammen mit den Aufwuchsversuchen für Weidelgras, waren für die Vegetationsperiode 2019 somit insgesamt 180 Versuchsgefäße einzuplanen.

Abbildung 12 Schematische Darstellung des Versuchsablaufs (links) und der Gesamtprobenzahl (rechts) für die Ackerkulturen Weizen und Soja für die Vegetationsperiode 2019.



Grau markierte Proben wurden bereits bei den Weidelgrasansätzen mitgezählt.

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

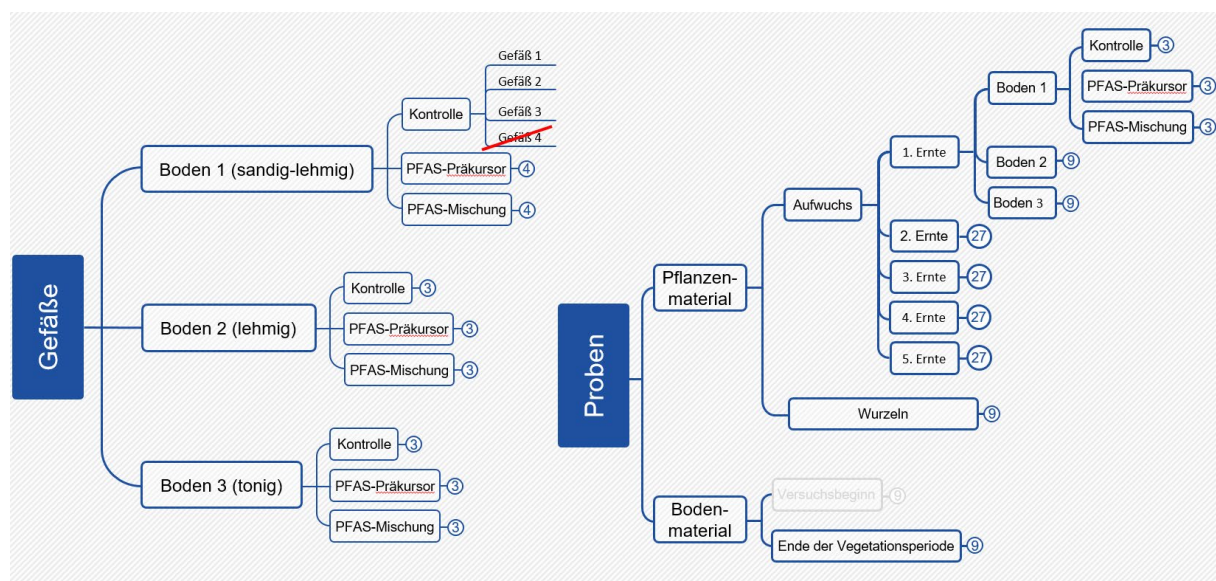
Eine Analyse des Bodenmaterials vor Versuchsbeginn war für die Ackerkulturen nicht notwendig, da dieselben Böden eingesetzt wurden, die für die Versuche mit Weidelgras bereits

analysiert wurden. Die beiden Ernten wurden während der vegetativen Wachstumsphase und zur Vollreife der Kulturen durchgeführt. Zum Zeitpunkt der Zwischenernte konnten nur vegetative Pflanzenteile beprobt werden, da Korn bzw. Bohne noch nicht ausgebildet waren. Bei drei PFAS-Varianten, drei unterschiedlichen Böden und vier Parallelansätzen ergaben sich folglich 36 Proben für jede Kultur. Zur Vollreife fielen doppelt so viele Proben an, da zu diesem Zeitpunkt neben den vegetativen Pflanzenteilen auch Weizenkörner bzw. Sojabohnen analysiert wurden. Im Gegensatz zur Variante PFAS-Mix wurden die Ansätze, die mit einer Vorläuferverbindung aufdotiert wurden (Ansatz „PFAA-Präkursor“), im zweiten Versuchsjahr weitergeführt.

4.5.2 Zweites Versuchsjahr (Vegetationsperiode 2020)

Da es sich bei Weidelgras um eine mehrjährige Kultur handelt, konnten die Ansätze vom Vorjahr ohne weitere Modifikation weitergeführt werden. Es waren wie im Jahr 2019 mehrere Ernten aus dem gleichen Gefäß möglich. Allerdings wurde am Ende der Vegetationsperiode 2019 bereits ein Gefäß je PFAS-Variante zur Untersuchung der Wurzeln auf PFAS entnommen, sodass drei Replikate verblieben, die über das Versuchsjahr 2020 hinweg weitergeführt wurden (27 Gefäße). Abbildung 13 zeigt die Probennahmestrategie mit insgesamt neun Schnitten in zwei Vegetationsperioden. Nach Kenntnis der Auftragnehmer stellt dies den umfangreichsten Versuch zur PFAS-Aufnahme durch Weidelgras dar, der bisher durchgeführten wurde.

Abbildung 13 Schematische Darstellung der Gesamtprobenzahl (links) und der Versuchsgefäße (rechts) für Weidelgras für die Vegetationsperiode 2020.



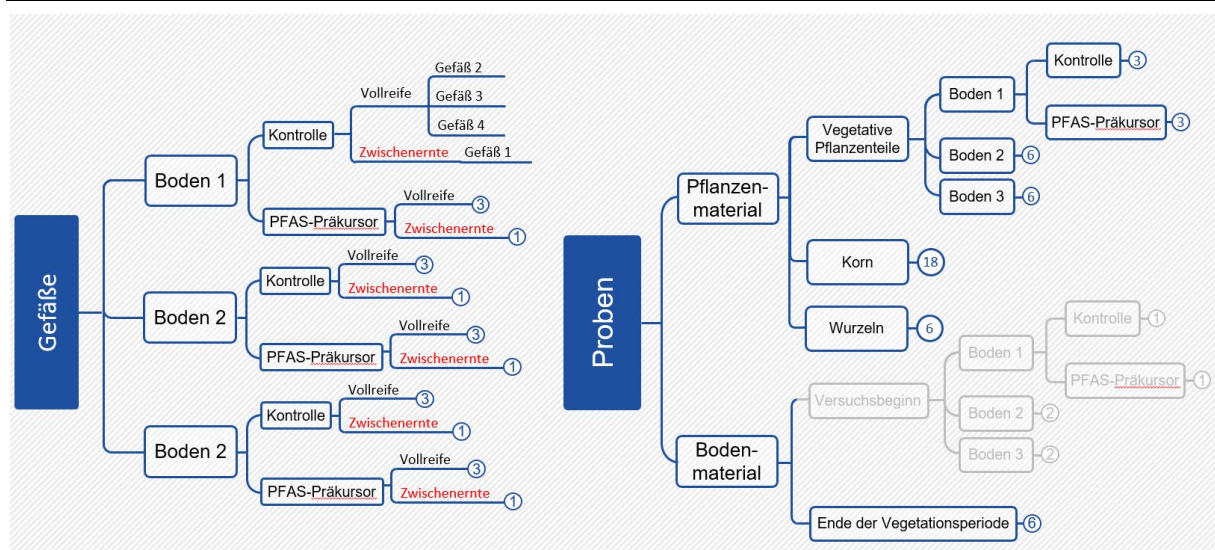
Grau markierte Proben wurden bereits dem Vorjahr zugerechnet.

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Bei den Ackerkulturen wurden die Gefäße vom Vorjahr für die Variante PFAA-Präkursor weitergeführt. Dazu wurden nach der Ernte im ersten Versuchsjahr die Böden der jeweils vier Wiederholungen vereinigt und homogenisiert (Simulation der Bodenbearbeitung, Herstellung einer für den Versuch geeigneten Bodenstruktur). Anschließend wurden Proben zur Untersuchung des Bodens auf PFAS entnommen. Im Frühjahr 2020 wurden die Gefäße mit diesem Boden wieder neu befüllt und die Kulturen ausgesät. Dabei wurden die Pflanzen in den Boden der jeweils anderen Kultur aus dem Vorjahr gepflanzt. Die in grau markierten Proben in Abbildung 14 entsprechen den Bodenproben am Ende der Vegetationsperiode aus dem Vorjahr

und wurden schon für dieses mit einberechnet. Aufgrund der bisherigen Erfahrungen mit Gefäßversuchen zur PFAS-Fragestellung war zu erwarten, dass die Wiederholbarkeit der Daten aus Einzelgefäßen sehr gut sein wird, sodass in Abstimmung mit dem Auftraggeber und unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus dem ersten Versuchsjahr jeweils eine Wiederholung für eine Zwischenernte verwendet werden konnte. Es verblieben somit noch drei Wiederholungen für die Ernte zur Vollreife der Kulturen. Für diesen Versuchsansatz wurden insgesamt 48 Versuchsgefäße benötigt.

Abbildung 14 Schematische Darstellung der Versuchsgefäße (links) und der geplanten Probennahmestrategie (rechts) für die Ackerkulturen Weizen und Soja für die Vegetationsperiode 2020.



Anmerkung: Die Darstellung zeigt die Verhältnisse für Weizen. Prinzipiell galten diese auch für Soja. Bei den Sojapflanzen gab es allerdings in der Vegetationsperiode 2020 bereits vor der Ernte Verluste bei den Blättern. Deshalb wurden für Soja von den vegetativen Teilen nur Blätter analysiert. Des Weiteren wurden zusätzlich die Sojähülsen als weiteres Pflanzenkompartiment analysiert. Zwischenernten wurden entnommen, aber im Projekt nicht analysiert.

Grau markierte Proben wurden bereits dem Vorjahr zugerechnet.

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Im zweiten Versuchsjahr wurde außerdem ein Versuchsansatz mit einer Ackerkultur (Weizen) und drei Böden durchgeführt, der neben einer Kontrolle auch PFAA in vier Konzentrationsstufen enthielt. Dieser Steigerungsversuch ist in Kapitel 4.7.2.3 beschrieben.

4.6 Auswahl der zu analysierenden Proben

Durch die beschriebenen Versuche wurde eine enorme Anzahl von nahezu 900 Proben generiert, die aus Kapazitätsgründen nicht alle als Einzelproben analysiert werden konnten. Alle Proben wurden jedoch fachgerecht aufgearbeitet und stehen für eventuelle Nachuntersuchungen als Rückstellproben zur Verfügung. Die Schnitte bei Weidelgras wurden in jedem Fall geerntet und aufbereitet, da für die Aufstellung einer Bilanz der dotierten PFAA der komplette Entzug durch die Pflanze über alle Ernten hinweg quantifizierbar sein musste.

Bei den ersten Analysen zeigte sich eine gute Wiederholbarkeit zwischen den Gefäßen, sodass im weiteren Verlauf drei von vier Replikaten untersucht wurden und so die Probenzahl reduziert werden konnte. Weitere Erläuterungen dazu befinden sich im nachfolgenden Kapitel.

4.7 Ergebnisse der Aufwuchsversuche

Unter Einbezug der reduzierten Probenzahl wurden während der Aufwuchsversuche insgesamt 126 Bodenproben (teilweise als methanolisches Extrakt und wässriges Eluat) und 663 Pflanzenproben analysiert.

4.7.1 Kontrollen

In keiner nach DIN 38414-14 untersuchten Bodenprobe der Kontrollgruppen konnten PFAS nachgewiesen werden. In den Pflanzenproben wurden hingegen bereits bei den ersten Zwischenernten in 2019 auch in den Kontrollgruppen vor allem kurzkettige PFAS gefunden (Tabelle 14). Da zu diesem Zeitpunkt mehrere Erklärungen für die teils recht hohen (bis zu 52 µg/kg PFPeA) Konzentrationen in allen drei Böden infrage kamen, wurden einige der Proben nochmals aufgearbeitet und analysiert. Die Nachanalyse bestätigte allerdings die Werte aus der ersten Messung, was eine Kreuzkontamination im Analysenlabor als mögliche Begründung ausschloss (Tabelle 29 im Anhang B). Als wahrscheinlichste Kontaminationsquelle wurde die Pflanzenmühle, die zur Probenvorbereitung eingesetzt wurde, in Betracht gezogen. Wie die Tabellen im Anhang B zeigen, wurden die Blindwerte bei späteren Ernten geringer, weil gezielter auf eine sinnvolle Mahltreue und gewissenhafte Reinigung zwischen Proben geachtet wurde. Ein geringer Beitrag einer weiteren Kontaminationsquelle ist allerdings nicht ausgeschlossen.

Möglich wäre eine geringe Konzentration in den Böden, die mit den herkömmlichen Probenvorbereitungs- und Messmethoden (methanolische Extraktion von 0,5 g Boden) nicht nachzuweisen ist, aber trotzdem für Pflanzen verfügbar ist und sich darin anreichern kann. Um die Hypothese der geringfügig kontaminierten Böden zu testen, die trotz der geringen Bodenkonzentrationen zu einer PFAS-Akkumulation in den Pflanzen führen, wurden wässrige Eluatanalysen nach DIN 19529 zur Aufklärung dieses Phänomens durchgeführt. Die Analyse wässriger Bodeneluate ermöglicht deutlich geringere Bestimmungsgrenzen und eignete sich deshalb gut, um geringe PFAS-Hintergrundbelastungen von Böden festzustellen. Die Ergebnisse der wässrigen Eluate bestätigten eine geringe PFAS-Belastung der eingesetzten Böden und sind in Kapitel 5.1 im Detail dargelegt.

Für den Umgang mit besagten Blindwerten in den Kontrollgruppen wurde beschlossen, die Werte der eigentlichen Versuchsansätze nicht entsprechend zu korrigieren. Da die Konzentrationen in den Kontrollen meist unterhalb von 1 % der Konzentrationen in den dotierten Ansätzen lagen, wurden diese als vergleichsweise sehr gering eingestuft. Die höchste Konzentration in einer Kontrollprobe wurde für PFPeA in einem Ansatz mit Sommerweizen auf Augustenberg-Boden gefunden. Dieser Wert (52 µg/kg) entsprach einem Anteil von 0,75 % der gefundenen Konzentration im Ansatz mit PFAS-Dotierung (6700 µg/kg). Die Ergebnisse lagen also insgesamt in einem akzeptablen Bereich und es bestand kein Bedarf der Anpassung der Versuchsdurchführung, Probenvorbereitung oder der analytischen Methode.

Tabelle 14: Gemessene Konzentrationen (µg/kg) in Pflanzenproben der Kontrollgruppen von Weizen und Soja bei Zwischenernten 2019.

Forchheim	Sommerweizen			Soja		
PFBA	 8	 16	 32	 9	 25	 6
PFPeA	 15	 32	 28	 10	 18	 7
PFHxA	 8	 16	 11	 4	 7	 2
PFHpA	 1	 2	 2	< BG	 1	< BG
PFOA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFBS	< BG	< BG	 4	 2	 8	< BG
Wendelsheim	Sommerweizen			Soja		
PFBA	 24	 21	 10	 8	 8	 3
PFPeA	 27	 24	 18	 9	 9	 3
PFHxA	 13	 11	 5	 3	 4	 1
PFHpA	 2	 1	< BG	< BG	< BG	< BG
PFOA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFBS	 7	 4	 2	 1	 1	< BG
Augustenberg	Sommerweizen			Soja		
PFBA	 15	 39	 31	 6	 17	 4
PFPeA	 31	 52	 22	 11	 20	 3
PFHxA	 12	 23	 9	 4	 5	 1
PFHpA	 1	 2	 1	< BG	< BG	< BG
PFOA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFBS	< BG	 23	 4	< BG	 9	 10

Substanzen ohne Befund sind nicht dargestellt. Kein Nachweis von nicht dargestellten Stoffen oberhalb ihrer BG.

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

4.7.2 Ackerkulturen

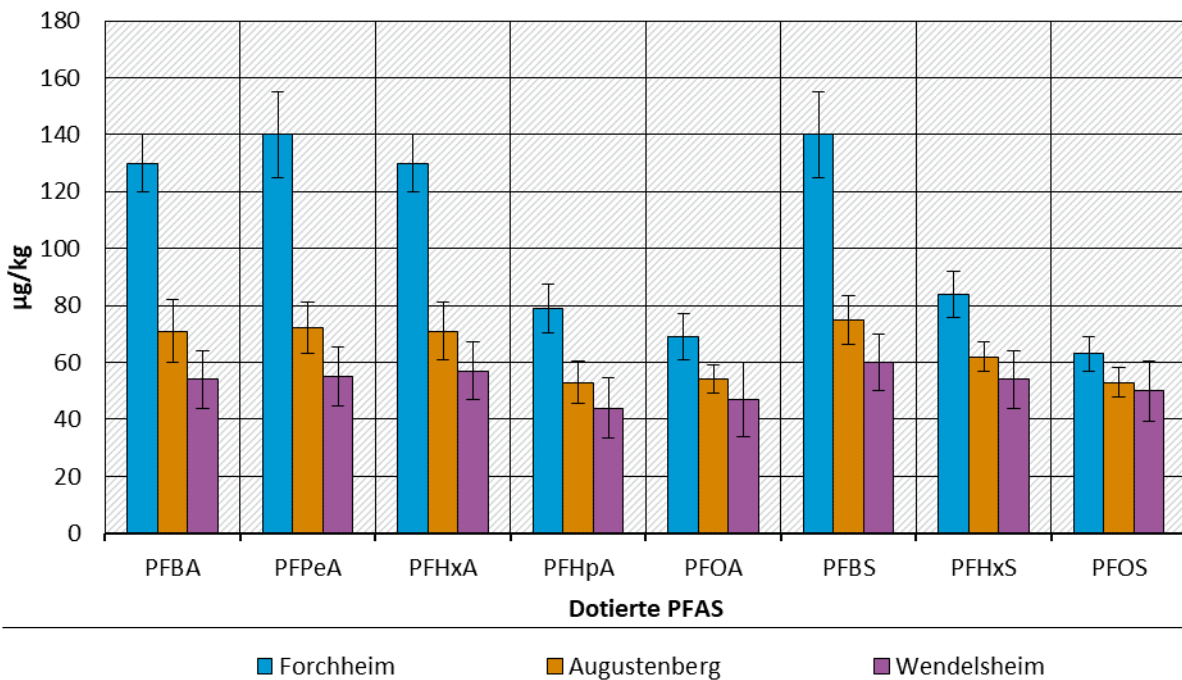
4.7.2.1 PFAS-Mix

4.7.2.1.1 Bodenproben

Zu Beginn der Aufwuchsversuche wurde der Dotiervorgang für die drei Testböden überprüft. Dazu wurden Duplikate jedes Bodens unmittelbar nach der Dotierung im Feststoffverfahren nach DIN 38414-14 untersucht (Abbildung 15).

Während in den Böden aus Augustenberg und Wendelsheim die Messergebnisse im Bereich der Zielkonzentration von 63 µg/kg je Einzelstoff lagen, deuteten einige Werte (v. a. für PFBA, PFPeA, PFHxA, PFBS) im Boden aus Forchheim auf eine höhere Substanzkonzentration hin. Analytische Artefakte wurden mit einer Nachuntersuchung im März 2020 ausgeschlossen, bei der die Werte bestätigt wurden. Eine Erklärung für diesen Umstand liegt also weiterhin nicht vor. Möglicherweise kamen die hohen Werte zum Initialzeitpunkt dadurch zustande, dass die Stoffverteilung bei der Dotierung doch etwas heterogener ausfiel und die entnommene Bodenmenge einen vergleichsweise hohen Stoffanteil enthielt. Dafürsprechen würde, dass diese erhöhten Werte zu späteren Zeitpunkten nicht mehr in diesem Maße auftraten.

Abbildung 15: Konzentration dotierter Substanzen in den Testböden unmittelbar nach Dotierung (Sollwert 63 µg/kg).

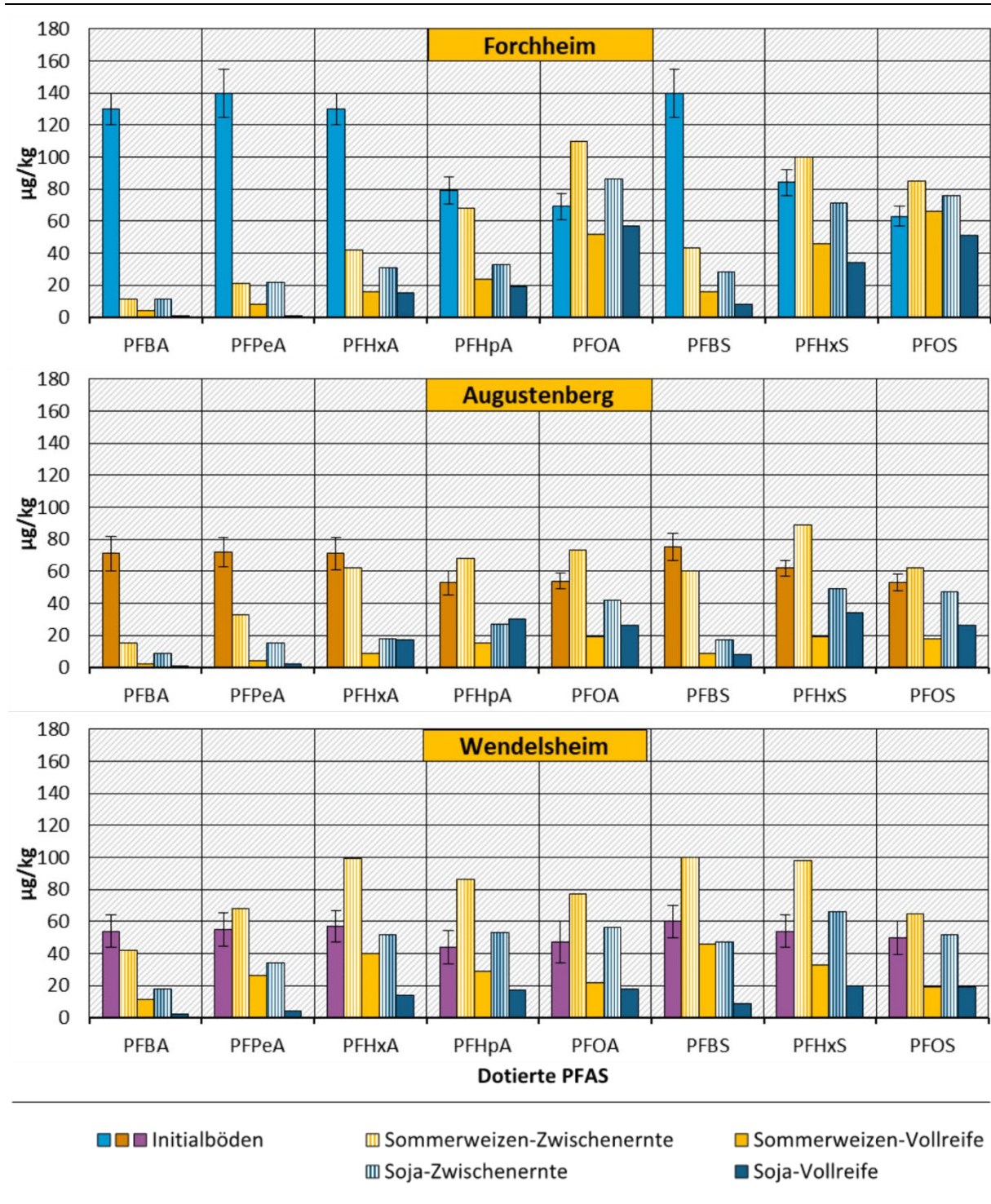


Balken zeigen Mittelwerte aus gemessenen Duplikaten, Fehlerbalken zeigen Streuung der Einzelwerte.

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Im Gegensatz zum Forchheimer Boden, entsprachen die gemessenen Konzentrationen in den Böden aus Wendelsheim und Augustenberg nach Aussaat nahezu den Zielkonzentrationen (63 µg/kg pro Einzelstoff). Allerdings fielen insbesondere bei diesen beiden Böden die leicht erhöhten Konzentrationen einiger PFAA bei der Zwischenernte auf (Abbildung 16). Im Wendelsheimer Boden betraf dies alle dotierten PFAA außer PFBA, im Boden aus Augustenberg waren PFHpA, PFOA, und PFHxS erhöht. Auch im Forchheimer Boden fanden sich erhöhte Konzentrationen bei der Zwischenernte vor allem bei Stoffen, die noch vergleichsweise niedrige Konzentrationen zum Zeitpunkt der Aussaat zeigten, d. h. PFOA, PFHxS und PFOS. Da alle PFAA-Konzentrationen in den nicht dotierten Ansätzen unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen, kann eine bedeutende Grundbelastung mit PFAA ausgeschlossen werden. Auch bei diesen Ergebnissen könnte eine leicht heterogene Stoffverteilung bei der Dotierung eine Rolle gespielt haben. Eine andere Erklärung könnte sein, dass zur Zwischenernte zuvor nicht extrahierbarer Anteile durch Wurzelexsudate aufgrund veränderter Bindungsformen zwischen PFAS und der Bodenorganik wieder für die Extraktion verfügbar wurden. Die Tatsache, dass derselbe Effekt auch im Steigerungsversuch beobachtet wurde, erhöht die Wahrscheinlichkeit, dass die Befunde keine Artefakte sind und es eventuell tatsächlich zu einer reversiblen Sorption der dotierten PFAS an die Bodenpartikel kam (siehe Kapitel 4.7.2.3).

Abbildung 16: Entwicklung der PFAS-Konzentrationen in den Testböden der Variante PFAS-Mix in Ansätzen mit Sommerweizen und Soja.



Initialböden wurde im Duplikat gemessen (Grenzen der Fehlerbalken zeigen Einzelwerte). Bei den anderen Bodenproben wurde eine Mischprobe aus den 4 jeweiligen Versuchsgefäßen analysiert, um die Probenmenge zu reduzieren.

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Für die meisten der untersuchten Ansätze war in den untersuchten Bodenproben eine Abnahme der meisten Substanzen im PFAS-Mix von der Aussaat (16.05.2019), über den Zeitpunkt der Zwischenernten (Bodenproben vom 12.07.2019), bis zum Zeitpunkt nach der Ernte (21.8.

Sommerweizen, 23.8. Soja) festzustellen. Mit steigender Alkylkettenlänge werden die Abnahmen geringer. Bei PFOA und PFOS waren im Forchheimer Boden keine bedeutenden Veränderungen der Bodenkonzentrationen im zeitlichen Verlauf zu erkennen. Im Wendelsheimer und Augustenberger Boden waren die Konzentrationen jedoch auch bei diesen Substanzen nach den Erntezeitpunkten geringer, als zu Beginn. Bei den Konzentrationsverläufen von PFHxA und PFHpA im Boden vom Standort Augustenberg beim Ansatz mit Soja gab es im Gegensatz zu den anderen Ansätzen keine relevante Veränderung zwischen Zwischenerntezeitpunkt und Zeitpunkt der Vollreife.

Die Bodenkonzentrationen am Ende der Vegetationsperiode wiesen in Bezug auf die Alkylkettenlänge keinen einheitlichen Trend auf. In manchen Fällen schien der detektierte Stoffanteil mit der Kettenlänge anzusteigen (z. B. bei PFCA im Forchheimer und Augustenberger Boden mit Sommerweizen). In anderen Fällen war jedoch das Gegenteil der Fall und die Stoffkonzentrationen waren niedriger je größer die Alkylkettenlänge war (z. B. bei PFSA im Wendelsheimer Boden mit Sommerweizen). Ebenso gab es Fälle, die keinen Trend in Bezug auf die Kettenlänge erkennen ließen (z. B. PFCA im Wendelsheimer Boden mit Sommerweizen oder PFSA im Augustenberger Boden mit Soja). Die Ergebnisse lassen sich folglich nicht allein durch stoffliche Eigenschaften, Bodencharakteristika oder Vorhandensein einer bestimmten Pflanzenart erklären. Es ist zu vermuten, dass alle drei genannten Faktoren sich gegenseitig beeinflussen und sich in komplexem Zusammenspiel auf die Bodenbefunde auswirken.

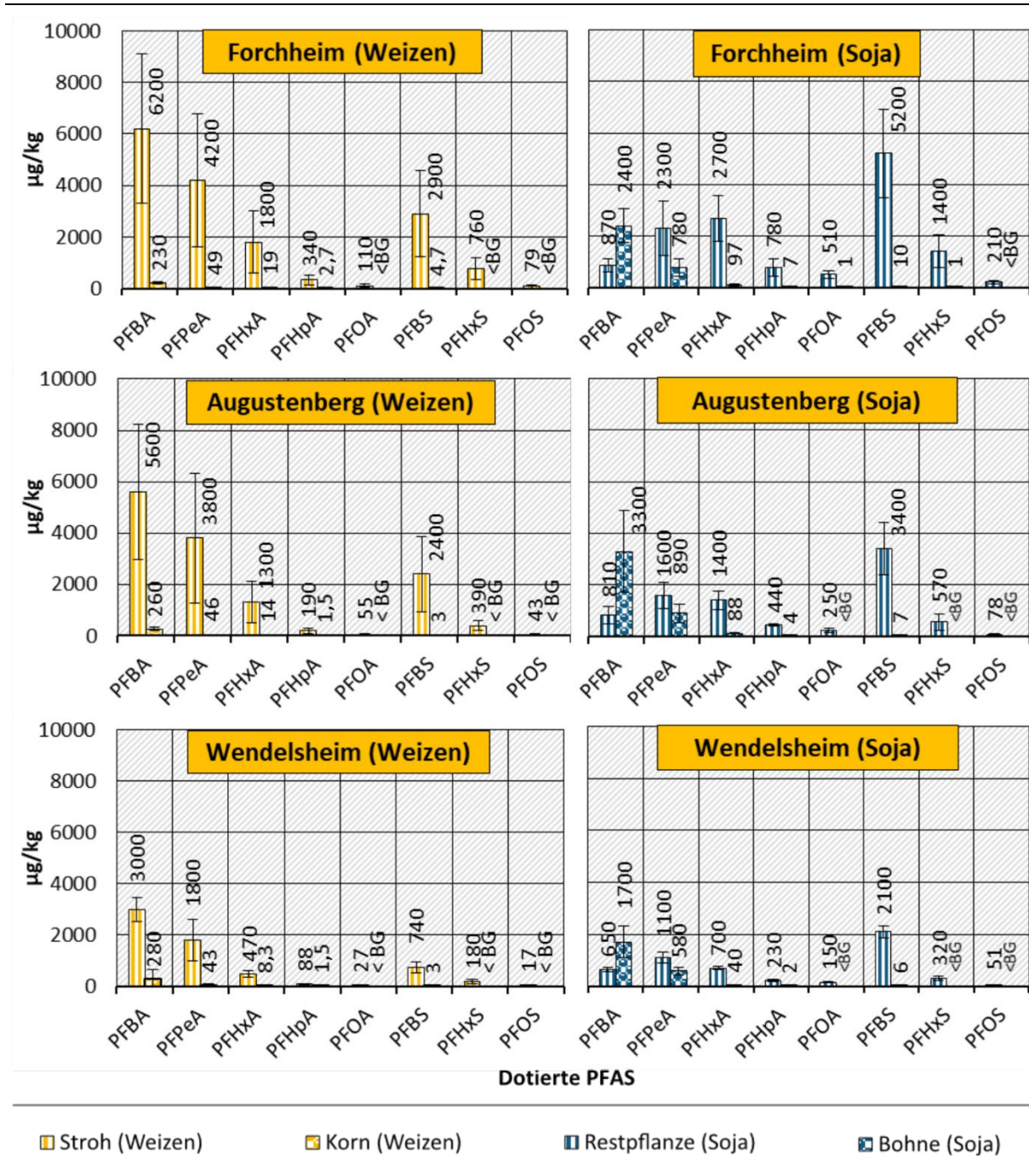
4.7.2.1.2 Akkumulation in Pflanzenproben

Aus Abbildung 17 wird deutlich, dass die gewählte Strategie, bei Vollreife unterschiedliche Pflanzenteile zu analysieren, im Hinblick auf die weitere Verwertung von Ackerkulturen wichtige Erkenntnisse liefert. In Sommerweizen und Soja wurden die unterschiedlichen PFAS in um Faktor 10^1 bis 10^3 (Max. für PFBS) höheren Konzentrationen in vegetativen Kompartimenten nachgewiesen, als in den korrespondierenden Reproduktionsorganen (Körnern und Bohnen).

Auch in den wenigen Literaturstellen, die zum Transfer in Fortpflanzungs- und Speicherorgane von Weizen vorliegen, war dieser überall vergleichsweise gering (z.B. Stahl et al. 2009; Lechner und Knapp 2011; Blaine et al. 2013; Stahl et al. 2013a; Liu et al. 2019). Eine Ausnahme bildete jedoch PFBA in den Sojabohnen, welches dort in höheren Konzentrationen nachgewiesen wurde, als in der Restpflanze. Insgesamt fällt auf, dass die Sojabohnen deutlich höher belastet waren, als die Weizenkörner. Die Ergebnisse bestätigen Erkenntnisse aus vergangenen Studien des LTZ, bei denen bereits festgestellt wurde, dass bei Soja im Vergleich mit anderen Körnerleguminosen ein vergleichsweise hoher Transfer von PFAA in die Bohnen zu beobachten ist.

Des Weiteren legen die Ergebnisse nahe, dass die höhere Belastung der Bohnen mit vor allem kurzkettigen PFCA nicht aus einer höheren Gesamtaufnahme der Sojapflanzen verglichen mit Weizen resultierte. Abbildung 18 zeigt, dass die in den Pflanzen nachgewiesene Stoffsumme von PFBA und PFPeA in Weizen und Soja in ähnlichen Bereichen liegen. Der Anteil, der in den Reproduktionsorganen gefunden wurde, ist bei Soja allerdings deutlich größer als bei Weizen. Dies spricht dafür, dass Soja im Vergleich zu Weizen nicht unbedingt mehr PFBA und PFPeA aus den Böden aufnimmt, aber ein deutlich größerer Teil der absorbierten Stoffe bis in die Reproduktionsorgane verlagert wird. Über die Gründe hierfür kann zu jetzigem Zeitpunkt nur spekuliert werden. Möglicherweise begünstigt der hohe Proteinanteil der Sojabohne oder der spezifische Proteinstoffwechsel die Anreicherung dieser PFCA im Kompartiment (Zhou et al. 2020; Wen et al. 2018; Wen et al. 2016).

Abbildung 17: PFAS-Konzentrationen in Weizen- und Sojakompartimenten zum Zeitpunkt der Vollreife im Jahr 2019 (PFAS-Mix).



Die Böden wurden ausschließlich mit den acht aufgeführten PFAA dotiert. Dargestellt sind Mittelwerte aus 3 Versuchsansätzen (n = 3). Balken zeigen Standardabweichung.
Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Bei Sommerweizen ist sowohl bei der Aufnahme von PFCA als auch PFSA in beiden Kompartimenten eine Verringerung mit steigender Alkylkettenlänge zu erkennen. Bei Soja hingegen scheint diese Korrelation für beide Kompartimente nur für PFSA zu gelten. PFCA zeigten in den vegetativen Pflanzenteilen von Soja keine Korrelation zwischen Kettenlänge und Absorption. Stattdessen fand sich die maximale Stoffaufnahme in vegetative Kompartimente

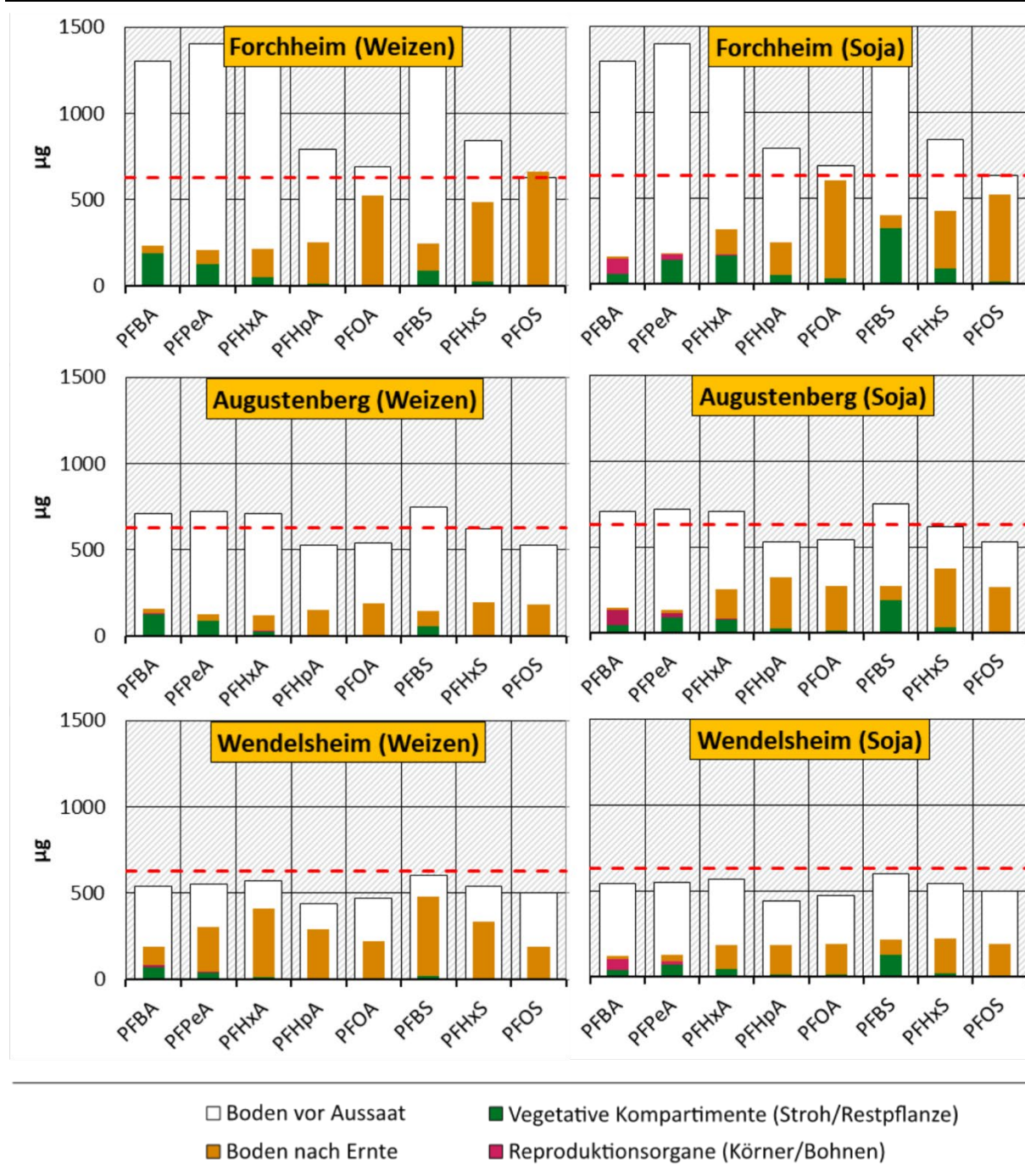
entweder bei PFHxA (Forchheim) oder bei PFPeA (Augustenberg, Wendelsheim). Damit ähnelte die PFCA-Aufnahme in vegetative Sojakompartimente in Abhängigkeit der Alkylkettenlänge eher einer umgedrehten U-Kurve. Diese Form liegt zum Teil darin begründet, dass die Verlagerung von PFCA von vegetativen Pflanzenorganen in die Bohnen wieder eine Kettenlängenabhängigkeit aufwies und mit steigender Alkylkettenlänge geringer wurde. Interessanterweise führte dies dazu, dass die PFAA-Summe ebenfalls mit steigender Alkylkettenlänge sank (im Forchheimer Boden nur bei Ausklammern von PFBA). Weiterhin kann angemerkt werden, dass die aufgenommene Stoffmenge an PFSA bei Soja durchweg höher ausfiel als bei Weizen, wobei auch hier der überwiegende Teil in den vegetativen Pflanzenkompartimenten verblieb.

4.7.2.1.3 Stoffbilanzen

In Ansätzen der Variante PFAS-Mix ergaben sich bei 500 µg/kg Summenkonzentration ca. 63 µg/kg pro Einzelstoff. Jedes Versuchsgefäß enthielt ca. 10 kg Boden, woraus sich eine Stoffmenge von 630 µg pro Einzelstoff (jede der acht PFAA) ergibt, die pro Ansatz auf die Böden dotiert wurden. Die Abweichungen von diesem Wert bei den Messungen in den Böden vor Aussaat wurden bereits im Abschnitt „Bodenproben“ anhand der Konzentrationen diskutiert. Doch auch wenn die Dotierung und nicht die Messwerte als Referenz genommen werden, ist die in den Pflanzenteilen und Böden am Ende der Vegetationsperiode gefundene Stoffmenge meist deutlich geringer als der Referenzwert. Dabei sollte beachtet werden, dass weder bei Weizen noch Soja alle verfügbaren Pflanzenteile analysiert wurden. Bei Weizen wurden Spindel und Spelzen ausgelassen und bei Soja die Hülsen. Außerdem wurden 2019 von keiner Ackerkultur die Wurzeln untersucht. Die nicht untersuchten Kompartimente könnten die Stoffbilanz weiter schließen, sodass nicht gesagt werden kann, wie groß die Wiederfindung und der mögliche Anteil nicht extrahierbarer Rückstände tatsächlich ist. Die Wurzelproben aus 2020 (Abbildung 28) lassen jedoch darauf schließen, dass eine große Stoffanreicherung in den Wurzeln unwahrscheinlich ist, und diese auch in 2019 nicht unbedingt viel zur Stoffbilanz beigetragen hätten. Ebenso deuten die Befunde für Weidelgras, für das alle Kompartimente untersucht wurden, darauf hin, dass nicht extrahierbare Rückstände eine bedeutende Rolle spielen (Unterkapitel 4.7.3).

Zukünftige Forschungsprojekte sollten deshalb verstärkt den Fokus auf nicht extrahierbare Rückstände (NER) von PFAS in Böden und pflanzlichen Geweben legen. Diese Wissenslücke zu schließen kann einen wichtigen Beitrag zum besseren Verständnis der Stoffverteilung innerhalb der Pflanze und Translokalisationsmechanismen liefern. Außerdem sollten eine mögliche Verstoffwechselung der PFAA innerhalb der Pflanzen und die Entstehung möglicher Phase-I- und Phase-II-Metabolite berücksichtigt werden. Nur durch schließen dieser Wissenslücken kann eine adäquate Abschätzung etwaiger Expositionsrisiken erfolgen. Dabei ist zu beachten, dass nicht nur Pflanzenkompartimente, die aufgrund des direkten menschlichen Verzehrs relevant sind, sondern auch Kompartimente, die zu Futtermitteln verarbeitet werden, Berücksichtigung finden. Der Transfer in als Futtermittel verwendete Kompartimente und das Verfüttern belasteter Bestandteile an Vieh können ein wichtiger Eintragspfad für PFAS in die Nahrungskette sein (Lechner und Knapp 2011).

Abbildung 18: Stoffbilanzen in Ansätzen mit Ackerkulturen und PFAS-Mix 2019.



Boden vor Aussaat: Mittelwerte aus n = 2; Boden nach Ernte: Mischprobe aus 4 Ansätzen; Pflanzenproben: Mittelwerte aus n = 3. Gestrichelte Linie = Sollmenge nach Dotierung (630 µg pro Stoff und Ansatz).

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

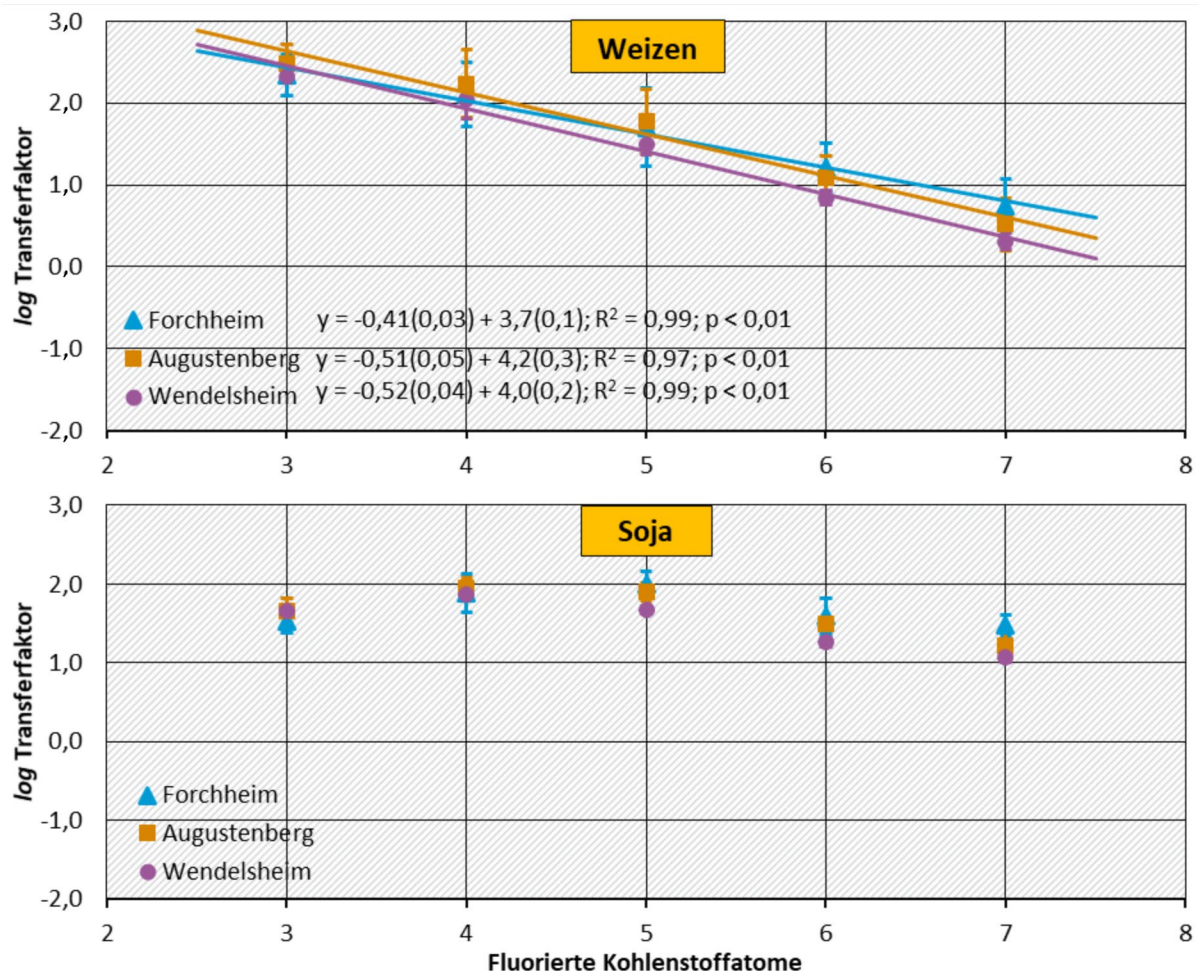
4.7.2.1.4 Transferfaktoren

Anhand von Transferfaktoren wurde die Abhängigkeit des Boden-Pflanze-Transfers von der Perfluoralkylkettenlänge etwas detaillierter beleuchtet. Für die erhobenen Daten wurde eine lineare Regression durch die logarithmierten Transferfaktoren durchgeführt (Abbildung 19, Abbildung 20). Hierbei fällt auf, dass die Kettenlängenabhängigkeit der Transferfaktoren (ausgedrückt durch den Betrag der Steigung der linearen Regression) für PFCA immer im

sandigen Lehm aus Forchheim am geringsten war und im tonigen Lehm aus Wendelsheim am größten. Eine stärkere Abhängigkeit des Transferfaktors von Veränderungen in der Kettenlänge bedeutet, dass mehr kurzkettige PFAS im direkten Vergleich zu langkettigen PFAS aufgenommen wurden, als dies bei schwächerer Abhängigkeit des Transferfaktors von Veränderungen in der Kettenlänge der Fall wäre.

Der Vergleich zwischen Soja und Weizen offenbart allerdings einige interessante Aspekte. So sanken die logarithmierten Transferfaktoren mit steigender PFCA-Kettenlänge für Weizenstroh (-0,41 bis -0,52 pro CF_x-Einheit) stärker als die für die Sojarestpflanze (lineares Modell nicht anpassbar). Die Abwesenheit eines linearen Zusammenhangs zwischen der PFCA-Kettenlänge und der Aufnahme in die Sojarestpflanze spiegelt sich auch in den gemessenen Konzentrationen wieder. In der Folge war die Konzentration der kurzkettigen PFCA, wie PFBA und PFPeA, im Weizenstroh höher, die Konzentration von längerkettigen PFCA, wie PFHpA und PFOA, in der Soja-Restpflanze überstieg aber die im Weizenstroh (Abbildung 17).

Abbildung 19: Korrelation der Perfluoralkylkettenlänge von PFCA mit Transferfaktoren für vegetative Pflanzenkompartimente von Weizen (oben) und Soja (unten).

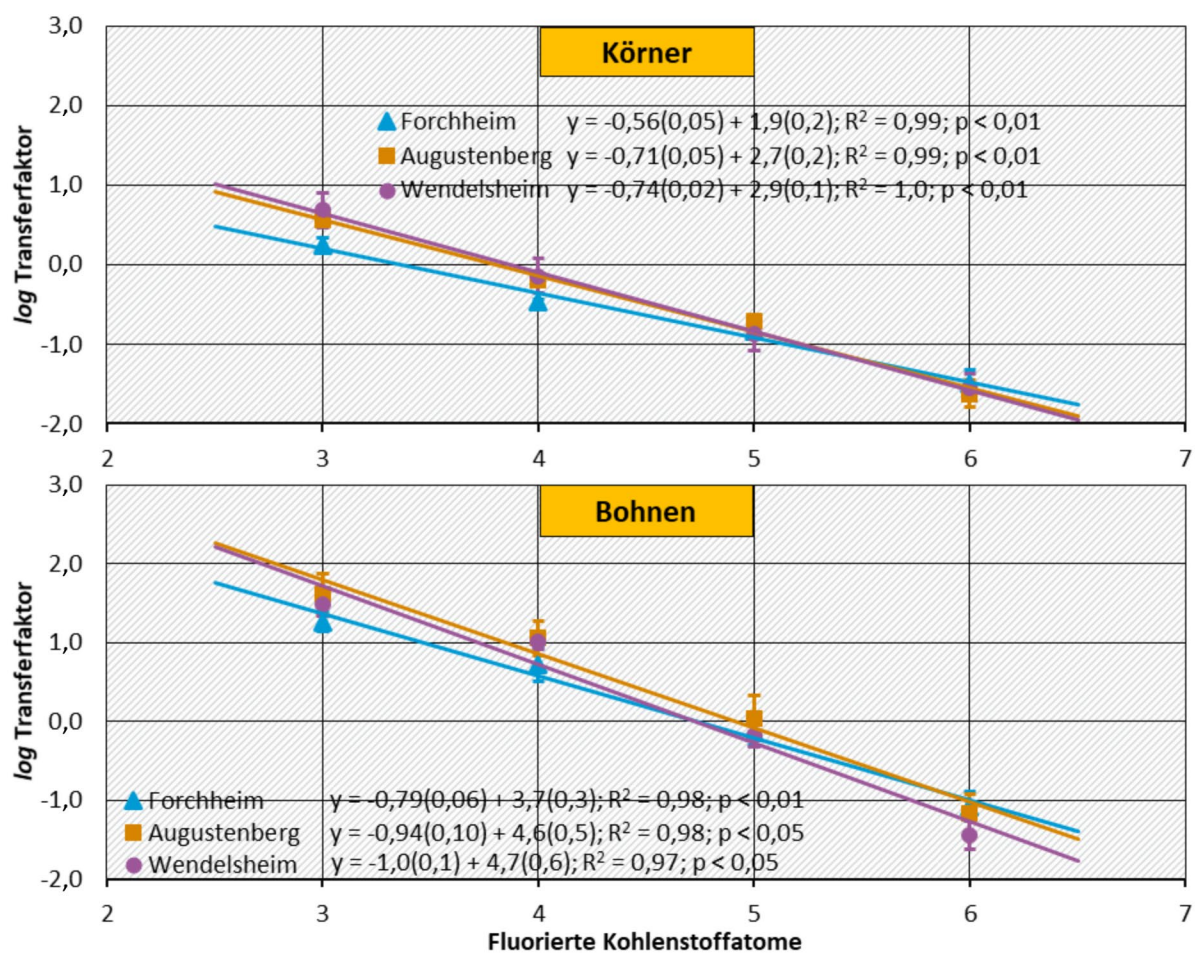


Gezeigt sind Mittelwerte aus n = 3. Fehlerbalken zeigen Standardabweichung. Lineare Regressionen mit Steigungen, Ordinatenabschnitten, Standardfehler in (), Bestimmtheitsmaß R² und Signifikanz (p-Wert) der linearen Regression. Lineares Modell für Sojarestpflanze (unten) nicht anwendbar.

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Über alle Böden hinweg waren die Steigungen für die Reproduktionsorgane (Körner, Bohnen) steiler, als für die vegetativen Teile (Stroh, Restpflanze). Diese Beobachtung wurde ebenfalls bereits zahlreich in der Literatur dokumentiert (siehe Tabelle 1 in Abschnitt 2.1.2.3). In Bezug auf die Unterschiede zwischen Soja und Sommerweizen verhielten sich Körner und Bohnen gegensätzlich zu den vegetativen Pflanzenteilen. Die Konzentrationen aller PFCA waren in Sojabohnen deutlich höher, als in den Weizenkörnern (Abbildung 17), aber die Verringerung des $\log$ Transferfaktors mit steigender Kettenlänge war in den Bohnen (-0,79 bis -1,0 pro CF_x) ausgeprägter als in den Körnern (-0,56 bis -0,74 pro CF_x). Während also bei der Aufnahme in die vegetativen Sojakompartimente wenig selektiert wird, scheint die Selektion bei der Verlagerung in die Bohnen im Vergleich zu Weizen stark ausgeprägt zu sein.

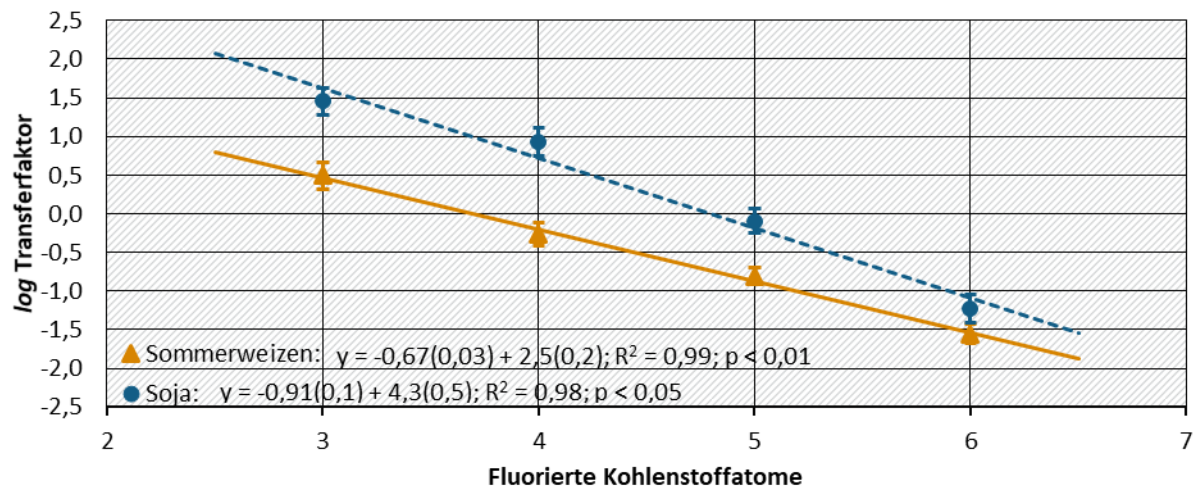
Abbildung 20: Korrelation der Perfluoralkylkettenlänge von PFCA mit Transferfaktoren für Reproduktionsorgane von Weizen (oben) und Soja (unten).



Gezeigt sind Mittelwerte aus $n = 3$. Fehlerbalken zeigen Standardabweichung. Lineare Regressionen mit Steigungen, Ordinatenabschnitten, Standardfehler in (), Bestimmtheitsmaß R^2 und Signifikanz (p -Wert) der linearen Regression. Die Konzentration von PFOA lag stets unterhalb der BG, weshalb dieses für die Regression hier nicht berücksichtigt wurde. Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Dieses Verhältnis galt für alle Böden, weshalb die Auswertung auch bodenunabhängig erfolgte (Abbildung 21).

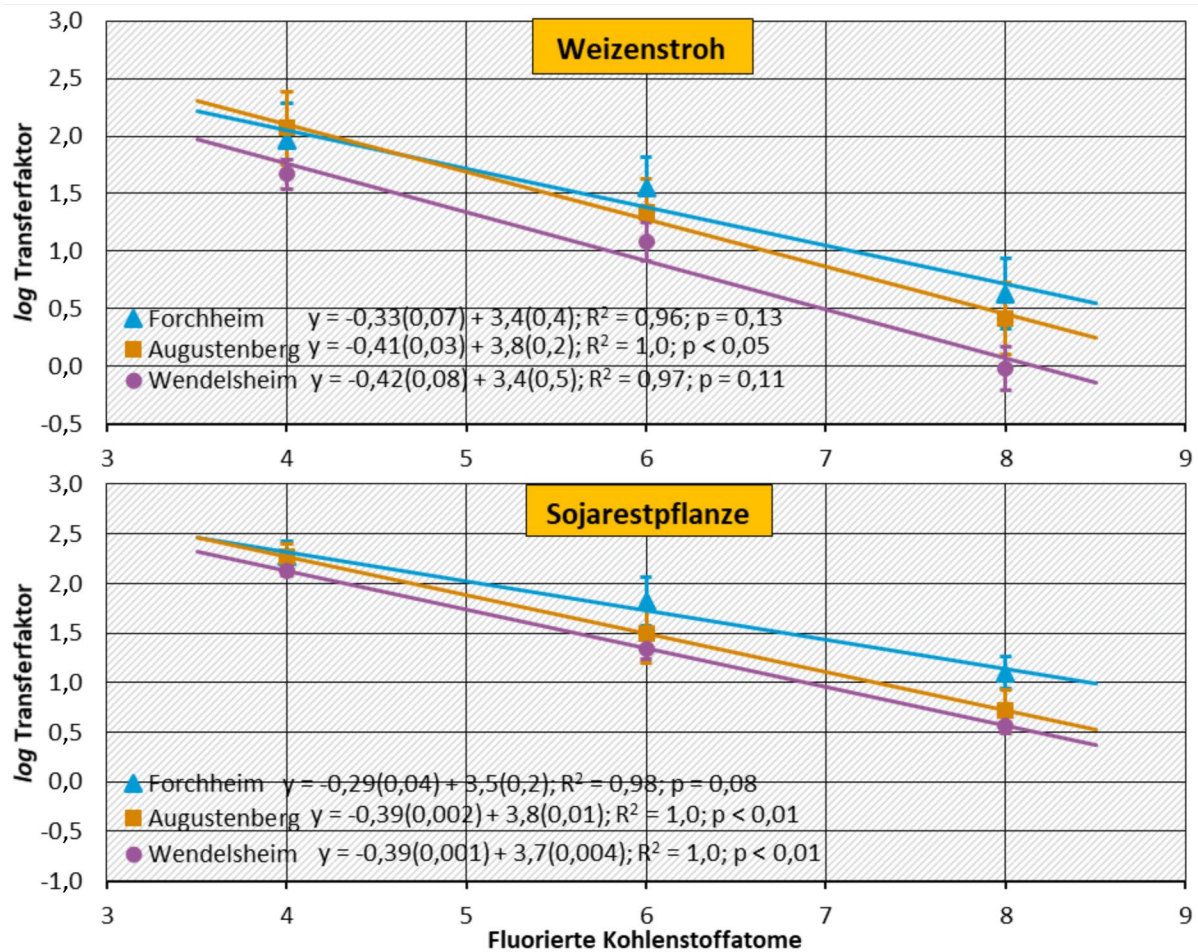
Abbildung 21: Korrelation der Perfluoralkylkettenlänge von PFCA mit Transferfaktoren für Weizenkörner und Sojabohnen gemittelt über alle Böden.



Gezeigt sind Mittelwerte aus $n = 9$. Fehlerbalken zeigen 95 %-Konfidenzintervalle. Lineare Regressionen mit Steigungen, Ordinatenabschnitten, Standardfehler in (), Bestimmtheitsmaß R^2 und Signifikanz (p -Wert) der linearen Regression. Die Konzentration von PFOA lag stets unterhalb der BG, weshalb dieses für die Regression hier nicht berücksichtigt wurde. Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Die Abhängigkeit des Transfers von der Kettenlänge unterschied sich für die beiden Pflanzenspezies ebenfalls zwischen PFCA und PFSA (Abbildung 22). Für die vegetativen Pflanzenteile von Sommerweizen war die Abnahme des $\log$ Transferfaktors für PFSA (-0,33 bis -0,42 pro CF_x) im jeweiligen Boden stets geringer als bei PFCA (-0,41 bis -0,52 pro CF_x). Für die vegetativen Kompartimente von Soja deutete sich bei PFSA (-0,29 bis -0,39 pro CF_x) eine höhere Abnahme an, als bei PFCA (nicht signifikant bis -0,18 pro CF_x). Diese Ergebnisse konnten allerdings nicht in allen Fällen statistisch bestätigt werden, da aufgrund der geringen Anzahl von drei untersuchten PFSA nur die Hälfte der Ergebnisse signifikant waren ($p < 0,05$). Da in den Körnern und Bohnen nur PFBS, und kein PFHxS und PFOS, nachgewiesen werden konnte, wurde keine lineare Regression zur Kettenlängenabhängigkeit von PFSA für die Reproduktionsorgane durchgeführt.

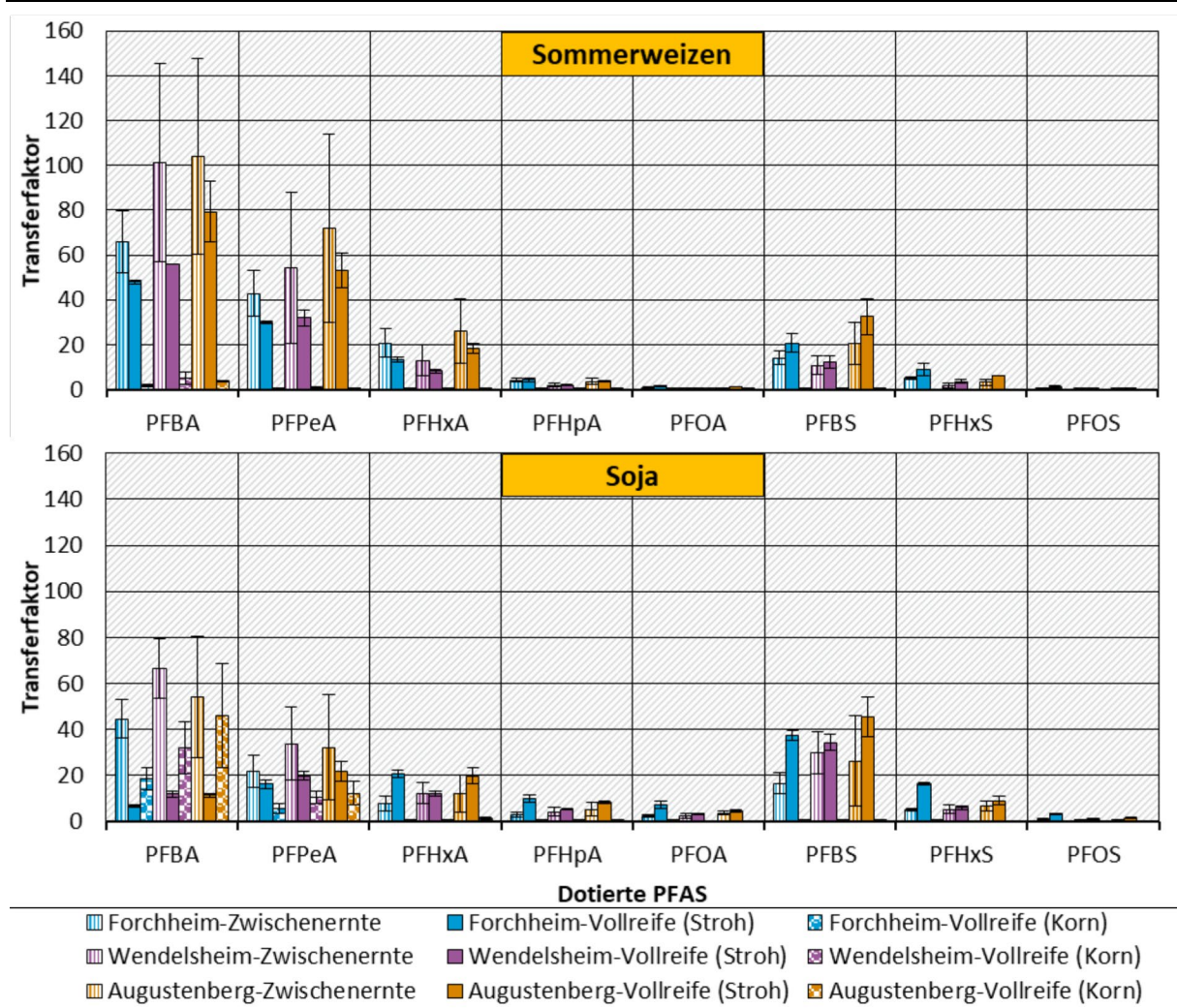
Abbildung 22: Korrelation der Perfluoralkylkettenlänge von PFSA mit Transferfaktoren für Sommerweizen-Stroh (oben) und für Soja-Restpflanze (unten).



Gezeigt sind Mittelwerte aus $n = 3$. Fehlerbalken zeigen Standardabweichung. Lineare Regressionen mit Steigungen, Ordinatenabschnitten, Standardfehler in (), Bestimmtheitsmaß R^2 und Signifikanz (p-Wert) der linearen Regression.
Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Die Transferfaktoren für Sommerweizen-Stroh sowohl zum Zeitpunkt der Zwischenernte wie auch bei Ernte zur Vollreife sind in Abbildung 23 dargestellt. Neben den bereits erwähnten Unterschieden zwischen den einzelnen Kulturen, Böden und Stoffen, geht aus der Abbildung hervor, dass in einigen Fällen vor allem kurzkettenige PFAA zur Zwischenernte höhere Transferfaktoren (bis Faktor 2) ergaben wurden als im Stroh und der Restpflanze zur Vollreife. Allgemein kann davon ausgegangen werden, dass bei der initialen Wachstumsphase der Pflanzen eine verstärkte PFAS-Aufnahme stattfindet. Bis zur Ernte wird die Transpiration und damit der Stoffstrom vom Boden in die Pflanzen dann allerdings stark verringert. Zusätzlich verteilen sich die aufgenommenen Verbindungen bei der Ernte auf mehr Pflanzenmasse, was zu einer Art „Verdünnungseffekt“ führt. Auch eine Verlagerung in andere Pflanzenteile kann stattfinden, wie zum Beispiel in die Bohnen bei Soja. Interessanterweise lagen die Konzentrationen und Transferfaktoren der PFSA in den vegetativen Kompartimenten zur Vollreife meistens deutlich über den zur Zwischenernte gefundenen Konzentrationen und Transferfaktoren. Hier scheinen weder eine signifikante „Verdünnung“ noch eine relevante Umlagerung stattzufinden.

Abbildung 23: Transferfaktoren für Sommerweizen und Soja in verschiedenen Böden: Zwischenernte und Vollreife (PFAS-Mix).



Dargestellt sind jeweils Mittelwerte aus drei Versuchsansätzen, nur bei der Zwischenernte auf Forchheim-Boden n = 4. Fehlerbalken zeigen Standardabweichung.

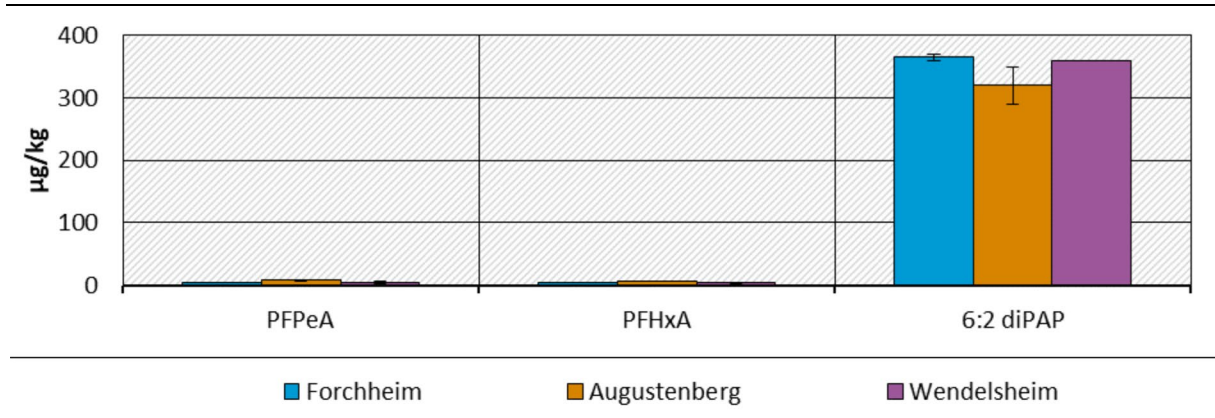
Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

4.7.2.2 diPAP-Ansätze

4.7.2.2.1 Bodenproben

Unmittelbar nach der Dotierung lagen bei den Ansätzen mit 6:2 diPAP die Konzentrationen in allen drei Testböden etwas unterhalb der angestrebten Konzentration von 500 µg/kg. Allerdings waren die gemessenen Werte für die drei Böden vergleichbar (Abbildung 24). Neben 6:2 diPAP waren außerdem geringe Konzentrationen an PFPeA und PFHxA in allen drei Böden nachzuweisen. Dies kann in Verunreinigungen der Dotierlösung begründet sein. Wahrscheinlich ist jedoch, dass Anteile von 6:2 diPAP bereits zu seinen stabilen Endprodukten umgesetzt worden waren. Konzentrationen weiterer PFAS lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg oder wurden im Projekt nicht analysiert. Hierzu zählten beispielsweise diverse Zwischenabbauprodukte von 6:2 diPAP.

Abbildung 24: Konzentration an 6:2 diPAP (Sollwert 500 µg/kg) und weiterer detektierter Verbindungen in den Testböden zum Versuchsbeginn.



Balken zeigen Mittelwerte aus gemessenen Duplikaten, Fehlerbalken zeigen Streuung der Einzelwerte.
Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Der erste Schritt des Abbaus der Präkursoren aus der Stoffklasse der PAP ist die Hydrolyse zum entsprechenden Alkohol $x:2$ FTOH, wobei x der Anzahl fluorierter Kohlenstoffatome entspricht. Der weitere mikrobielle Abbau verläuft über eine Reihe von Zwischenprodukten bis zu PFCA verschiedener Kettenlänge. Lee und Mabury (2014) führten aus, dass hier im Allgemeinen aus $x:2$ FTOH durch eine β -Oxidation entsprechende C_x -, C_{x-1} - C_{x-2} und C_{x+1} -PFCA gebildet werden können. Neuere Studien in anaerobem Klärschlamm (Li et al. 2018a), Nährlösungen mit Mikroorganismen eines Deponiestandorts (Sun et al. 2020a) und einer hydroponischen Kürbiskultur (Zhao et al. 2019) ergaben jedoch, dass beim biologischen Abbau von Fluortelomerverbindungen auch um mehr als zwei Alkylkettenglieder verkürzte PFAA entstehen können. Der Anteil der verschiedenen Abbauprodukte kann sich dabei für unterschiedliche FTOH (z. B. $8:2$ FTOH und $6:2$ FTOH) unterscheiden und hängt zudem von weiteren Faktoren ab, wie dem Medium. Während beim Abbau von $8:2$ FTOH im Boden üblicherweise PFOA als Hauptprodukt entsteht (ca. 40 %) (Wang et al. 2009), beobachteten Liu et al. (2010), dass als Hauptabbauprodukt von $6:2$ FTOH im selben Boden PFPeA entstand (ca. 30 %) und das analoge PFHxA nur mit 8 % vertreten war. Im Nährmedium mit einer aus Belebtschlamm gewonnenen gemischten Bakterienkultur in derselben Studie wurde stattdessen PFHxA als Hauptprodukt beobachtet.

Neben der dotierten diPAP-Konzentration und den bereits erwähnten Spuren von PFPeA und PFHxA waren in den Böden aus Wendelsheim und Augustenberg mit Sommerweizen und Soja im Versuchsverlauf auch noch geringe Konzentrationen an PFBA nachzuweisen (Abbildung 25), was auf einen Abbau des Präkursors im Boden hindeutet. Außerdem stiegen die Konzentrationen von PFPeA und PFHxA zu den Zwischenernten hin weiter an. Am deutlichsten war dies im Wendelsheimer Boden zu sehen, welcher nach den Zwischenernten die höchsten Konzentrationen der beiden Stoffe aufwies (PFPeA: 68 µg/kg, Weizen; 43 µg/kg, Soja; PFHxA: 46 µg/kg, Weizen; 33 µg/kg, Soja). Bei der Vollreife waren die Konzentrationen dieser PFCA allgemein wieder etwas geringer als bei der Zwischenernte. Ob eine Verzögerung des biologischen Abbaus zu PFCA als stabile Endprodukte hierfür die Ursache ist oder eine Entnahme aus dem System durch Verflüchtigung leicht flüchtiger Zwischenabbauprodukte stattgefunden hat, kann an dieser Stelle nicht abschließend beantwortet werden. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass der lösende Einfluss von Wurzelexsudaten zur Vollreife hin aufgrund der schwindenden Pflanzenaktivität zurückging und die Stoffe besser feste Bindungen im Boden ausbilden konnten. Das dotierte $6:2$ diPAP nahm im Laufe der beiden Vegetationsperioden stetig

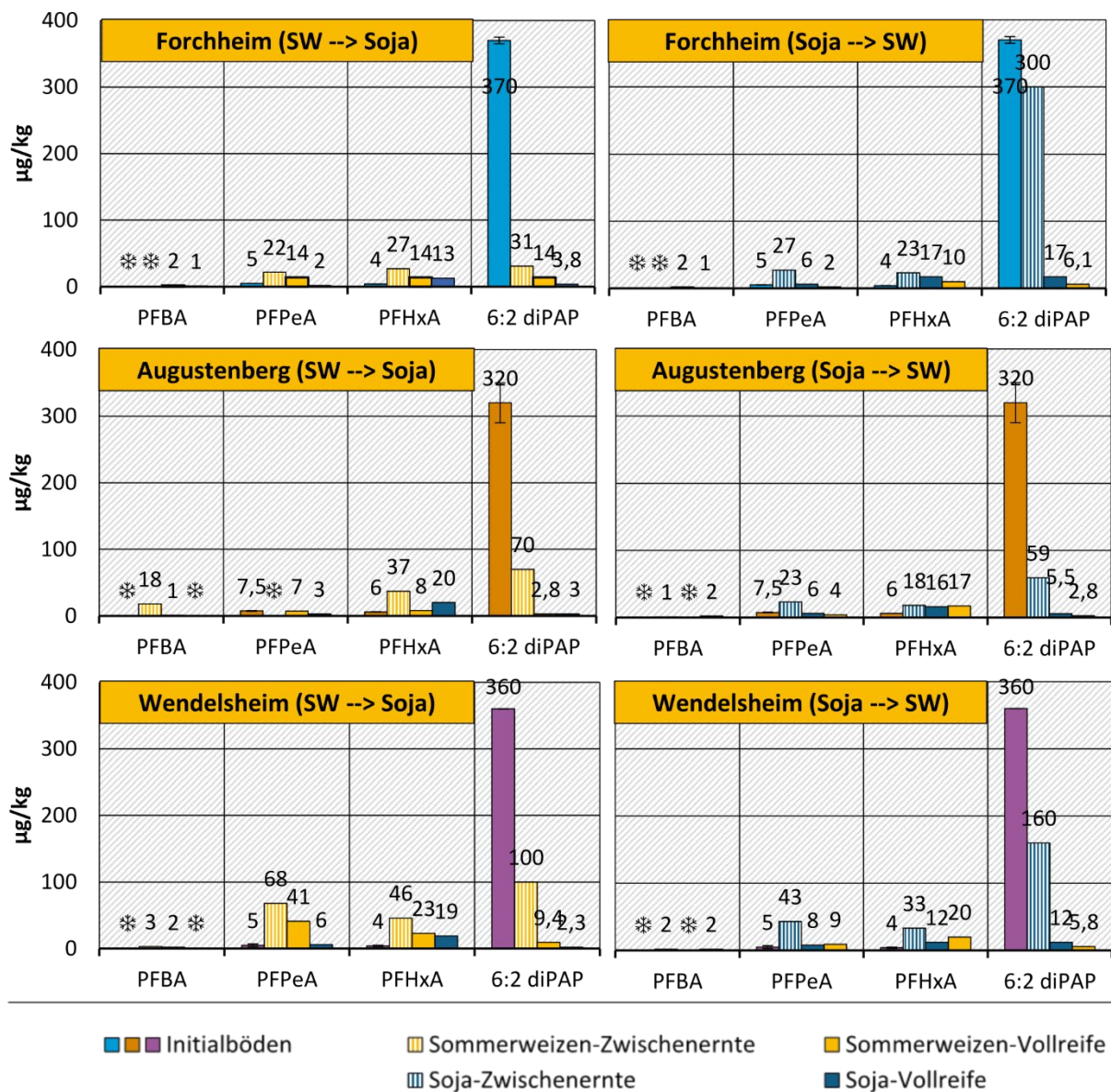
ab und wurde bereits gegen Ende der ersten Vegetationsperiode nur noch in sehr geringen Konzentrationen nachgewiesen.

Im hier vorliegenden Fall wurde 6:2 diPAP also in allen eingesetzten Böden und Kulturen hauptsächlich zu PFPeA (gefolgt von PFHxA und PFBA) umgesetzt, was zu den Erkenntnissen von Lee und Mabury (2014) passt. Ähnliche Beobachtungen wurden auch schon von Liu et al. (2010) berichtet, die beim Abbau von 6:2 FTOH in Böden ebenfalls PFPeA als Hauptmetaboliten identifizierten. Eventuell entstandene kurzkettigere Abbauprodukte wie TFAA und PFPrA (Zhao et al. 2019) wurden in diesem Vorhaben nicht standardmäßig untersucht. Insgesamt ist die Anzahl der Studien zum Abbau von PAP in Böden noch zu gering, um Aussagen darüber treffen können, was die unterschiedlichen Metabolitenmuster erklären könnte.

Für die einzelnen Böden waren die 6:2 diPAP-Konzentrationen im zeitlichen Verlauf bei Bepflanzung mit Soja höher als bei Sommerweizen. Diese deuten auf einen schnelleren Abbau der Substanz in den Ansätzen mit Sommerweizen hin. Des Weiteren sanken die Konzentrationen im Augustenberger Boden am schnellsten, gefolgt vom Wendelsheimer Boden und dem Boden aus Forchheim. Wie in vorherigen Sektionen bereits angedeutet, muss der rapide Konzentrationsverlust nicht unbedingt mit einem schnellen Abbau zusammenhängen, sondern könnte auch durch die Ausbildung nicht extrahierbarer Rückstände entstehen. Dafürsprechen könnten die etwas höheren Konzentrationen der Abbauprodukte PFPeA und PFHxA im Wendelsheimer Boden verglichen mit den anderen Böden. Diese würden eigentlich eine schnellere Umsetzung im Wendelsheimer Boden erwarten lassen. Bizkarguenaga et al. (2016b) fanden beispielsweise eine höhere Umsetzung von 8:2 diPAP zu PFOA bei einem höheren organischen Kohlenstoffanteil im Boden. Neben der Entstehung von NER, wäre eine mögliche Erklärung der intermediäre Abbau von 6:2 diPAP zu 6:2 FTOH, dessen Abbau wiederum in den verschiedenen Böden unter Umständen einer anderen Kinetik unterliegt, als der Initialabbau von 6:2 diPAP. Auch die Verflüchtigung von Intermediaten stellt eine mögliche Erklärung dar. Die Untersuchung von 6:2 FTOH als wichtiges flüchtiges Zwischenabbauprodukt ist analytisch anspruchsvoll und wurde im Rahmen dieses Projekts nicht durchgeführt.

Eine Berechnung von Halbwertszeiten für 6:2 diPAP sollte deshalb gut durchdacht sein. Lee et al. (2014) hatten für 6:2 diPAP aus aufgebrauchten Klär- und Papierfaserschlämmen eine durchschnittliche Halbwertszeit von ungefähr 2 Monaten im Boden berechnet. Es ist zu vermuten, dass 6:2 diPAP, wie auch die anderen in diesem Projekt verwendeten PFAS, aus der Dotierlösung anfangs deutlich besser biologisch verfügbar waren, als es bei anderen Kontaminationsquellen der Fall gewesen wäre. Da im realen Belastungsfall, wie z. B. in Rastatt/Baden-Baden, 6:2 diPAP vermutlich hauptsächlich aus Papierfaserschlämme stammt, könnte der Versuchsaufbau mit Dotierlösungen anfänglich die Verfügbarkeit von PFAS überschätzen. Da bisher allerdings nur wenige Studien zu diesem Thema vorliegen, stellt dies einen Aspekt dar, der in zukünftigen Projekten systematisch untersucht werden sollte, wobei ein Fokus auf mögliche zeitliche Veränderungen der Bindungsformen von PFAS und Bodenorganik gelegt werden sollte.

Abbildung 25: Entwicklung der PFAS-Konzentrationen in mit diPAP dotierten Böden in Ansätzen mit Sommerweizen und Soja (Vegetationsperioden 2019 und 2020).



Linke Seite: Erstes Jahr Sommerweizen (SW), zweites Jahr Soja; Rechte Seite: Erstes Jahr Soja, zweites Jahr SW. Für Ausgangskonzentrationen wurden die Böden im Duplikat gemessen (Fehlerbalken zeigen Einzelwerte). Nach Zwischenernten wurden Mischproben der vier Gefäße untersucht. * = Werte < BG.

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

4.7.2.2.2 Akkumulation in Pflanzenproben

Die Konzentrationen der gemessenen Stoffe in den vegetativen Pflanzenkompartimenten der mit 6:2 diPAP dotierten Ansätze zum Zeitpunkt der Zwischenernten und Vollreife sind in Abbildung 26 dargestellt. Die dotierte Verbindung selbst wurde nur in vergleichsweise geringen Konzentrationen in den Pflanzen nachgewiesen oder lag unterhalb der Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg Trockenmasse. Ähnlich verhielt es sich mit PFSA im Allgemeinen, die weder dotiert wurden, noch bekanntermaßen aus 6:2 diPAP in der Umwelt gebildet werden können. Die gemessenen Konzentrationen dieser Stoffe und von PFCA mit einer Alkylkettenlänge > 6 waren vergleichbar mit denen in den Kontrollen (Vgl. Tabelle 14). Die kurzkettigen PFCA (PFBA,

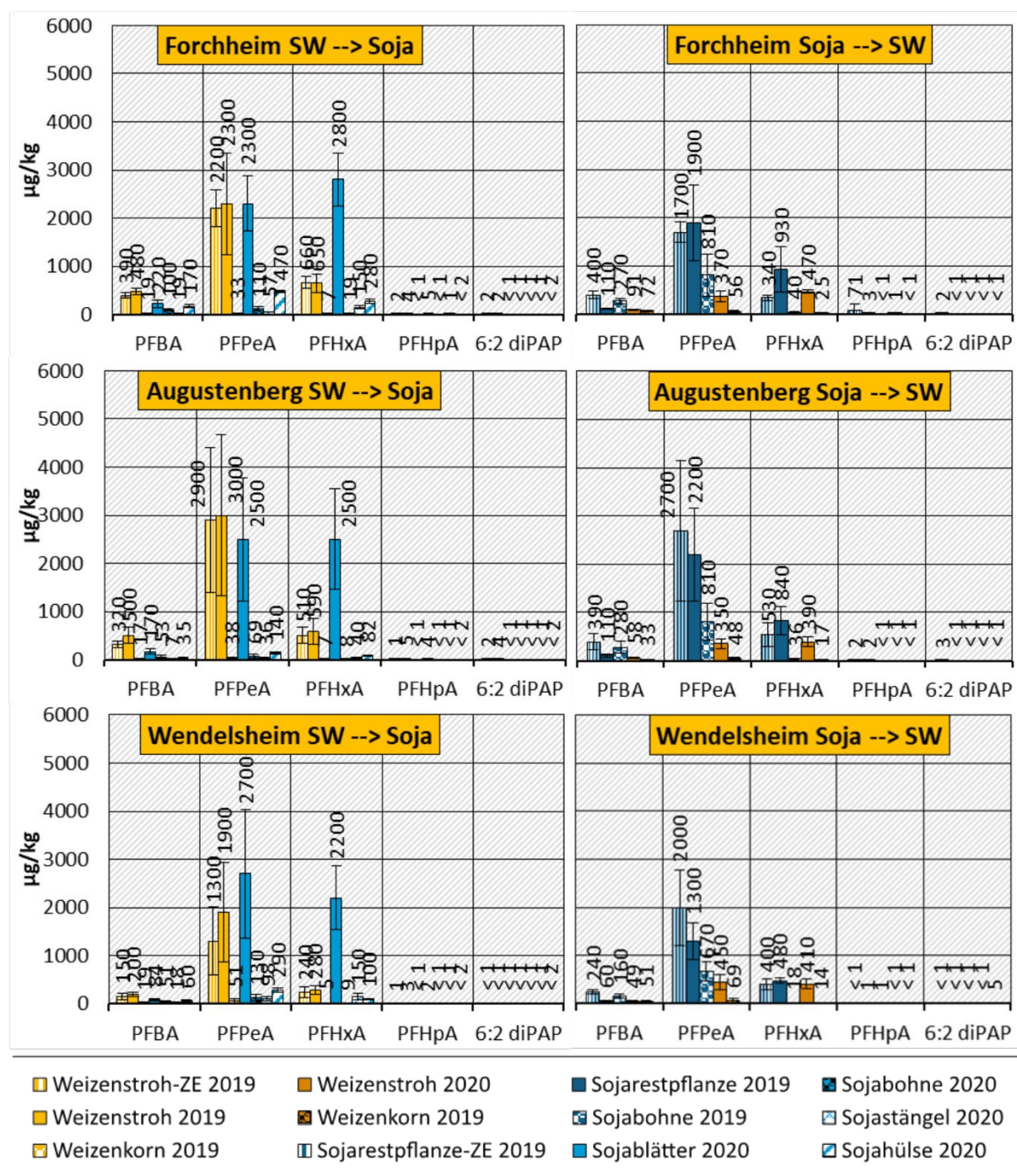
PFPeA, PFHxA) wurden in deutlich höheren Konzentrationen nachgewiesen. Die höchsten Konzentrationen in allen drei Kulturen wies PFPeA auf, welches auch schon in den Böden die dominante Substanz in den Ansätzen mit 6:2 diPAP war, gefolgt von PFHxA und PFBA. Obwohl die Konzentrationen der Abbauprodukte von 6:2 diPAP im Wendelsheimer Boden am höchsten war, was auf einen stärkeren Abbau hindeuten könnte, ist hier erkennbar, dass die PFAA-Akkumulation in Pflanzen bei den Ansätzen mit Boden aus Wendelsheim am geringsten war. Dies bedeutet, dass die PFAS im tonigen Lehm trotz stärkerem Präkursor-Abbau stärker an den Boden zu binden scheinen als in den anderen beiden Böden, wodurch die Verbindungen wohl schlechter für die Pflanzen verfügbar sind. Ähnliches wurde auch schon von Bizkarguenaga et al. (2016b) festgestellt, in deren Versuch im Boden mit höherem organischen Kohlenstoffanteil geringere PFAS-Konzentrationen in Karotten und Kopfsalat nachgewiesen wurden, obwohl der Abbau von 6:2 FTOH darin stärker war.

Werden die Werte mit denen aus der Variante PFAS-Mix verglichen (Abbildung 17), fällt auf, dass im Wendelsheimer Boden für Sommerweizen und Soja, und im Augustenberg-Boden für Soja, die PFPeA-Konzentrationen in den Ansätzen mit Präkursor nur leicht höher waren. Auch sonst waren die PFPeA-Konzentrationen zwischen den beiden Varianten (PFAS-Mix, Präkursor) vergleichbar, während die Konzentrationen der anderen PFAA in den Präkursor-Ansätzen durchweg niedriger waren.

Im Übrigen bestätigt Abbildung 26 auch die Ergebnisse, die schon in den Ansätzen mit dotierten PFAS zu erkennen waren. Im Vergleich zu den vegetativen Kompartimenten reicherten sich auch beim Versuchsansatz mit 6:2 diPAP nur geringe Mengen PFAA in den Reproduktionsorganen an. Auch im diPAP-Ansatz mit Soja bildet PFBA auf allen drei Böden eine Ausnahme, weil die gefundenen Konzentrationen in den Bohnen die in der Restpflanze übertrafen. In 2020 wurden die Soja-Blätter separat zum Stängel betrachtet, da diese bereits zu einem früheren Zeitpunkt abzufallen begannen und deshalb verfrüht geerntet werden mussten. Die Blätter wiesen von allen Kompartimenten die höchsten Konzentrationen auf, welche auch für PFBA höher waren als in den Bohnen. Wie in der Literaturrecherche (2.1) erörtert, entspricht diese Verteilung den Erwartungen, da in den Blättern die meiste Transpiration stattfindet (Blaine et al. 2013; Blaine et al. 2014a; Krippner et al. 2014) und für die weitere Verlagerung in Speicher- und Reproduktionsorgane zusätzliche pflanzliche Barrieren überwunden werden müssen, in Pflanzen wie Soja z.B. das Kambium (Strasburger et al. 2008).

Höhere Konzentrationen an PFAA in den vegetativen Teilen zur Zwischenernte im Vergleich zur Vollreife ließen sich allerdings weniger erkennen als in den Ansätzen des PFAS-Mix. Eine Begründung hierfür könnte sein, dass das PFAA-Depot im Präkursor-Ansatz durch den 6:2 diPAP-Abbau limitiert war und somit während der intensiven Pflanzenwachstumsphase weniger aufnehmbare Verbindungen im Boden zur Verfügung standen als im PFAS-Mix-Ansatz, wo diese Verbindungen direkt dotiert wurden und von Anfang an verfügbar waren.

Abbildung 26: PFAS-Konzentrationen in verschiedenen Kompartimenten von Sommerweizen und Soja in 2019 und 2020 jeweils zur Vollreife (Variante Präkursor).



Linke Seite: Erstes Jahr Sommerweizen (SW), zweites Jahr Soja; Rechte Seite: Erstes Jahr Soja, zweites Jahr SW. Dargestellt sind jeweils Mittelwerte aus drei Versuchsansätzen. Fehlerbalken zeigen Standardabweichung (n = 3), nur bei Zwischenernten auf Forchheim-Böden zeigen sie die Standardabweichung aus n = 4. ZE = Zwischenenernte.
Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

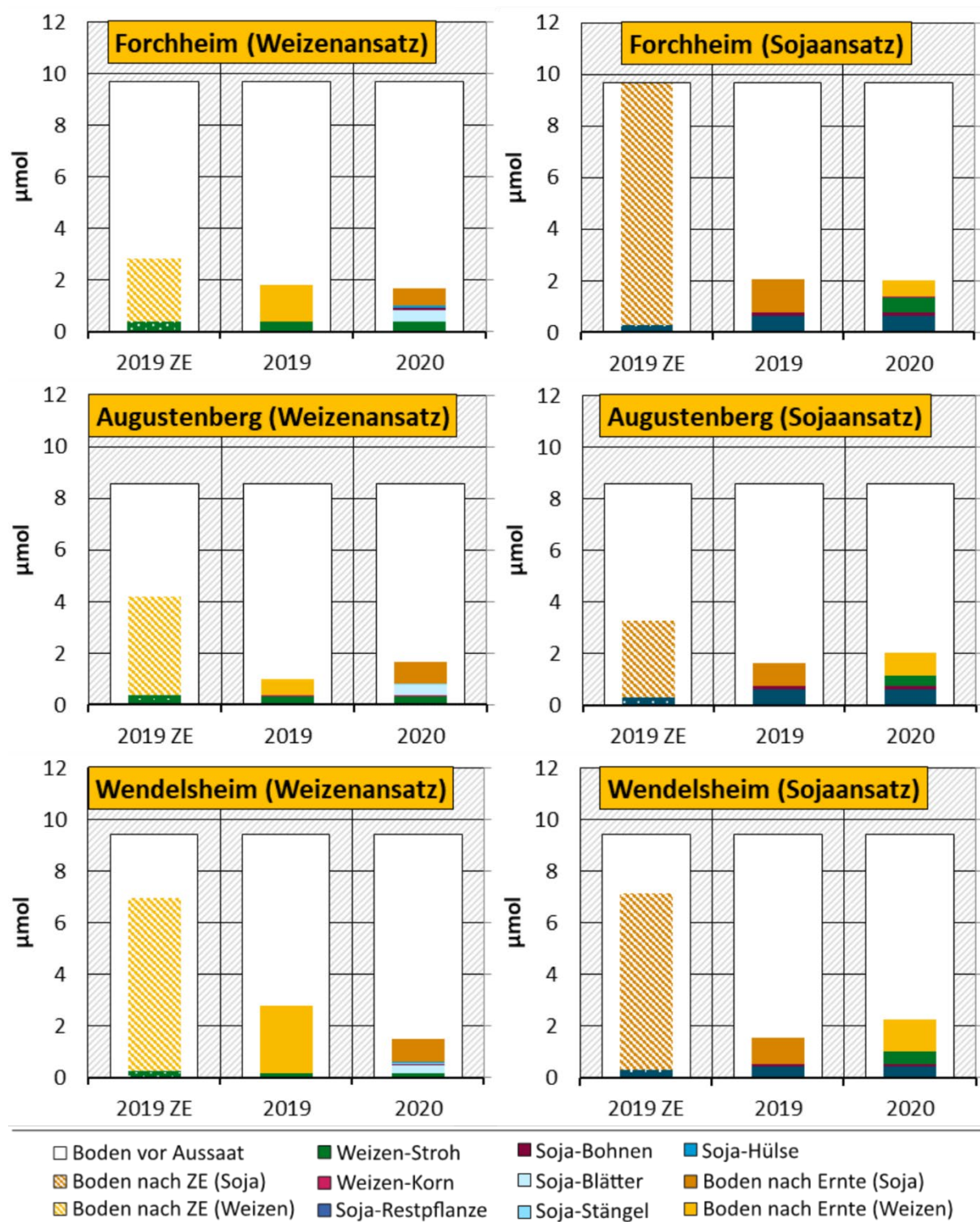
4.7.2.2.3 Stoffbilanzen

In Abbildung 27 sind die Bilanzen der eingesetzten Stoffmenge bezogen auf die nach der Dotierung gemessenen Werte zu den drei Messzeitpunkten dargestellt. Zur Berechnung der eingesetzten Stoffmenge wurde die 6:2 diPAP-Konzentration mit dem Faktor 2 multipliziert, um

die entsprechende Menge an PAP-Monomeren zu erhalten. Dieser Schritt ist wichtig für die Stoffbilanz, da pro Mol diPAP jeweils zwei Mol seiner Endabbauprodukte (PFAA) entstehen können.

In allen drei Böden nahm die wiedergefundene Gesamtmenge unabhängig von der Kulturreihenfolge vom Zeitpunkt unmittelbar nach der Dotierung und insbesondere noch einmal nach den Zwischenernten stark ab. Dies ist vor allem auf die sinkende Bodenkonzentration zurückzuführen, die zum Zeitpunkt der Zwischenernten 2019 noch den größten Teil der Bilanz ausmachte. Es wird klar, dass die in den Pflanzen gefundene Stoffmenge, auch nach zwei Vegetationsperioden mit unterschiedlicher Bepflanzung, dem Verlust im Boden nicht entspricht. Die Tatsache, dass die Gesamtbilanz im Jahr 2020 die Bilanz aus 2019 trotz Pflanzenaufnahme nicht oder teilweise nur gering übersteigt, deutet darauf hin, dass NER vermutlich hauptsächlich im Boden und weniger in Pflanzen entstehen. Wie bereits erwähnt, wurden in den Versuchen mit Ackerkulturen nicht konsequent alle Pflanzenteile untersucht, um eine Vollständige Bilanz zu bilden. Jedoch lassen die geringen Beiträge der Sojakompartimente Stängel und Hülsen im Jahr 2020 darauf schließen, dass der Großteil der absorbierten PFAS mit den untersuchten Kompartimenten abgedeckt wird. Ähnliches wird durch die vergleichsweise geringen Wurzelkonzentrationen suggeriert (Abbildung 28). Nachdem in neueren Studien klar wurde, dass beim biologischen Abbau von Fluortelomerverbindungen über 6:2 FTOH auch PFPrA und TFAA entstehen können (Li et al. 2018a; Zhao et al. 2019; Sun et al. 2020a), sollten diese, welche nicht Bestandteil des Projekts waren, in Zukunft für genauere Bilanzbildungen in die Analyse mit aufgenommen werden. Im Zuge der analytischen Weiterentwicklung während des Projekts, wurde PFPrA in den Sojahülsen 2020 mitanalysiert. Die Analysen ergaben mittlere PFPrA-Konzentrationen und 95 %-Konfidenzintervalle von jeweils $97 \pm 19 \mu\text{g/kg}$ (Forchheim), $30 \pm 1,4 \mu\text{g/kg}$ (Augustenberg), $54 \pm 3,8 \mu\text{g/kg}$ (Wendelsheim) und lagen damit in ähnlichen Bereichen wie die jeweiligen PFBA-Konzentrationen. Folglich ist zu davon auszugehen, dass auch die Integration fehlender Abbauprodukte die Stoffbilanzen weiter schließen würde. Dazu können auch mögliche pflanzliche Phase-I und Phase-II-Metabolite zählen. Die Diskussion über Stoffbilanzen und NER wird im Kapitel über den Steigerungsversuch (4.7.2.3) fortgesetzt.

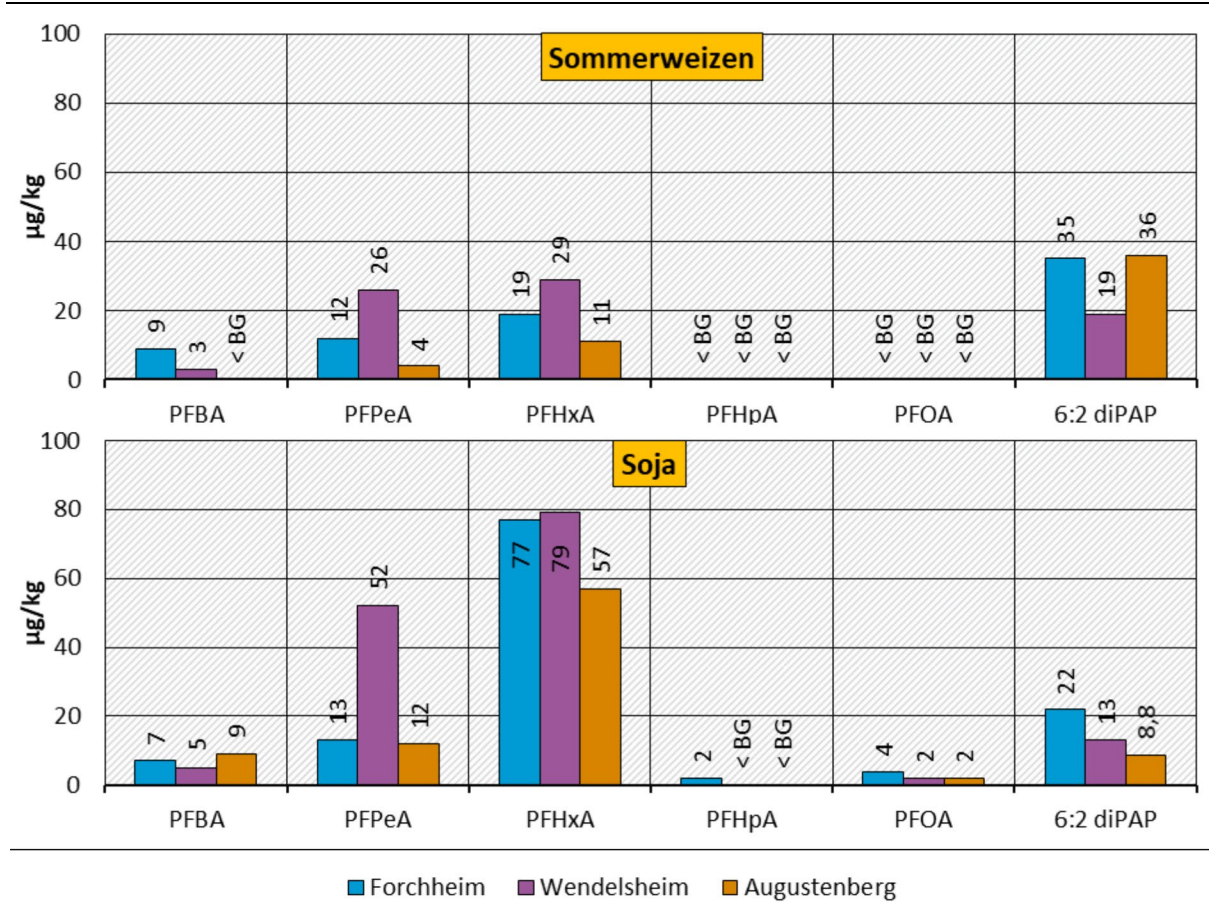
Abbildung 27: Stoffbilanz bezogen auf eingesetzte PAP Monomere in verschiedenen Ansätzen mit 6:2 diPAP 2019 und 2020.



Linke Seite: Erstes Jahr Sommerweizen (SW), zweites Jahr Soja; Rechte Seite: Erstes Jahr Soja, zweites Jahr SW. Dargestellt sind die Summen aller detektierten PFAS und jeweils Mittelwerte aus drei Versuchsansätzen. ZE = Zwischenernte.

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Abbildung 28: PFAS-Konzentrationen in Wurzeln der Ackerkulturen am Ende der Vegetationsperiode 2020.



Es handelt sich um Einzelwerte aus den jeweils am Ende der Vegetationsperiode aufgelösten Gefäßen.
Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

4.7.2.3 Steigerungsversuch

4.7.2.3.1 Material und Methoden

Für den im Jahr 2020 neu hinzugekommenen Steigerungsversuch zur Aufnahme von acht PFAA in verschiedenen Konzentrationen in Sommerweizen wurden dieselben drei Böden mit unterschiedlichen Bodenarten verwendet, wie in den Kulturpflanzen- und Weidelgrasversuchen (Tabelle 13). Die Dotiermenge der PFAS-Einzelstoffe in der Summe betrug je kg Boden 0 µg/kg (= Variante 0 oder Kontrolle), 10 µg/kg (= Variante 10), 50 µg/kg (= Variante 50), 100 µg/kg (= Variante 100) und 500 µg/kg (= Variante 500). Die Aussaat erfolgte zusammen mit den anderen Gefäßversuchen am 11.03.2020. Am selben Tag wurden vorab die Bodenproben zum Zeitpunkt 0 des Versuchs (= Versuchsbeginn) genommen. Am 26.05.2020 erfolgte die Zwischenernte des Sommerweizens. Hierbei wurden die ganze oberirdische Pflanze und der Boden beprobt. Eine Analyse dieser Proben fand aus Kapazitätsgründen des Labors nicht statt, die Proben wurden für mögliche weitere Analysen jedoch eingelagert. Die Ernte zur Vollreife sowie die Bodenprobennahme zum Versuchsende erfolgten am 06. und 07.07.2020. Untersucht wurden drei Wiederholungen. Von jeweils einer der insgesamt vier Wiederholungen wurden die Wurzeln ausgewaschen. Die Analyse der Bodenproben erfolgte im Feststoffverfahren nach DIN 38414-14.

Die Auswertung der Daten des Steigerungsversuchs fand mit dem Statistikprogramm R (R Core Team 2021) und gemischten linearen Modellen im Paket nlme (Pinheiro et al. 2020) und anschließenden paarweisen multiplen Vergleichstests statt. Hierzu wurden die PFAS-Gehalte der Einzelverbindungen in Weizenkorn, -stroh und -wurzel als abhängige Variablen und die Dotierung sowie die Bodenherkunft als feste Effekte eingesetzt. Basierend auf Vorabtests wurden die Gefäße als zufälliger Effekt in dem Modell aufgestellt. Tabelle 15 zeigt die Ergebnisse der Datenanalyse.

Bei Werten, die unter der Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg liegen, kann aufgrund der Hintergrundbelastung des Bodens nicht mit 0 gerechnet werden. Darum wurde, in Anlehnung an Antweiler und Taylor (2008), mit der Hälfte der Bestimmungsgrenze, entsprechend 0,5 µg/kg, bei Werten unter der Bestimmungsgrenze gerechnet.

4.7.2.3.2 Ergebnisse und Diskussion Pflanzenanalysen

Allgemeines

Zuerst wurden zwei Wiederholungen analysiert. Zu einem späteren Zeitpunkt wurde je eine dritte Wiederholung von Stroh und Korn analysiert. Die Werte der dritten Analysen sind fast immer geringer als die ersten zwei Wiederholungen, mitunter kommt es zu einer Halbierung. Die Proben wurden unter klimatisierter Umgebung, trocken und in verschlossenen aseptischen PP-Gefäßen mit LDPE-Schraubverschluss gelagert. Da eine tatsächliche Variabilität zwischen den Wiederholungen nicht ausgeschlossen ist, wurde mit allen drei Wiederholungen gerechnet.

Oberirdische Pflanzenteile

In Abbildung 29 und Abbildung 30 sind die PFAS-Gehalte in Stroh bzw. Korn bei den drei Böden und fünf Dotierungen dargestellt. Generell ist der Transfer aller PFAS aus dem Forchheimer Boden (sL) am größten und die Gehalte in den oberirdischen Pflanzenteilen hier am höchsten. Die Pflanzen nehmen die PFAS in dem sandigen Boden am besten auf. Dies zeigt, dass die Aufnahme der PFAS in die Pflanzen bei gleicher Dotierung der Böden, gleichen Standortbedingungen und gleicher Wasserzufuhr abhängig von den Bodeneigenschaften ist. Dies ist vermutlich insbesondere auf den großen Unterschied im Tongehalt der Böden und damit die

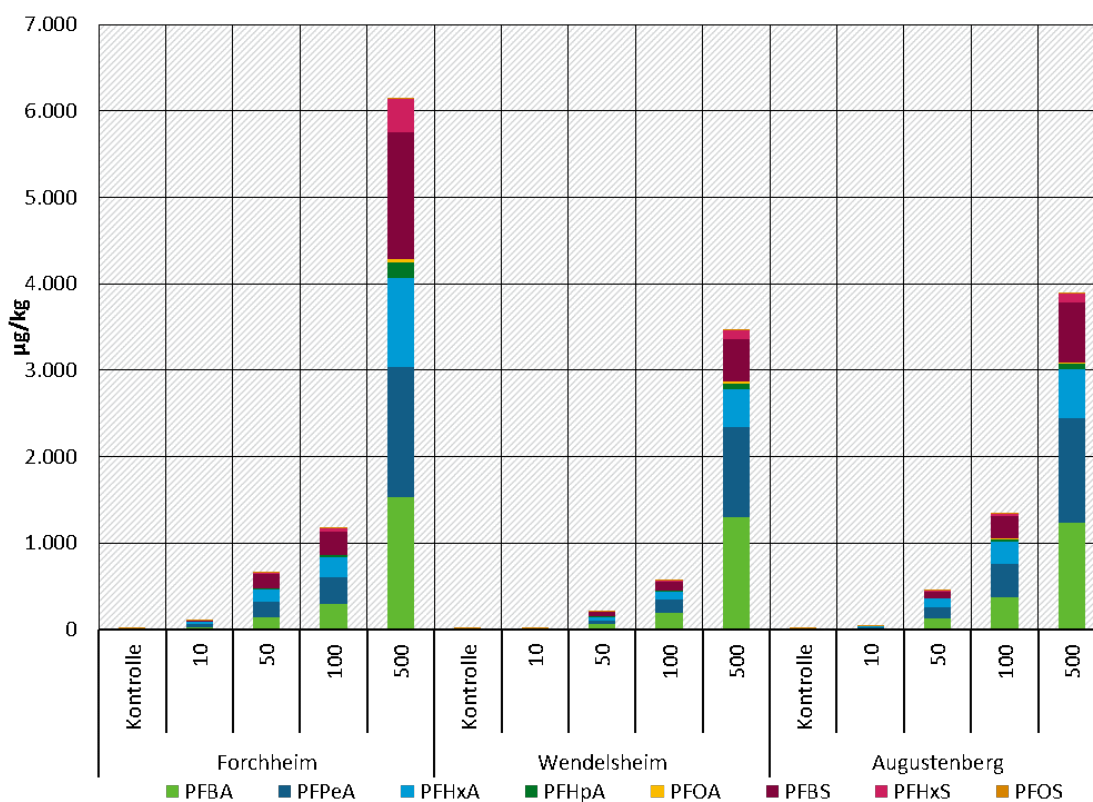
Sorptionskapazitäten zurückzuführen, was sich entsprechend auf die Mobilität der PFAS im Boden und die Pflanzenaufnahme der PFAS auswirkt.

Bei allen drei Böden sind die Konzentrationen der PFAS im Stroh deutlich höher als in den Körnern. Dies stimmt mit Ergebnissen aus anderen Studien, z.B. Felizeter et al. (2021) überein. Im Korn wurden hauptsächlich kurzkettenige PFAS wie PFBA und PFPeA detektiert. Kurzkettenige PFAS haben eine höhere Mobilität als langkettige PFAS (Felizeter et al. 2021). Im Vergleich zum Stroh und den Wurzeln sind, bis auf PFBA und PFPeA, die PFAS-Gehalte im Korn am geringsten.

Abbildung 29: Mittelwerte der PFAS-Gehalte im Weizenstroh kultiviert auf drei unterschiedlichen Böden (n = 3).

Stroh

Mittelwerte der PFAS-Gehalte im Weizenstroh kultiviert auf drei unterschiedlichen Böden (n = 3)



Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Die gemischten linearen Modelle zeigten signifikante Effekte der Bodenherkunft für PFBA ($p = 0,0033$), PFPeA ($p = 0,0013$), PFHxA ($p = 0,0086$) und PFBS ($p = 0,016$), wobei die Weizenkörner des Forchheimer Bodens signifikant höhere Werte aufwiesen als die des Wendelsheimer Bodens (Tabelle 15). Bei PFHxA sind die Gehalte im Korn im Forchheimer Boden signifikant höher als bei den anderen untersuchten Böden, wohingegen der Wendelsheimer Boden die signifikant niedrigsten PFBS-Gehalte zeigte. Die Weizenkörner des Forchheimer und des Wendelsheimer Bodens unterschieden sich zusätzlich signifikant in ihren PFPeA- und PFBA-Gehalten. Bei den restlichen PFAS zeigten sich im Korn keine signifikanten Unterschiede zwischen den Böden. Die Gehalte der langkettigen PFAS PFOA, PFOS und PFHxS sind im Korn unter der Bestimmungsgrenze. Die hier dargestellten Ergebnisse ähneln denen in den Untersuchungen

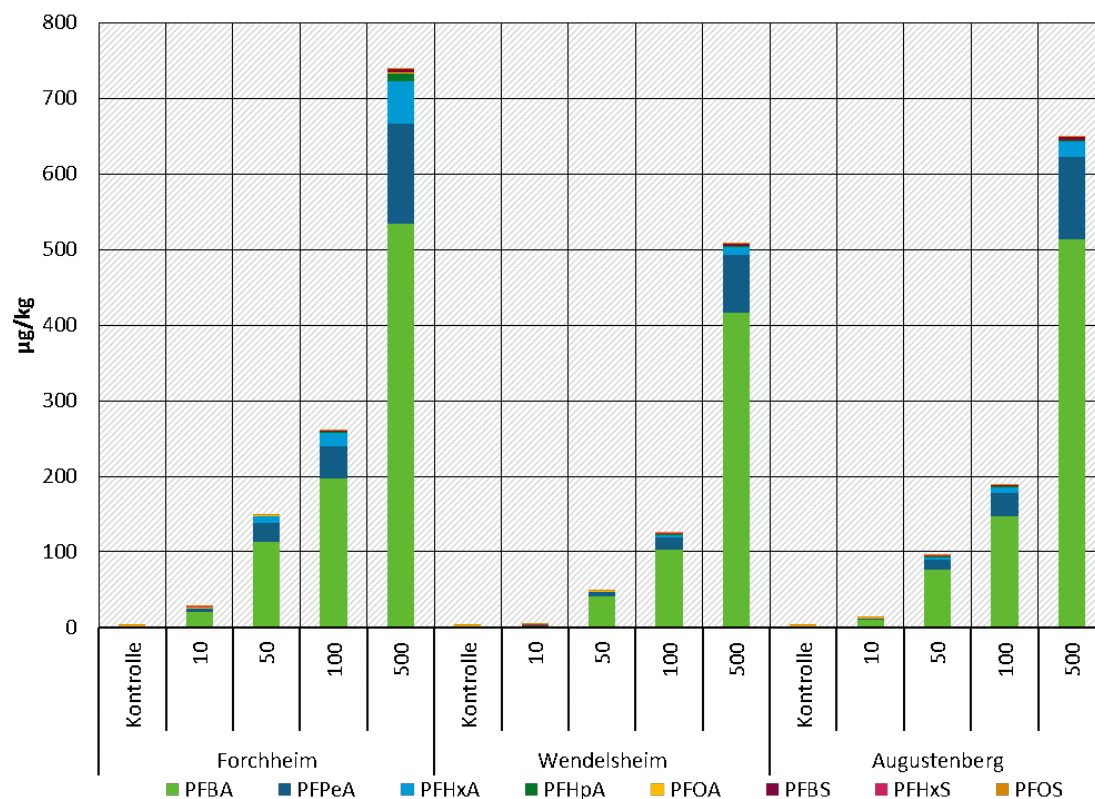
von Liu et al. (2019), wobei der Hauptanteil der aufgenommenen PFAS im Weizenkorn PFBA und die zweithäufigste Verbindung PFPeA war.

Über alle Böden waren im Stroh PFBA, PFPeA, PFHxA und PFBS die dominierenden PFAA. Die Gehalte von PFBA, PFHxA und PFOA unterscheiden sich signifikant zwischen den Böden Wendelsheim und Forchheim. Bei PFHpA, PFBS, PFOS und PFHxS sind die Gehalte des Forchheimer Bodens signifikant höher als bei den anderen Böden. Bei den PFSA ist der Gehalt im Stroh auf dem Forchheimer Boden immer signifikant am höchsten. Die PFAA PFBA, PFPeA und PFHxA wurden in geringen Mengen auch in der Kontrolle gefunden.

Abbildung 30: Mittelwerte der PFAS-Gehalte im Weizenkorn kultiviert auf drei unterschiedlichen Böden (n = 3).

Korn

Mittelwerte der PFAS-Gehalte im Weizenkorn kultiviert auf drei unterschiedlichen Böden (n = 3)



Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

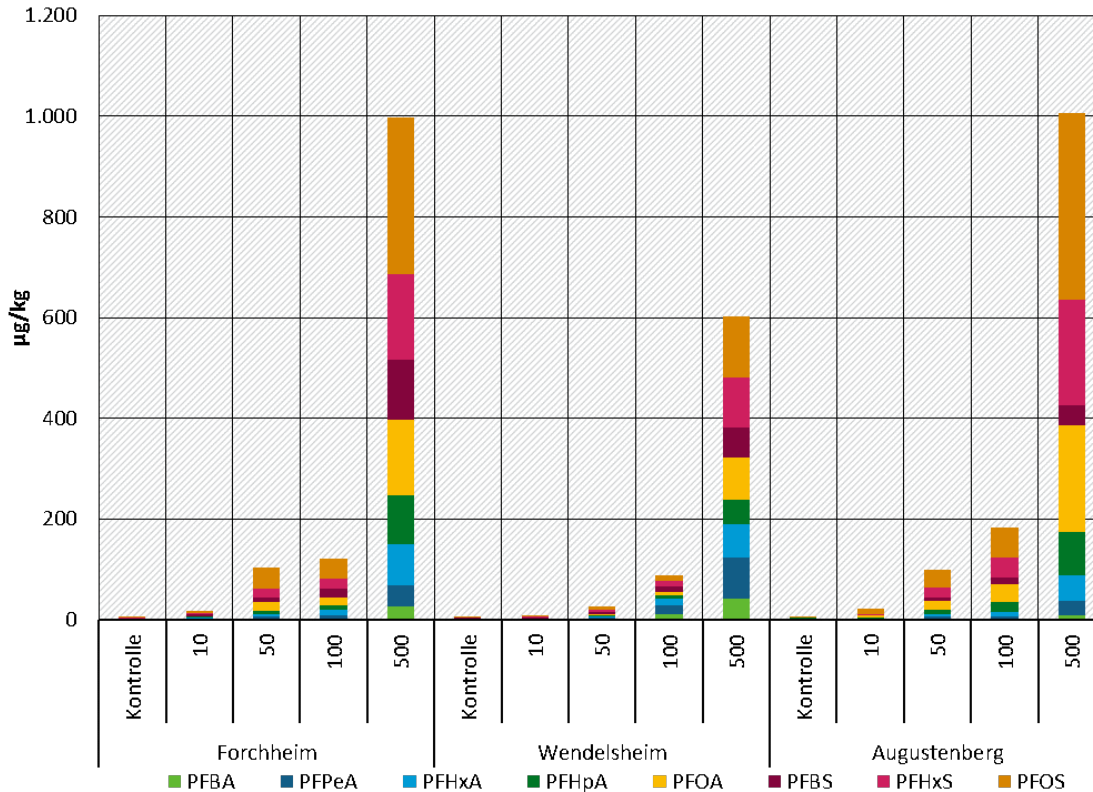
Wurzeln

In den Wurzeln wurden alle acht dotierten PFAA gefunden, wobei die PFOS-Gehalte am höchsten und die PFBA-Gehalte am niedrigsten waren (Abbildung 31). Bei der Wurzel sind die PFAS-Gehalte generell in den Varianten mit Augustenberger Boden am höchsten, gefolgt vom Forchheimer Boden. Die insgesamt geringsten PFAS-Gehalte finden sich in den Wurzeln beim Wendelsheimer Boden. Hier bilden der PFBA-Gehalt sowie der PFPeA-Gehalt in den hohen Dotierungen (100 und 500 µg/kg) die Ausnahme und sind höher als in den beiden anderen Böden. Diese Unterschiede sind jedoch nicht signifikant. Generell sind die Gehalte der langkettigen PFAS in den Wurzeln höher als die der kurzkettigen PFAS.

Abbildung 31: Mittelwerte der PFAS-Gehalte in der Weizenwurzel kultiviert auf drei unterschiedlichen Böden (n = 3).

Wurzel

Mittelwerte der PFAS-Gehalte in der Weizenwurzel kultiviert auf drei unterschiedlichen Böden (n = 3).



Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Ähnliche Ergebnisse gab es nur in Hydrokulturstudien (Felizeter et al. 2014; Zhao et al. 2018a), wo keine Interaktion mit Bodenpartikeln stattfinden kann und selektives Verhalten von PFAA erst bei der Adsorption an die Wurzeloberfläche eintritt, oder unter anderweitig wassergesättigten Bedingungen bzw. mit kontaminiertem Wasser statt kontaminiertem Boden, wie einem technischen Feuchtgebiet (Zhang et al. 2020), nicht aber bei Ackerkulturen im Boden. Beim klassischen Anbau lag kein erkennbarer Trend bei der Akkumulation in Pflanzenwurzeln vor (Navarro et al. 2017; Blaine et al. 2014b; Wen et al. 2014) oder es wurde eine umgekehrte Abhängigkeit zur Kettenlänge analog zu den überirdischen Pflanzenteilen festgestellt (Gredelj et al. 2020b; Bizkarguenaga et al. 2016b; Blaine et al. 2014b; Zhao et al. 2014b). Die Tatsache, dass der Trend im vorliegenden Fall eher dem typischen Trend im Boden ähnelt, wirft die Frage auf, ob die Wurzelproben vor der Analyse ausreichend von anhaftenden Bodenpartikeln befreit werden konnten. Diese Problematik wurde auch bereits in der wissenschaftlichen Literatur diskutiert (Gredelj et al. 2020b). Allerdings könnte das Ergebnis auch damit erklärbar sein, dass unterschiedliche Wurzelstrukturen verschiedener Pflanzenspezies die Interaktion mit einzelnen PFAS beeinflussen können und sich somit die Akkumulation bei verschiedenen Pflanzen unterscheidet. Die Tatsache, dass die Konzentrationen der PFAS in allen anderen Wurzelproben aus diesem Vorhaben dem gleichen Kettenlängentrend folgen, unterstützt allerdings in diesem Fall eher die erste Hypothese. Im Wendelsheimer Boden ist der PFBA-Gehalt im Boden am Ende der Vegetationszeit von allen Bodenarten am höchsten. Hier waren auch die PFBA-Gehalte in der

Wurzel hoch. Ein Zusammenhang zwischen der Anhaftung bzw. Einlagerung von PFAS-belasteten Bodenpartikeln an oder in die äußere Zellschicht der Wurzeln insbesondere bei Böden mit hohem Anteil an feinen Tonpartikeln ist daher möglich. Die Ergebnisse zeigen, dass die Wurzeln im Gegensatz zu den oberirdischen Pflanzenteilen, in allen Bodenherkünften, und vor allem im Wendelsheimer Boden, ähnliche PFAS-Konzentrationen wie die Böden aufweisen.

In den Wurzeln der Kontrollen des Augustenberger Bodens fanden sich geringe Gehalte an PFPeA und PFOS. In den Wurzeln der Kontrollen des Wendelsheimer Bodens fanden sich geringe PFHxA-Gehalte. PFOS ist im Überblick von allen Dotierungsstufen nur in der Wurzel zu finden, ebenso wurde PFOA überwiegend in der Wurzel detektiert. Aufgrund der Kettenlänge von PFOS und PFOA (langkettig) sind diese Verbindungen nicht so pflanzenmobil wie kurzkettige PFAS (Felizeter et al. 2021) und verbleiben hauptsächlich in der Wurzel.

Tabelle 15: Ergebnisse der paarweisen multiplen Vergleichstests zwischen Dotierung und Bodenherkunft für die einzelnen PFAS in Korn, Stroh und Wurzel.

Pflanzenteil	PFAS-Verbindung	Unabhängige Variablen	
		Dotierung	Bodenherkunft
Korn	PFBA	***	**
	PFPeA	***	**
	PFHxA	***	***
	PFHpA	***	*
	PFOA	*	n.s.
	PFBS	***	**
	PFHxS	N.A.	N.A.
	PFOS	N.A.	N.A.
Stroh	PFBA	***	*
	PFPeA	***	n.s.
	PFHxA	***	*
	PFHpA	***	**
	PFOA	***	**
	PFBS	***	**
	PFHxS	***	**
	PFOS	***	**
Wurzel	PFBA	***	n.s.
	PFPeA	***	n.s.
	PFHxA	***	+
	PFHpA	***	n.s.
	PFOA	***	+
	PFBS	***	n.s.
	PFHxS	***	+
	PFOS	***	n.s.

*** = $p < 0,001$, ** = $0,001 < p < 0,01$, * = $0,01 < p < 0,05$, + = $0,05 < p < 0,1$,

n.s. = nicht signifikant.

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Transferfaktor

In der Literatur werden PFAS-Gehalte von Böden zu verschiedenen Versuchszeitpunkten für die Berechnung von Transferfaktoren für den PFAS-Transfer vom Boden in die Pflanzen verwendet. So nutzen beispielsweise Krippner et al. (2015) und Zhao et al. (2014b) PFAS-Bodengehalte von

der Dotierung, Wen et al. (2014) die Gehalte zu Versuchsende oder Lasee et al. (2019) die Mittelwerte der PFAS-Gehalte von Versuchsbeginn und Versuchsende.

Um zu sehen, wie sich diese ungleiche Vorgehensweise bei der Berechnung von Transferfaktoren auswirkt, wurden für den Steigerungsversuch Transferfaktoren mit drei verschiedenen Bodenwerten berechnet.

- Boden Dotierung (= TF_{Dot} , theoretische PFAS-Konzentration, die sich aus der dotierten Stoffmenge und dem eingesetzten Boden ergibt (Tabelle 16))
- Boden Start (= TF_{Start} , PFAS-Konzentration, die vor der Aussaat gemessen wurde (Tabelle 17))
- Boden Mittelwert (= TF_{MW} , ein Mittelwert aus den PFAS-Konzentrationen, die vor der Aussaat und nach der Ernte gemessen wurden (Tabelle 18))

Die Berechnungen ergaben, dass sich diese Transferfaktoren mitunter stark voneinander unterscheiden. Vor allem die Transferfaktoren bei PFBA und PFPeA haben sehr unterschiedliche Werte je nach einbezogenem Bodenwert. Die Transferfaktoren, die mit der Dotierung berechnet werden, unterscheiden sich deutlich von den beiden mit den gemessenen Werten.

Tabelle 16: Transferfaktor für Korn Bodenwert: Dotierung (TF_{Dot}).

Variante	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFBS
A0	NA	NA	NA	NA	NA
A10	10,33	NA	NA	NA	NA
A50	15,20	2,80	0,60	NA	NA
A100	14,67	3,07	0,83	NA	NA
A500	10,27	2,17	0,41	0,03	0,09
F0	NA	NA	NA	NA	NA
F10	16,53	2,93	NA	NA	NA
F50	18,13	3,95	1,44	NA	NA
F100	15,73	3,47	1,41	NA	0,11
F500	8,53	2,13	0,91	0,15	0,07
W0	NA	NA	NA	NA	NA
W10	1,00	NA	NA	NA	NA
W50	8,13	1,13	NA	NA	NA
W100	10,33	1,60	0,30	NA	NA
W500	8,33	1,51	0,23	NA	0,04

A = Augustenberg, F = Forchheim, W = Wendelsheim, 0–500 = Variante. NA = nicht anwendbar. Für PFOA, PFHxS und PFOS alle Werte = NA. Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Tabelle 17: Transferfaktor für Korn Bodenwert: Start (= TF_{Start}).

Variante	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFBS
A0	NA	NA	NA	NA	NA
A10	4,70	NA	NA	NA	NA
A50	9,82	2,09	0,43	NA	NA
A100	8,54	2,11	0,62	NA	NA
A500	5,30	1,27	0,24	0,02	0,06
F0	NA	NA	NA	NA	NA
F10	5,94	1,35	NA	NA	NA
F50	6,57	1,57	0,65	NA	NA
F100	6,63	1,68	0,76	NA	0,06
F500	2,96	0,78	0,38	0,10	0,03
W0	NA	NA	NA	NA	NA
W10	0,42	NA	NA	NA	NA
W50	4,26	0,65	NA	NA	NA
W100	5,44	0,93	0,16	NA	NA
W500	4,56	0,82	0,12	NA	0,02

A = Augustenberg, F = Forchheim, W = Wendelsheim, 0–500 = Variante. NA = nicht anwendbar. Für PFOA, PFHxS und PFOS alle Werte = NA. Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Tabelle 18: Transferfaktor für Korn Bodenwert: Mittelwert (= TF_{MW}).

Variante	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFBS
A0	NA	NA	NA	NA	NA
A10	7,65	NA	NA	NA	NA
A50	16,80	2,89	0,39	NA	NA
A100	15,28	3,12	0,59	NA	NA
A500	10,17	2,03	0,29	0,03	0,06
F0	NA	NA	NA	NA	NA
F10	10,39	2,28	NA	NA	NA
F50	12,77	3,05	1,13	NA	NA
F100	13,03	3,30	1,22	NA	0,09
F500	NA	1,54	0,66	0,11	0,05
W0	NA	NA	NA	NA	NA
W10	0,53	NA	NA	NA	NA

Variante	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFBS
W50	4,79	0,67	NA	NA	NA
W100	7,84	1,11	0,16	NA	NA
W500	7,90	1,13	0,12	NA	0,02

A = Augustenberg, F = Forchheim, W = Wendelsheim, 0–500 = Variante. NA = nicht anwendbar. Für PFOA, PFHxS und PFOS alle Werte = NA. Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Aus den Ergebnissen der Transferfaktorberechnungen geht hervor, dass schon die Wahl des verwendeten Bodenwertes zu erheblichen Unterschieden zwischen den Transferfaktoren führt. Da in der Praxis Transferfaktoren benutzt werden, um von einer detektierten PFAS-Belastung der Böden auf die später zu erwartende PFAS-Konzentration in den geernteten Pflanzen zu schließen, wäre es für Gefäßversuche naheliegend, den Ausgangsgehalt im Boden zur Berechnung von Transferfaktoren zu nutzen. Hinzu kommt, dass bei der Verwendung von PFAS-Bodengehalten im späteren Verlauf der Vegetationsperiode ein zum Teil nicht unerheblicher Anteil der PFAS bereits aus dem Boden in die Pflanzen übergegangen ist, ergo die Transferfaktoren verzerrt würden.

In diesem Versuch lagen die TF_{Start} für PFAS-Korngehalte oberhalb der Bestimmungsgrenze für alle Böden grundsätzlich unterhalb der TF_{Dot} und machte teilweise weniger als die Hälfte der TF_{Dot} aus. Zugleich waren die TF_{MW} i.d.R. höher als die TF_{Start} . Dadurch ergibt sich für die Verwendung von Transferfaktoren in der Praxis ein weiteres Problem. Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass ein nicht unerheblicher Teil der dotierten PFAS zunächst stark an Bodenbestandteile adsorbiert und nicht extrahierbar ist, im Verlauf der Versuche aber verschiedentlich wieder freigesetzt und messbar werden kann. Damit kann von einer punktuellen Messung der PFAS-Gehalte im Boden nicht zwingend auf den tatsächlich im Laufe der Zeit pflanzenverfügbaren und transferierbaren PFAS-Anteil geschlossen werden. Es ist zu vermuten, dass der Einfluss der Wurzelexsudate auf die Freisetzung von adsorbierten PFAS im Boden nicht unerheblich ist. Dem sollte in zukünftigen Versuchen nachgegangen werden.

Die Transferfaktoren für Korn zeigen weiterhin, dass der Transfer bodenartabhängig zu sein scheint: für tonigen Lehm waren die Transferfaktoren für Korn über alle Verbindungen, Berechnungsgrundlagen und Dotierungsstufen hinweg i.d.R. am niedrigsten. Dies bestätigt die Ergebnisse aus den anderen in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen. Die Daten zeigen zusätzlich, dass die Transferfaktoren mit zunehmender PFAS-Dotierung tendenziell sinken: die Transferfaktoren für die meisten Verbindungen erreichten um 100 µg/kg Dotierung ein Plateau und nahmen z.T. bei 500 µg/kg sogar ab. Für die Transferfaktoren des Strohs (Tabelle 35 in Anhang B) ergibt sich ein ähnliches Bild wie für die Transferfaktoren für Korn, allerdings weniger deutlich. Im Gegensatz dazu ist TF_{Dot} für Wurzeln (Tabelle 35 in Anhang B) grundsätzlich niedriger als TF_{Start} oder TF_{MW} und nur für die PFSA sowie die langkettigen PFCA im Wendelsheimer Boden am geringsten. Diese Ergebnisse bestätigen bereits publizierte Transferfaktorstudien, die auf eine Abhängigkeit der Transferfaktoren von dem betrachteten Pflanzenkompartiment hinweisen.

Wie schon beim PFAS-Mix-Versuch (Kapitel 4.7.2.1), zeigten sich im Steigerungsversuch deutliche Unterschiede in der Höhe der Transferfaktoren zwischen den einzelnen Pflanzenkompartimenten. Die Transferfaktoren für Körner waren generell niedriger als die für Stroh, unabhängig von der PFAS-Kettenlänge. Bei den Wurzeln zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit von der Kettenlänge – mit zunehmender PFAA-Kettenlänge erhöhten sich die

Transferfaktoren, bis sie im Fall von PFOA und PFOS die Transferfaktoren im Stroh deutlich überschritten.

Gesamtentzug

Neben den PFAS-Konzentrationen in den verschiedenen Pflanzenteilen wurden unter Einbeziehung der Gewichte der oberirdischen Pflanzenteile auch die Gesamtentzüge in g pro Gefäß berechnet (siehe Tabelle 19 bis Tabelle 21). Die Gesamtentzüge wurden für Stroh, Korn und die gesamte oberirdische Pflanzenmasse berechnet. Bei letzterer konnten nicht immer drei Wiederholungen berechnet werden, da in wenigen Fällen keine Kornprobe mit passender Strohprobe aus demselben Gefäß vorlag. Die Mittelwerte bilden sich daher aus mindestens zwei Wiederholungen.

Tabelle 19: Gesamtentzug PFAS in g/Gefäß für Stroh in fünf Dotierstufen (0–500) und drei Böden.

Boden	Variante	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFBS	PFHxS	PFOS
Forchheim	Kontrolle	0,50	0,38	0,43	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
	10	4,28	4,34	3,13	0,28	0,07	2,82	0,38	0,07
	50	21,70	25,6	20,9	2,17	0,35	24,2	2,66	0,07
	100	46,9	47,3	35,4	4,63	0,73	42,6	6,14	0,23
	500	233	225	155	27,7	5,73	222	57,8	1,64
Wendelsheim	Kontrolle	0,11	0,25	0,41	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
	10	0,51	0,42	0,56	0,07	0,07	0,35	0,07	0,07
	50	8,59	7,11	5,56	0,54	0,07	7,66	1,03	0,07
	100	25,1	19,9	11,5	1,27	0,26	11,8	1,83	0,06
	500	180	147	62,1	8,65	3,08	67,8	14,6	0,56
Augustenberg	Kontrolle	0,32	0,36	0,50	0,07	0,07	0,13	0,07	0,07
	10	2,25	1,58	1,14	0,07	0,07	1,24	0,10	0,07
	50	18,1	18,7	12,8	0,98	0,07	11,2	1,02	0,07
	100	51,5	54,2	37,3	3,89	0,51	37,7	4,28	0,12
	500	185	177	84,2	9,72	1,85	103	14,8	0,40

Mittelwerte aus 3 Wiederholungen. Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Tabelle 20: Gesamtentzug PFAS in g/Gefäß für Korn in fünf Dotierstufen und drei Böden.

Boden	Variante	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFBS	PFHxS	PFOS
Forchheim	Kontrolle	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
	10	1,54	0,27	0,06	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
	50	9,19	2,00	0,73	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
	100	15,7	3,45	1,40	0,07	0,04	0,10	0,04	0,04

TEXTE Erarbeitung von fachlichen Grundlagen für die Ableitung von Bewertungsmaßstäben für weitere bodenrelevante, bisher nicht in der BBodSchV enthaltenen Schadstoffe und Schadstoffgruppen in Böden (Schwerpunkt PFAS) im Wirkungspfad Boden-Pflanze (FLUORTRANSFER)

Boden	Variante	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFBS	PFHxS	PFOS
Wendelsheim	500	42,2	10,5	4,48	0,77	0,05	0,37	0,04	0,04
	Kontrolle	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
	10	0,08	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
	50	3,37	0,47	0,07	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
	100	6,68	1,02	0,19	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Augustenberg	500	30,2	5,55	0,83	0,06	0,04	0,14	0,04	0,04
	Kontrolle	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
	10	0,81	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
	50	5,94	1,09	0,23	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
	100	10,6	2,20	0,60	0,04	0,04	0,06	0,04	0,04
	500	38,9	8,29	1,55	0,10	0,04	0,35	0,04	0,04

Mittelwerte aus 3 Wiederholungen. Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Tabelle 21: Gesamtentzug PFAS in g/Gefäß für die gesamten oberirdischen Pflanzenteile in fünf Dotierstufen und drei Bodenherkünften.

Boden	Variante	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFBS	PFHxS	PFOS
Forchheim	Kontrolle	0,90	0,71	0,79	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
	10	11	7,48	5,02	0,54	0,21	4,47	0,69	0,21
	50	40,2*	27,2*	20*	2,02*	0,39*	22,6*	2,49*	0,15*
	100	83,8*	66,3*	48,8*	6,26*	1,04*	49,5*	7,97*	0,40*
	500	316*	230*	152*	26,1*	5,52*	222*	57,6*	1,70*
Wendelsheim	Kontrolle	0,29	0,51	0,76	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22
	10	1,03	0,77	0,99	0,22	0,22	0,67	0,22	0,22
	50	22,8	12,5	8,89	0,95	0,23	12,1	1,72	0,23
	100	57,8	33	17,9	2,01	0,48	17,9	2,85	0,19
	500	219*	132*	56*	7,61*	2,88*	62,2*	12,9*	0,56*
Augustenberg	Kontrolle	0,60	0,67	0,89	0,21	0,21	0,31	0,21	0,21
	10	5,75	2,54	1,83	0,22	0,22	1,98	0,27	0,22
	50	44,8	32,2	20,6	1,64	0,22	17,6	1,71	0,22
	100	109*	86,7*	56,9*	5,68*	0,83*	61,6*	6,98*	0,29*
	500	396	294	132	15,0	2,90	157	22,5	0,71

Mittelwerte aus zwei (*) bis drei Wiederholungen. Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Kettenlänge

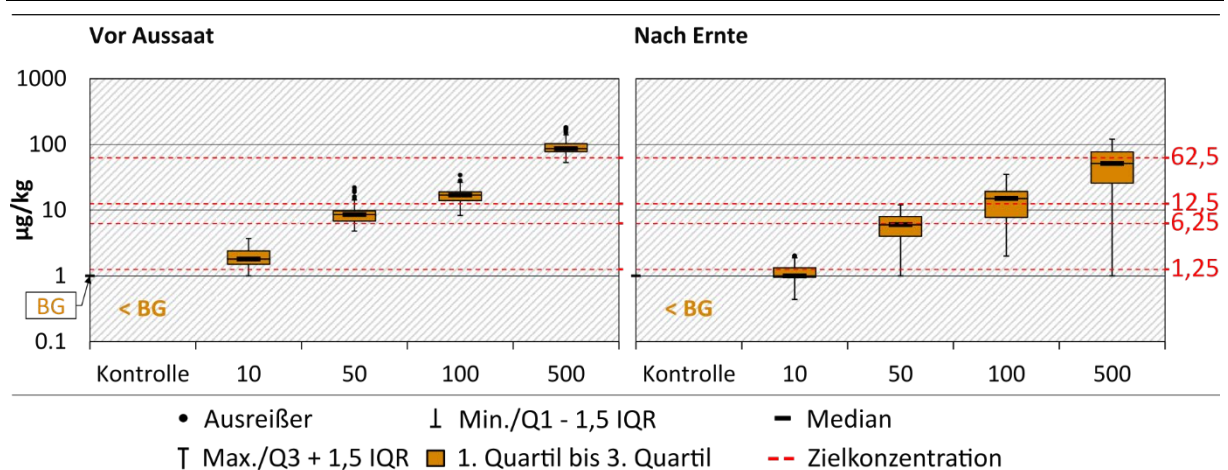
In der Wurzel wurden vorwiegend langkettige PFAS gefunden, während diese im Korn unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen. Im Stroh sowie im Boden zu Versuchsbeginn kamen die langkettigen PFAS verglichen mit den kurzkettigen nur in geringem Maße vor. Langkettige PFAS sind sowohl im Boden als auch in Pflanzen weniger mobil (Felizeter et al. 2021).

Auch Felizeter et al. (2012) haben in ihrer Studie herausgefunden, dass sich langkettige PFAS in der Wurzel, sowie in Stroh bzw. Stängel schneller akkumulieren. Sie postulieren, dass der Transport der langkettigen PFAS in die oberirdische Pflanze vom Casparischen Streifen gehemmt wird und diese somit größtenteils in den Wurzeln verbleiben, während kurzkettige Verbindungen eine höhere Neigung zur Translokation in Pflanzentriebe aufweisen (Schilling Costello und Lee 2020).

4.7.2.3.3 Ergebnisse und Diskussion Bodenanalysen

Abbildung 32 zeigt die Entwicklung der PFAS-Gehalte von Versuchsbeginn zu Versuchsende gemittelt über alle PFAS und Böden und im Vergleich zur Dotierung. Erkennbar ist, dass die PFAS-Gehalte vor der Aussaat oberhalb der Dotierung lagen. Nach der Ernte zeigt sich im Mittel, mit Ausnahme der Dotierungsvariante 100 µg/kg, eine Verringerung der messbaren PFAS-Gehalte im Boden verglichen mit der Dotierung und den mittleren Gehalten zu Versuchsbeginn.

Abbildung 32: Gemessene Bodenkonzentrationen im Steigerungsversuch gemittelt über alle PFAS und Böden im Vergleich zu angestrebten Zielkonzentrationen (rot).



< BG = alle Messwerte lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze; Werte unterhalb der BG in anderen Gruppen wurden durch Regression on Order Statistics (ROS) nach Helsel (2012) und dem Package NADA (Lee 2020) für R approximiert.

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Bei Betrachtung der PFAS-Gehalte der drei unterschiedlichen Böden ergibt sich ein differenziertes Bild. Im Forchheimer Boden ist die Summe aller PFAS zu Beginn am höchsten (1304 µg/kg). Nach der Ernte wurden hier nur noch circa die Hälfte (550 µg/kg) der PFAS vom Versuchsbeginn gefunden. Der Wendelsheimer Boden hatte nach der Ernte nur eine etwas geringere PFAS-Gesamtsumme als zu Beginn (883 µg/kg zu 728 µg/kg). Im Augustenberger Boden (Start 837 µg/kg) wurden zum Ende am wenigsten PFAS in der Gesamtsumme analysiert (516 µg/kg). Generell sind zum Ende auch mehr langkettige PFAS im Boden und nur gering weniger als zu Beginn. Die Abnahme der PFAS-Gesamtsumme im Versuchsverlauf war damit im sandigen Lehm am höchsten, gefolgt vom schluffigen Lehm des Augustenberger Bodens und mit der geringsten Reduktion im tonigen Lehm aus Wendelsheim. Es ist zu vermuten, dass es zunächst zu einer starken Adsorption der PFAS an die Ton- und/oder C_{org}-partikel im Boden

kaum und diese daher zu Versuchsbeginn nicht extrahierbar und damit messbar waren. Welche Prozesse für die Desorption im Versuchsverlauf und damit zu einer verbesserten Extrahierbarkeit und höheren Messgehalten verantwortlich sind, kann zum jetzigen Zeitpunkt auf Grundlage der Versuchsanstellung nicht beantwortet werden. Eine Erklärung für die gesteigerte Messbarkeit im Versuchsverlauf ist der Einfluss von Wurzelexsudaten auf die Verfügbarkeit von PFAS im Boden, die zur Desorption der PFAS von den Bodenpartikeln beitragen könnten. In zukünftigen Versuchen wird dieser Frage nachgegangen.

Im Gegensatz zur Entwicklung der PFAS-Summen im Versuchsverlauf, ergibt sich für einige der Einzelverbindungen ein gegenläufiges Bild. Von PFOA und PFHxS wurden bei allen Bodenarten bei Versuchsende höhere Gehalte als zu Versuchsbeginn analysiert. Anzumerken ist, dass PFBA in der Kontrolle im Wendelsheimer Boden von zu Versuchsbeginn unterhalb der Bestimmungsgrenze auf 2 µg/kg gestiegen ist. Es scheint, dass sich manche PFAS erst nach einer gewissen Zeit nach der Dotierung im Boden analysieren lassen. Im Augustenberger Boden (schluffiger Lehm) wurden am häufigsten mehr einzelne PFAS nach der Ernte des Weizens im Boden gefunden. Im Gegensatz dazu wurden im sandigen Lehm aus Forchheim nur in seltenen Fällen höhere PFAS-Gehalte zu Versuchsende als zu Versuchsbeginn gemessen.

Konzentration von PFAS im Boden im Versuchsverlauf

Zur Gegenüberstellung der PFAS-Konzentrationen im Boden zu Versuchsbeginn und Versuchsende, wurde der PFAS-Gehalt des Bodens zu Versuchsbeginn auf 100 % gesetzt und mit den PFAS-Gehalten des Bodens zu Versuchsende verglichen. Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze wurden, wie bereits oben beschrieben, mit 0,5 µg/kg ersetzt. In den Kontrollen waren die Werte bis auf den PFBA-Gehalt im Wendelsheimer Boden immer unter der Bestimmungsgrenze. Hier wurden die Werte aus der Berechnung herausgelassen.

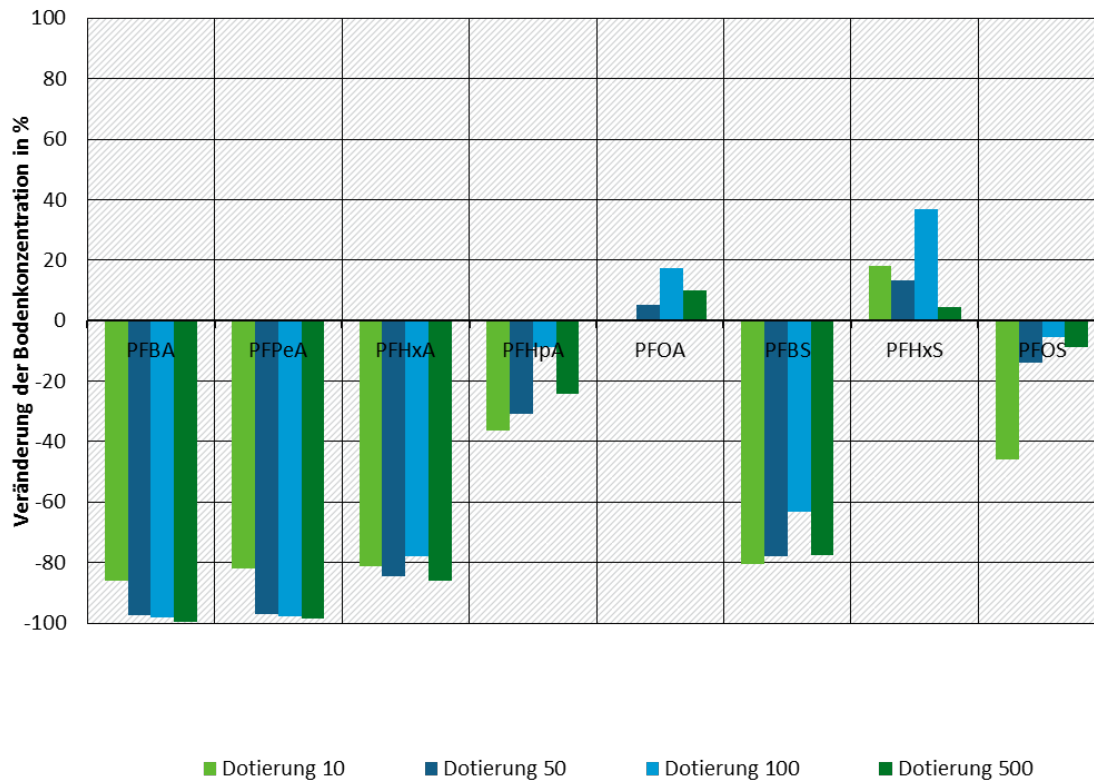
Generell nahmen die Konzentrationen der langkettigen PFAS (PFOA und PFHxS) in allen Böden kaum ab oder nehmen sogar zu, während die kurzkettigen Verbindungen PFBA und PFPeA über alle drei Bodenarten und Dotierungen hinweg wesentlich geringere Konzentrationen zu Versuchsende aufwiesen. Im Forchheimer Boden erreichte der Konzentrationsabfall sogar nahezu 100 % (Abbildung 33). Bei 100 µg/kg PFAS-Dotierung ist der Konzentrationsabfall bei den meisten PFAS am geringsten bzw. gibt es sogar einen Anstieg der PFAS-Konzentration.

Im Forchheimer Boden (sL) nahm die Konzentration aller PFAS bis auf PFOA und PFHxS ab. Die prozentuale Verringerung zu Versuchsende von PFOS und PFHpA wird mit zunehmender Dotierungsmenge bis 100 µg/kg geringer.

Abbildung 33: Prozentuale Veränderung der Bodenkonzentrationen von acht PFAA im Forchheimer Boden (n = 2).

Forchheimer Boden

Veränderung der Bodenkonzentrationen von acht PFAA im Forchheimer Boden (n = 2)



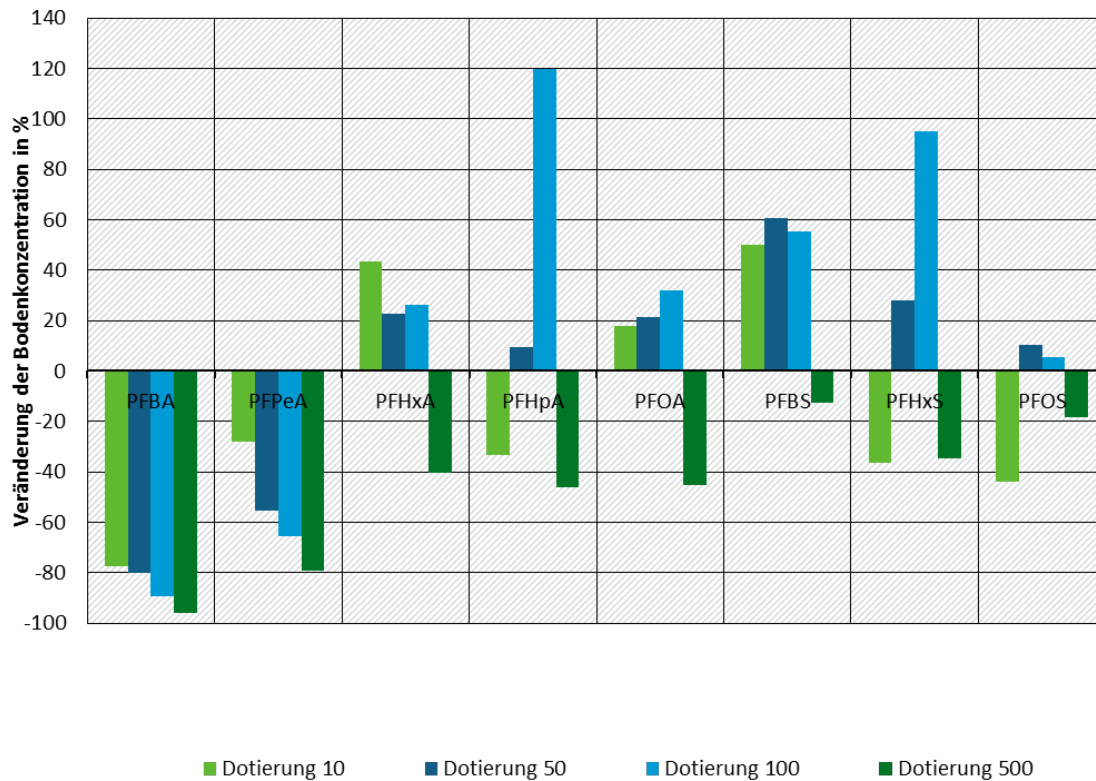
Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Im Augustenberger Boden (uL) kommt es bei PFOA, PFHxA und PFBS in den Dotierungen bis einschließlich 100 µg/kg zu einer Konzentrationserhöhung über die Zeit (Abbildung 34). Während bei der höchsten Dotierung wiederum eine Konzentrationsverringerung von 20–50 % im Vergleich zum Versuchsbeginn zu erkennen. Bei PFOS, PFHpA und PFHxS gibt es eine Verringerung der Konzentrationen von ca. 50 % bei der Dotierung mit 10 µg/kg im Vergleich zum Versuchsbeginn. Mit der Steigerung der Dotierung bis 100 µg/kg erhöht sich die gemessene PFAS-Konzentration z. B. bei PFHpA stark. PFBA und PFPeA zeigen durchweg eine Verringerung der messbaren Konzentrationen im Versuchsverlauf.

Abbildung 34: Prozentuale Veränderung der Bodenkonzentrationen von acht PFAA im Augustenberger Boden (n = 2).

Augustenberger Boden

Veränderung der Bodenkonzentrationen von acht PFAA im Augustenberger Boden (n = 2)



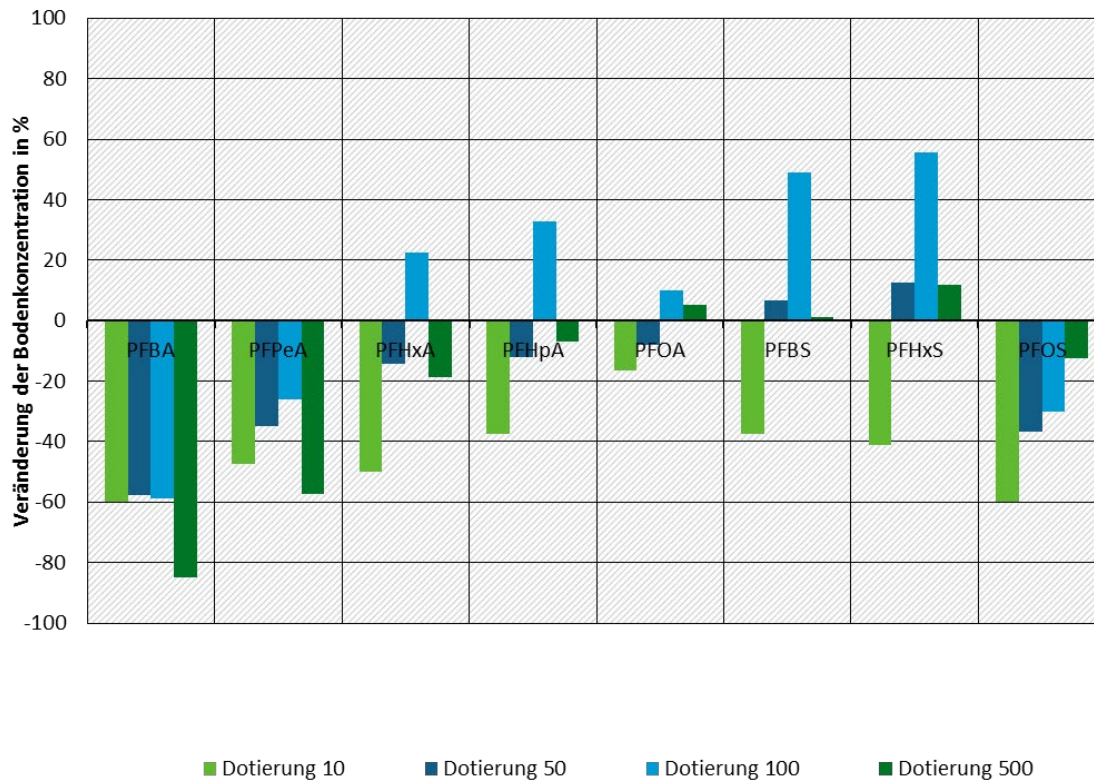
Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Im Wendelsheimer Boden (tL) verringern sich die Konzentrationen von PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFHxS und PFOS bei der Dotierung mit 10 µg/kg um ca. 50 % (Abbildung 35). Mit der Steigerung der Dotierung bis 100 µg/kg verringert sich die Differenz zwischen PFAS-Gehalten zu Versuchsbeginn und Versuchsende jedoch. Teilweise werden sogar bis zu 60 % höhere PFAS-Konzentrationen zu Versuchsende im Vergleich zu Versuchsbeginn gemessen. Nur bei PFBA, PFPeA und PFOS kommt es zu einer Verringerung der messbaren Gehalte zwischen Versuchsbeginn und Versuchsende.

Abbildung 35: Veränderung der Bodenkonzentrationen von acht PFAA im Wendelsheimer Boden (n = 2).

Wendelsheimer Boden

Veränderung der Bodenkonzentrationen von acht PFAA im Wendelsheimer Boden (n = 2)



Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Die Ergebnisse aller drei Böden zeigen, dass eine alleinige Betrachtung der PFAS-Gesamtgehalte für die Erstellung von Bilanzen nicht ausreichend ist und die Einzelsubstanzgehalte zu Versuchsbeginn und Versuchsende mit einbezogen werden müssen. Die gemessenen unterschiedlichen PFAS-Konzentrationen zu Versuchsbeginn und Versuchsende, die z. T. einen Konzentrationsanstieg im Zeitverlauf zeigen und in Teilen bei Versuchsende sogar oberhalb der dotierten PFAS-Konzentrationen lagen, könnten mehrere Ursachen haben. Einerseits kommt trotz sorgfältiger Auftragung und Mischung eine ungleiche Verteilung der Dotierlösung in den Gefäßen in Betracht. Bei der Entnahme von Bodenproben an unterschiedlichen Stellen im Gefäß zu Versuchsbeginn und Versuchsende könnte sich so die entstandene heterogene Verteilung auf die gemessenen Konzentrationen auswirken. Eine weitere Möglichkeit ist die Entstehung von zunächst nicht extrahierbaren Rückständen (NER) nach der Dotierung, was zu einer verringerten Messbarkeit einzelner PFAS im Boden führen könnte. Die Ergebnisse lassen hier auch eine Kettenlängenabhängigkeit vermuten, sowohl in Bezug auf die heterogene Verteilung im Boden als auch die Entstehung von NER angeht, letztere insbesondere in den schluffigen und tonigen Lehmböden. Die Messwerte der kurzkettingen PFCA entsprachen durchweg den Erwartungen eines Konzentrationsabfalls im Versuchsverlauf, während mit zunehmender Kettenlänge überwiegend eine höhere Wiederfindung zu Versuchsende auftrat. Zukünftige Versuche sollten daher bei Dotierungen die Verteilung der PFAS im Boden und die mögliche

Entstehung von NER in ihren Versuchsansätzen mitberücksichtigen, um die Wissenslücken für die genauen Ursachen der hier beobachteten Ergebnisse zu schließen.

4.7.3 Grünlandaufwuchs (Weidelgras)

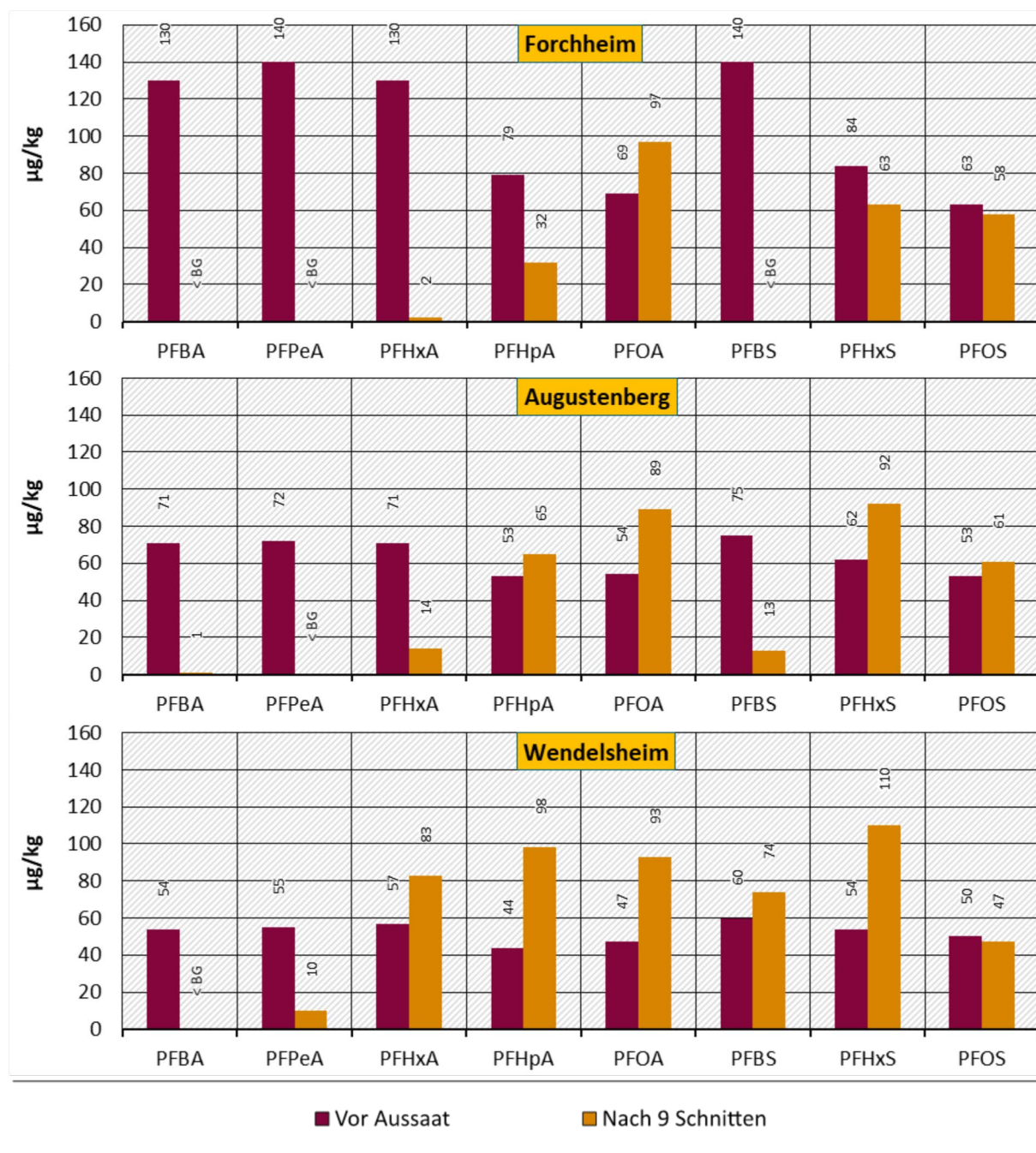
4.7.3.1 PFAS-Mix

4.7.3.1.1 Bodenproben

Die PFAS-Konzentrationen in den eingesetzten Böden zu Beginn des Versuchs entsprechen denen, die schon in Kapitel 4.7.2.1 präsentiert wurden. Abbildung 36 zeigt zusätzlich die gemessenen Bodenkonzentrationen nach neun Schnitten aus dem Jahr 2020. Es ist zu erkennen, dass sich vorwiegend nur bei kurzkettigen PFAA deutliche Verluste abzeichneten. Bei den langkettigen PFAA war die Konzentration zu Versuchsende teilweise sogar höher als die zu Beginn gemessene. Werte oberhalb der Dotiermenge (63 µg/kg) deuten möglicherweise auf eine inhomogene Durchmischung hin.

Insgesamt ähneln die Ergebnisse denen der Zwischenernten bei den Ackerkulturen. Es wäre also durchaus möglich, dass Wurzelexsudate bei aktiver Pflanzentranspiration den extrahierbaren PFAS-Anteil im Boden erhöhen können und dieser Einfluss im transpirationsarmen Reifestadium, welches bei Weidelgras nicht auftritt, bei weniger Pflanzenaktivität zurückgeht. Der Frage nach den niedrigen Konzentrationen der kurzkettigen PFAA konnte bei den Weidelgrasaufwuchsversuchen gezielter nachgegangen werden, da hier konsekutiv Pflanzenkompartimente untersucht wurden. Diese Ergebnisse werden in Verbindung mit untenstehenden Aufwuchskonzentrationen diskutiert.

Abbildung 36: Bodenkonzentrationen bei Weidelgrasaufwuchs (PFAS-Mix).



Vor Aussaat: Mittelwert aus Duplikat; Nach 9 Schnitten: Mischprobe aus 3 Ansätzen.

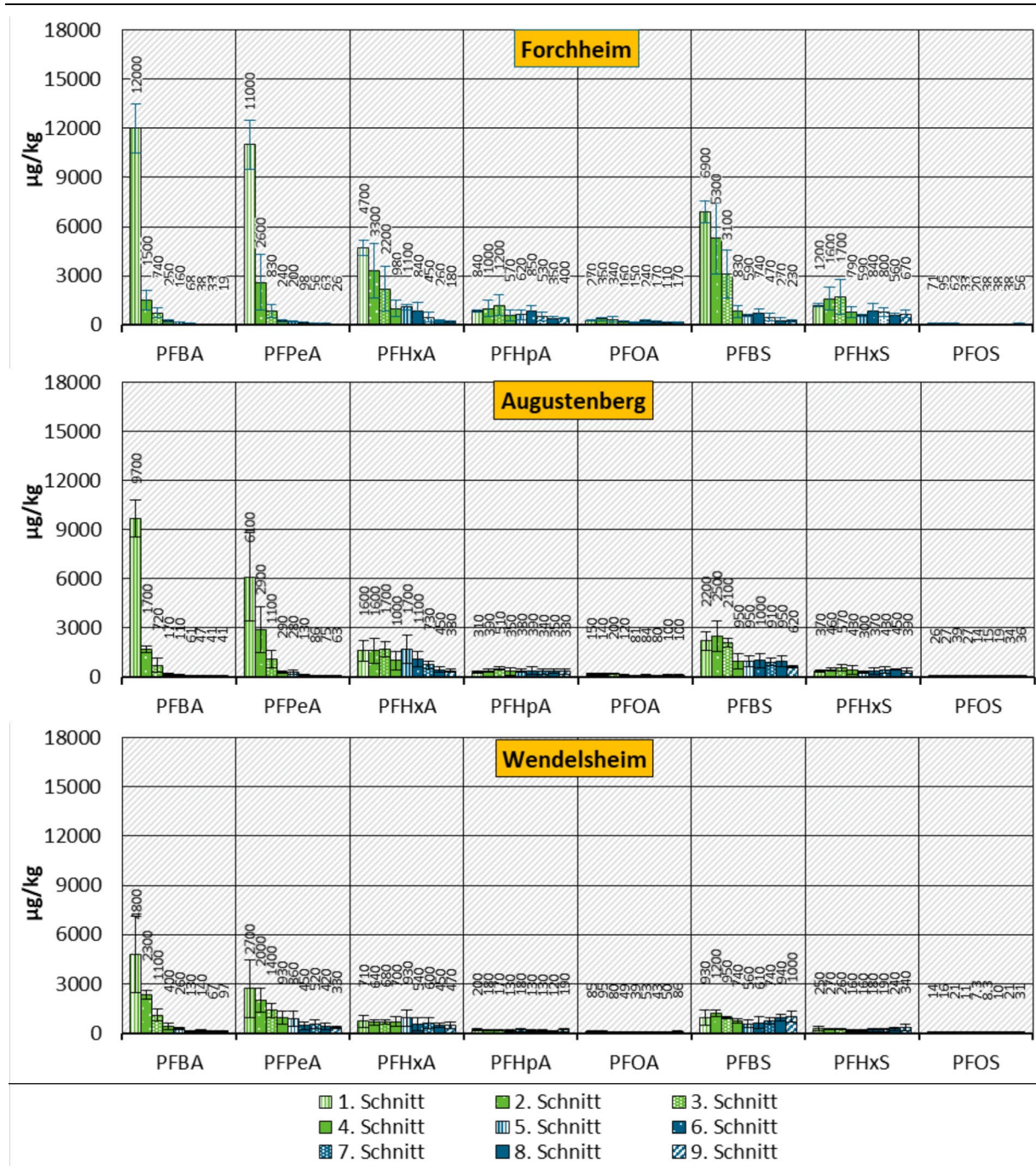
Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

4.7.3.1.2 Akkumulation in Pflanzenproben

Wie schon bei den vegetativen Pflanzenkompartimenten von Sommerweizen und Soja ersichtlich, schien die Verfügbarkeit der PFAS auch für Weidelgras von der Bodenart abhängig zu sein. Im sandigen Lehm aus Forchheim war die Aufnahme etwas höher als im schluffigen Lehm aus Augustenberg, jedoch vergleichbar. Die Aufnahme aus den Ansätzen mit dem tonigen Lehm aus Wendelsheim lag deutlich darunter (Abbildung 37). Auch für die einzelnen Weidelgrasschnitte wird deutlich, dass der Transfer eine starke Abhängigkeit von der PFAS-Kettenlänge aufweist.

Des Weiteren war bei der Variante PFAS-Mix eine scheinbar exponentielle Abnahme der Konzentrationen in den analysierten Weidelgrasschnitten der kurzkettigen PFCA zu erkennen, insbesondere bei PFBA und PFPeA. Dieser Verlauf war für alle drei Böden sichtbar. Beim Forchheimer Boden zeichnete sich derselbe Trend auch noch für PFHxA und PFBS ab. Die Konzentrationen der restlichen PFAA lässt eine kontinuierliche, aber gleichbleibende Entnahme durch Weidelgras aus den Böden vermuten.

Abbildung 37: PFAA-Konzentrationen im Weidelgrasaufwuchs (PFAS-Mix).

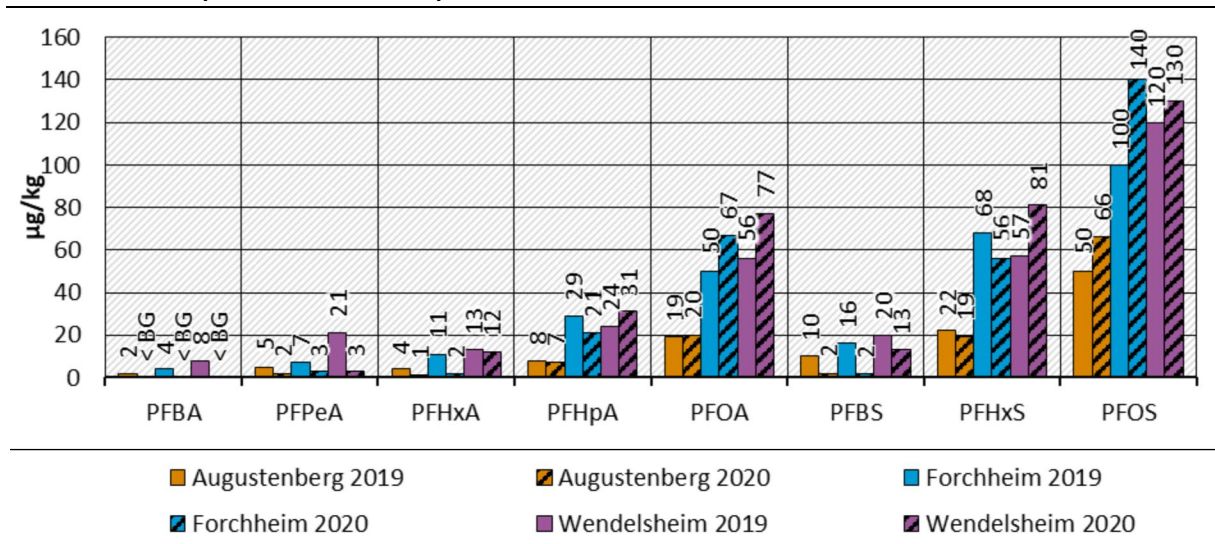


Dargestellt sind jeweils Mittelwerte aus drei Versuchsansätzen (vier Versuchsansätze beim 1. Schnitt in Forchheim). Fehlerbalken zeigen Standardabweichung.

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Jeweils am Ende der Vegetationsperiode wurde pro Ansatz ein Gefäß mit Weidelgras aufgelöst und es wurden die Wurzeln untersucht (Abbildung 38). Mit Ausnahme von PFOS waren die gefundenen Konzentrationen der einzelnen PFAA in den Wurzeln deutlich niedriger als in den Aufwüchsen. Dies zeigte sich besonders bei den kurzkettigen PFAA, wo sich die Konzentrationen zwischen Wurzeln und Aufwuchs um Faktor 10^2 bis 10^3 unterschieden. Weiterhin fällt auf, dass mit steigender Perfluoralkylkettenlänge die Konzentrationen in den Wurzeln tendenziell zunahm. Besonders im Forchheimer Boden zeichnete sich hier der Trend zu einer stärkeren Akkumulation mit steigender Kettenlänge ab, was einen umgekehrten Trend im Vergleich zum Aufwuchs darstellt. In Kapitel 4.7.2.3 wurde dargelegt, dass dies nicht den üblichen Beobachtungen anderer Studien entspricht und die wahrscheinlichste Erklärung für diese Ergebnisse auf noch an den Wurzeln anhaftenden Bodenpartikel zurückzuführen ist. Weiterhin fällt auf, dass die gemessenen Konzentrationen in den Wurzeln nach der zweiten Vegetationsperiode nicht wesentlich höher waren als im Jahr zuvor, was darauf hindeutet, dass mit fortschreitender Zeit keine weitere Akkumulation stattgefunden hat.

Abbildung 38: PFAA-Konzentrationen in Wurzeln von Weidelgras am Ende der Vegetationsperiode (Variante PFAS-Mix).



Es handelt sich um Einzelwerte aus den jeweils am Ende der Vegetationsperiode aufgelösten Gefäßen.

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

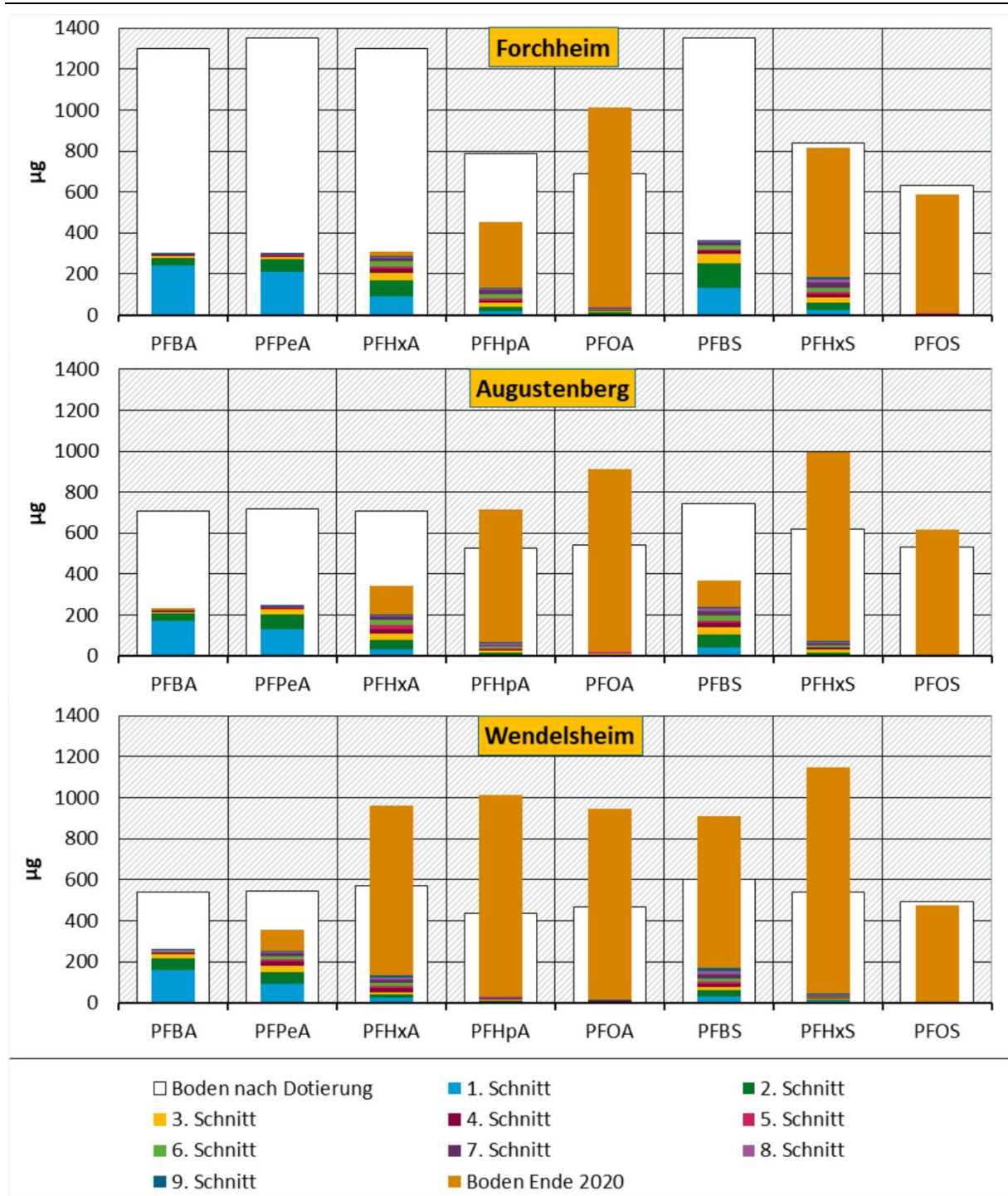
4.7.3.1.3 Stoffbilanzen

Um einen genaueren Blick auf den Entzug von PFAS durch Weidelgras aus dem Boden zu werfen, wurden die gemessenen Konzentrationen in den Weidelgrasschnitten mit der Trockenmasse der Ernteerträge kombiniert, um die den Böden entzogene Stoffmenge zu berechnen (Abbildung 39). Diese wurde dann zur direkt nach der Dotierung gemessenen Stoffmenge im Boden in Relation gesetzt.

Wie bereits erwähnt, scheint die Entnahme pro Einzelschnitt mit der Anzahl der durchgeführten Schnitte abzunehmen. Die maximale Gesamtentnahme bezogen auf die nach der Dotierung gemessenen Einzelstoffe war mit ca. 41 % für PFBA und in den Ansätzen mit Boden aus Wendelsheim festzustellen. Wenn die dotierte Menge von $630 \mu\text{g}$ statt der gemessenen Konzentration als Referenz genommen wird, ist der Entzug im Forchheimer Boden mit 47 % für PFBA am Stärksten. Für PFOA und PFOS war unabhängig vom eingesetzten Boden die absolute Entnahme am geringsten. Auffällig ist, dass die mit Abstand höchste Aufnahme an PFBA (18 %–

30 % der dotierten Menge) und PFPeA (16 %–18 % der dotierten Menge) bereits beim ersten Schnitt stattfand.

Abbildung 39: Im Aufwuchs von Weidelgras wiedergefundener Anteil an PFAA bezogen auf dotierte Menge im Boden.



Dargestellt sind Mittelwerte aus n = 3.

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Dies ist umso bemerkenswerter, da die Durchwurzelung der Versuchsgefäße bei den ersten Schnitten im Vergleich zu späteren Schnitten deutlich geringer war, wodurch die

Aufnahmekapazität in die Pflanzen noch eingeschränkter sein sollte. Bei längerkettigen PFCA und bei PFSA ist die Differenz zwischen den Schnitten (v. a. zwischen dem ersten und den darauffolgenden Schnitten) deutlich geringer. Die im späteren Versuchsverlauf geringere Aufnahme von PFAA könnte auch mit Erreichen einer maximalen Wurzel Ausbildung in den Gefäßen zusammenhängen (siehe Kapitel 4.7.3.2.3).

Trotzdem waren die Stoffbilanzen basierend auf der dotierten Stoffmenge unter Einbezug der am Ende gemessenen Bodenkonzentration eher für die langkettigen PFAA besser als für die kurzkettigen. Wie bereits bei den Ackerkulturen angemerkt, kann die zu geringe Bilanz darin begründet liegen, dass die Stoffe im Phase-I- und Phase-II-Metabolismus umgewandelt werden und somit die Ausgangssubstanzen analytisch nicht mehr erfassbar werden. Außerdem besteht die Möglichkeit, dass sich mit der Zeit vermehrt nicht extrahierbare Rückstände mit veränderten Bindungsformen an die Matrix ausbilden. Diese können prinzipiell sowohl in Pflanzen, z. B. über Phase-III-Metabolismus, (Jiao et al. 2020; García-Valcárcel et al. 2014) als auch im Boden, z. B. durch Verwitterungsprozesse, entstehen (Gevao et al. 2000; McLachlan et al. 2019). Da im Falle des Aufwuchsversuchs allerdings bei jedem Schnitt neues Pflanzenmaterial gebildet und geerntet wurde und trotzdem mit fortschreitenden Schnitten weniger PFAA im Pflanzenmaterial gefunden wurden, ist davon auszugehen, dass Veränderungen im Boden hier den wichtigeren Faktor ausmachen. Die Ergebnisse legen nahe, dass der für Weidelgras verfügbare Anteil an PFAA im Boden mit der Zeit sank. Die Ausbildung von nicht extrahierbaren Rückständen könnte eine Erklärung dafür sein und sollte in zukünftigen Versuchen genauer untersucht werden. Ein geringerer Einfluss auf die Stoffbilanz von NER im Pflanzenmaterial kann an dieser Stelle nicht ausgeschlossen werden.

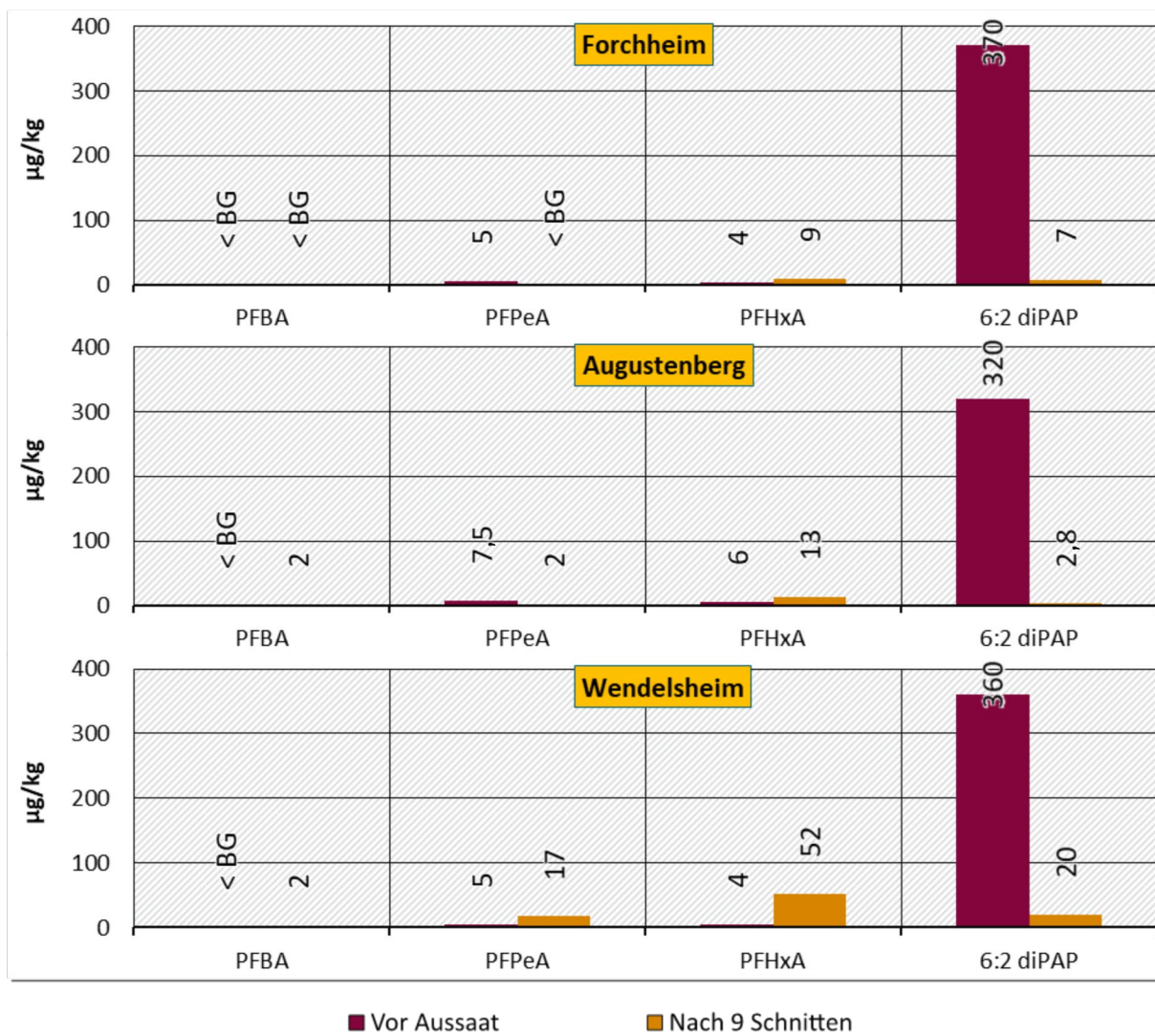
4.7.3.2 diPAP

4.7.3.2.1 Bodenproben

Die Konzentrationen von 6:2 diPAP und seinen detektierten Abbauprodukten in den eingesetzten Böden zu Beginn des Versuchs entsprechen denen, die schon in Kapitel 4.7.2.2 präsentiert wurden. Abbildung 40 zeigt zusätzlich die gemessenen Bodenkonzentrationen nach neun Schnitten aus dem Jahr 2020. Die Konzentrationsentwicklung war vergleichbar mit den Ergebnissen aus den diPAP-Versuchen mit den Ackerkulturen. Der Großteil des zu Beginn detektierten 6:2 diPAP war nach neun Schnitten über die methanolische Extraktion nicht wiederzufinden und die Konzentrationen der Abbauprodukte nahmen insbesondere im Wendelsheimer Boden tendenziell zu bzw. diese waren dort am stärksten vertreten. Mit 20 µg/kg war auch die Endkonzentration von 6:2 diPAP im Wendelsheimer Boden im Vergleich zu den anderen Böden hoch. Die höheren Konzentrationen der Abbauprodukte deuten jedoch auf einen verstärkten Abbau hin. Da ein großer Teil des Stoffverlusts durch NER zustande kommen könnte, könnte die höhere Konzentration an 6:2 diPAP darauf hindeuten, dass solche im Wendelsheimer Boden langsamer ausgebildet wurden.

Ein interessanter Unterschied zu den Ergebnissen bei den Ackerkulturen ist allerdings, dass die Konzentrationen von PFHxA hier höher waren als die von PFPeA, welches bei den diPAP-Versuchen der Ackerkulturen als Hauptmetabolit identifiziert wurde. Eine Erklärung hierfür könnte sein, dass PFHxA deutlich schlechter in die Pflanzen aufgenommen wird als PFPeA. Dies wird durch die in den Aufwüchsen gefundenen Konzentrationen angedeutet (Abbildung 41). Dadurch steht langfristig ein größeres nachweisbares Depot von PFHxA im Boden zur Verfügung.

Abbildung 40: Bodenkonzentrationen bei Weidelgrasaufwuchs (Variante Präkursor).



Vor Aussaat: Mittelwert aus Duplikat; Nach 9 Schnitten: Mischprobe aus 3 Ansätzen.

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

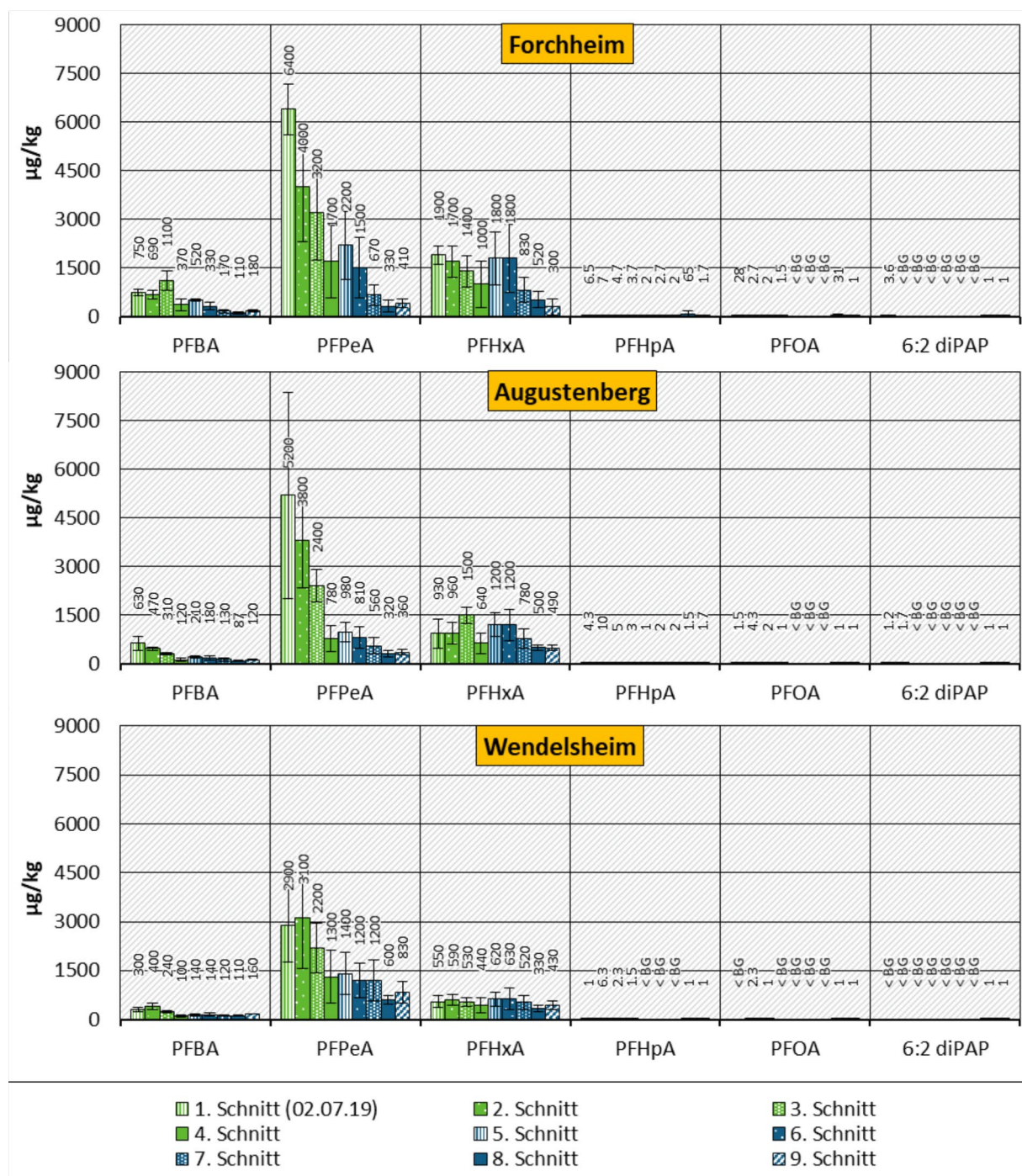
4.7.3.2.2 Akkumulation in Pflanzenproben

Abbildung 41 zeigt die Konzentrationen von PFCA und 6:2 diPAP für die aufeinanderfolgenden Weidelgrasschnitte. Die höchste Gesamtaufnahme fand in den Ansätzen mit sandigem Lehm aus Forchheim mit dem vermeintlich langsamsten Abbau statt. Die Aufwuchsschnitte aus den Ansätzen mit tonigem Lehm aus Wendelsheim enthielten die geringsten Konzentrationen. Wie in vorherigen Kapiteln ausgeführt, werden die PFAS im tonigen Lehm anscheinend stärker gebunden und sind trotz verstärktem Präkursorabbau schlechter für Pflanzen verfügbar.

In allen drei Böden waren in den Aufwüchsen PFPeA, gefolgt von PFHxA und PFBA als Metaboliten des 6:2 diPAP-Abbaus festzustellen. PFPeA schien in den höchsten Konzentrationen vertreten, vor allem im ersten Versuchsjahr, obwohl die Endkonzentration von PFHxA in den Böden am Ende des zweiten Jahres höher war (Abbildung 40). Für eine begrenzte Aufnahme von PFHxA verglichen mit PFPeA und folglich einer Anreicherung im Boden spricht, dass die in den Aufwüchsen gemessene Konzentration von PFHxA über alle Schnitte hinweg deutlich konstanter verlief, wohingegen die PFPeA-Konzentrationen in allen drei Böden mit zunehmender Anzahl

der Schnitte kontinuierlich abnehmen. Am stärksten zeichnete sich dieser Trend im sandigen Lehm aus Forchheim ab.

Abbildung 41: PFAS-Konzentrationen im Weidelgrasaufwuchs (Präkursor-Variante).



Dargestellt sind jeweils Mittelwerte aus drei Versuchsansätzen (vier Versuchsansätze beim 1. Schnitt in Forchheim).

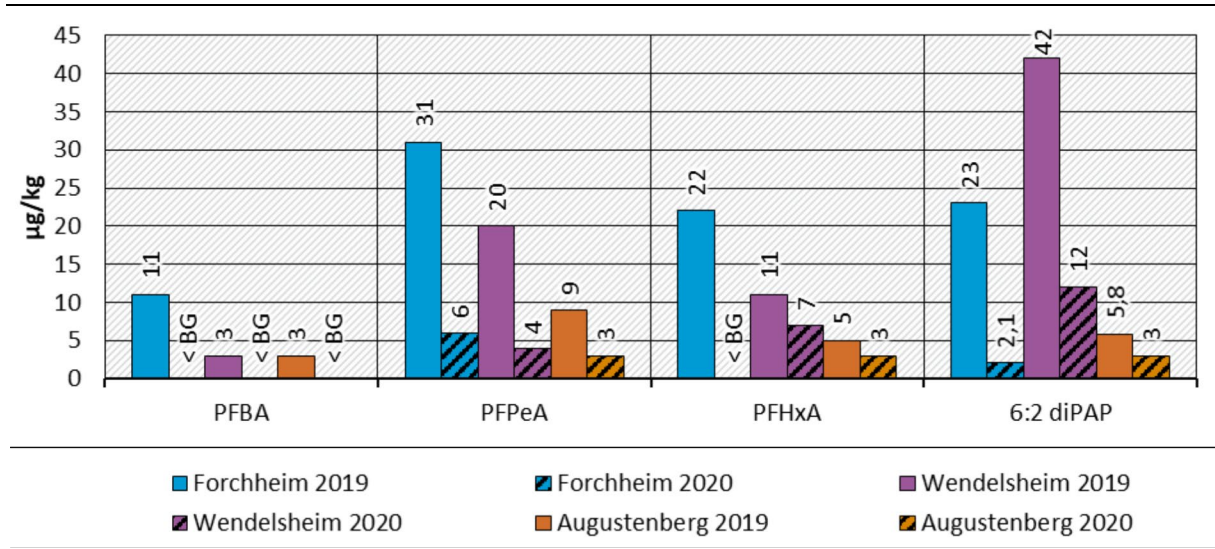
Fehlerbalken zeigen Standardabweichung.

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

In diesem Boden waren die PFAS für Weidelgras am besten verfügbar, denn auch in den Wurzeln waren die Konzentrationen der Abbauprodukte der Ansätze mit Boden aus Forchheim 2019 am höchsten (Abbildung 42) Bei den Wurzelproben 2020 war dies jedoch nur noch beim

Hauptprodukt PFPeA der Fall, da PFBA und PFHxA beim Forchheimer Boden in den Wurzeln nicht oberhalb der analytischen Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden konnten. Die Vorläufersubstanz 6:2 diPAP wurde hingegen in höherer Konzentration an den Wurzeln im Wendelsheimer Boden gefunden. Dieser Befund passt zur höheren Bodenkonzentration in diesem Boden (Abbildung 40) und spricht erneut dafür, dass die Ergebnisse der Wurzeln durch anhaftende Bodenpartikel beeinflusst wurden.

Abbildung 42: PFAS-Konzentrationen in Wurzeln von Weidelgras am Ende der Vegetationsperiode (Variante Präkursor).



Es handelt sich um Einzelwerte aus den jeweils am Ende der Vegetationsperiode aufgelösten Gefäßen.

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

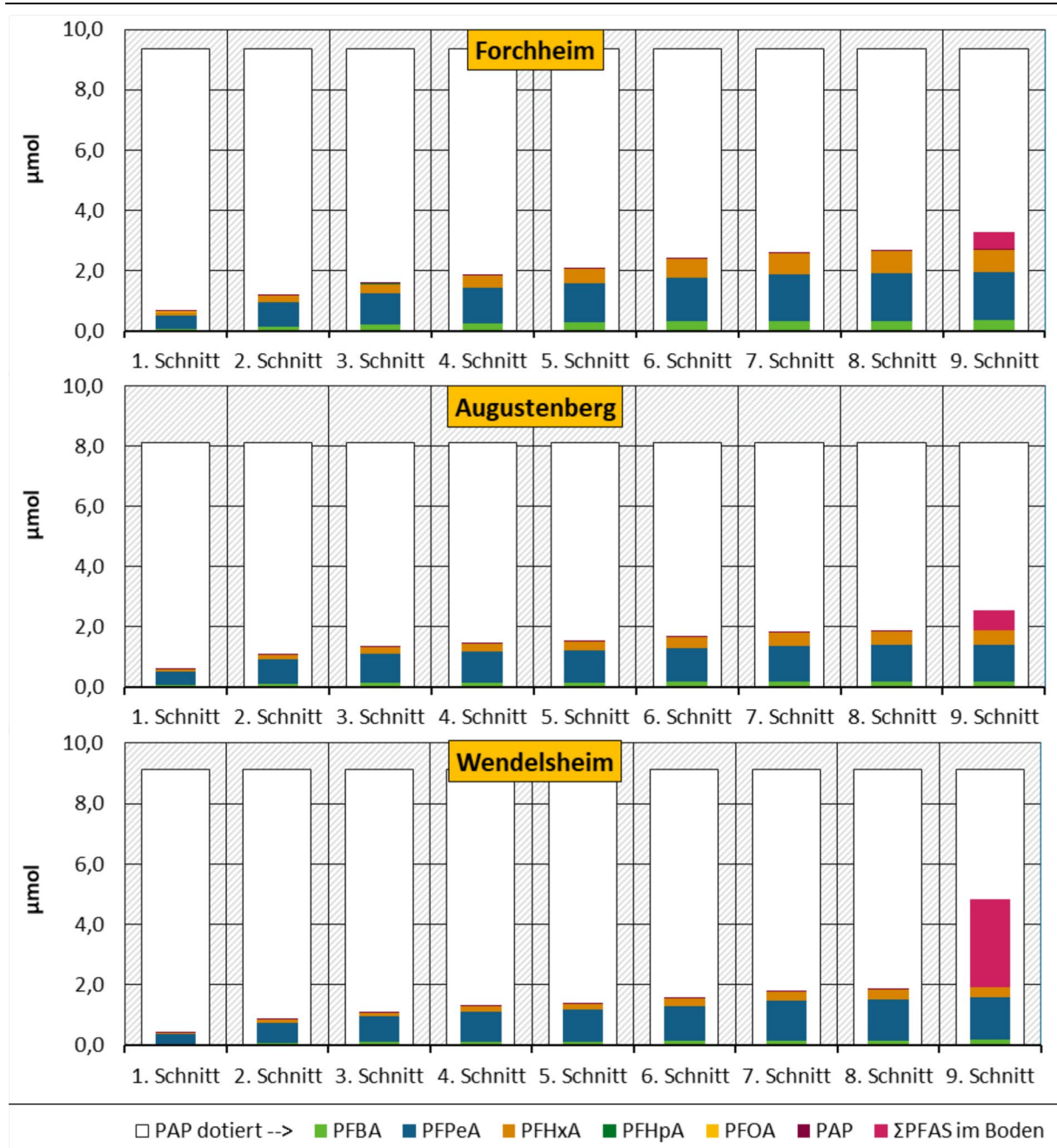
4.7.3.2.3 Stoffbilanzen

Wird die Menge an in den Aufwüchsen gefundenen PFAS in den 6:2 diPAP-Ansätzen auf die ursprünglich eingesetzte PAP-Menge bezogen (vor Aussaat gemessenes 6:2 diPAP $\times$ 2, für Erklärung: siehe 4.7.2.2.3), so zeigt sich, dass ein großer Teil der eingesetzten Stoffmenge auch noch nach neun Schnitten nicht in den Pflanzen detektierbar war (Abbildung 43). Die beste Wiederfindung ergab sich für den Wendelsheimer Boden, wo sie bei annähernd 50 % lag. Warum die Stoffe in diesem Boden nach längerer Zeit noch so viel besser erfassbar sind als in den anderen Böden kann hier nicht abschließend beantwortet werden. Möglicherweise spielen Organikanteil und Tonmineralanteil hierbei eine entscheidende Rolle.

Auffällig ist, dass es eine relativ hohe Aufnahme an PFAS (Summe aus 6:2 diPAP und seinen analysierten Abbauprodukten) während der ersten drei Schnitte gab, die bei weiteren Schnitten immer weiter abnahm. Dabei ist zu beachten, dass der Anteil des ersten Schnitts bei der Gesamtaufnahme deutlich niedriger ist, als bei den Ansätzen der Variante PFAS-Mix (4.7.3.1.3, Abbildung 39). Es scheint also, dass der Abbau von 6:2 diPAP die Aufnahme von PFBA und PFPeA im Vergleich zur direkten Dotierung der Substanzen deutlich verlangsamt. Dieses Ergebnis macht deutlich, dass die PFAS-Aufnahme in Pflanzen signifikant von der Herkunft und Beschaffenheit der Bodenkontamination beeinflusst wird und stellen somit eine Ergänzung zur Studie von Gredelj et al. (2020b) dar, in welcher die Autorinnen und Autoren zeigten, dass sich Transferfaktoren für Chicoree bei kontaminiertem Bewässerungswasser verglichen mit kontaminiertem Boden signifikant unterschieden. Die relativ hohe Aufnahme innerhalb der ersten drei Schnitte mit der folgenden wesentlich geringeren Aufnahme könnte darin begründet

sein, dass mit zunächst zunehmender Durchwurzelung zu Versuchsbeginn einerseits die Aufnahme an PFAA zunimmt, andererseits die Umwandlungsprozesse des diPAP in PFAA durch die Wurzelexsudate stimuliert werden. Mit dem Erreichen der vollen Wurzel ausprägung nach einigen Monaten in den Gefäßen, erreichen diese Prozesse jedoch einen steady state, in dem es nur noch zu geringen Veränderungen in der Aufnahmemenge von PFAA kommt.

Abbildung 43: Massenbilanz der in Aufwüchsen gefundenen PFAS und der auf untersuchte Böden dotierten Menge PAP (als Monomere) zu Beginn des Experiments.



PAP dotiert = nach Aussaat gemessene Menge, bezogen auf Monomere (6:2 diPAP-Konzentration × 2).

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Des Weiteren deutet die abnehmende Aufnahme mit fortlaufenden Schnitten an, dass die für Pflanzen verfügbare PFAS-Menge beschränkt ist. Wie im Kapitel 4.7.2.2.3 beschrieben, könnte

die Analyse weiterer Abbauprodukte von 6:2 diPAP oder Pflanzenmetabolite die Bilanz weiter schließen. Es ist jedoch davon auszugehen, dass trotzdem ein nicht unerheblicher Teil als NER in diesen Böden und darauf kultivierten Pflanzen vorliegt. Bei der Variante PFAS-Mix (4.7.3.1.3) wurde dargelegt, wieso NER im Boden bei den vorliegenden Versuchen wahrscheinlicher sein könnten als in Pflanzen.

5 Einfluss von Extraktionsmethoden

Als weiterer Teilaspekt des Projekts wurden zusätzlich zu den Bodenanalysen nach DIN 38414-14 mit methanolischer Extraktion ausgewählte Bodenproben wässrig in Anlehnung an DIN 19529 eluiert und in Anlehnung an DIN 38407-42 analysiert. Die Analysen als wässriges Eluat waren insbesondere dafür vorgesehen, den tatsächlich pflanzenverfügbaren PFAS-Anteil im Boden besser zu charakterisieren, um eine bessere Gefährdungsabschätzung zu ermöglichen. Des Weiteren ermöglicht die Betrachtung wässriger Eluate die Darstellung eines alternativen Verfahrens und dessen Einfluss auf Transferfaktoren im Vergleich zur herkömmlichen methanolischen Extraktion.

Im Projekt wurden 81 Bodenproben sowohl im methanolischen Extrakt als auch im wässrigen Eluat untersucht, um eine erste Einschätzung der beiden Verfahren (methanolische Extraktion und wässrige Elution) im Vergleich zu gewinnen. Davon stammten 60 Proben aus dem in 2020 durchgeführten Steigerungsversuch. Bei den übrigen 21 Proben handelte es sich jeweils um die neun Bodenproben zu Beginn und Ende der verschiedenen Varianten der Versuche mit Weidelgras (18) sowie die drei Kontrollproben der verschiedenen Böden nach Sommerweizenernte 2019, die im Rahmen von AP7 analysiert wurden.

5.1 Eluate der Kontrollproben aus den Versuchen mit Ackerkulturen und Weidelgras

Die Untersuchung der Kontrollproben des Bodens im wässrigen Eluat zeigte eine geringe Belastung mit PFAA in allen drei Böden (Abbildung 44). Diese war im methanolischen Extrakt aufgrund der deutlich höheren Bestimmungsgrenzen von $1 \mu\text{g/kg}$ im Vergleich zu $0,002 \mu\text{g/kg}$ im Eluat nicht nachweisbar. Die Werte der Ausgangsböden vor Aussaat lagen im Bereich der ubiquitären Hintergrundbelastung, die auf als unbelastet geltenden Flächen gefunden wurde (Lange et al. 2021). Sie stellen daher keine Erklärung für die anfänglich in den Pflanzenproben gefundenen hohen Blindwerte dar. Eine Auffälligkeit bildet allerdings die etwas höhere Konzentration von PFPeA im Augustenberger Boden von $0,13 \mu\text{g/kg}$.

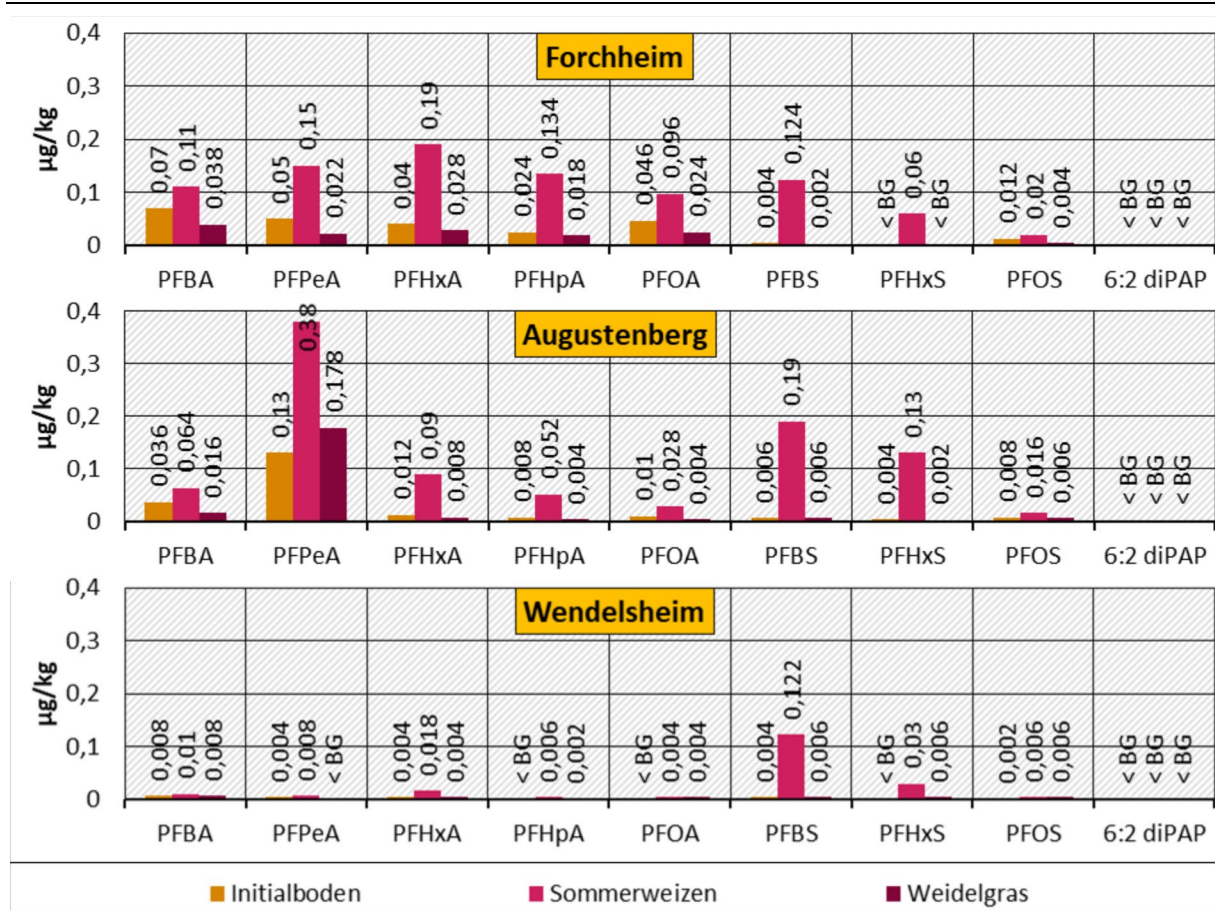
Beim Betrachten der Bodenbelastung in den Ansätzen mit Sommerweizen zu Ende der Vegetationsperiode 2019 ergibt sich ein überraschendes Stoffprofil. Wie schon bei einigen Ansätzen im Steigerungsversuch bemerkt, nahm die detektierte Konzentration der untersuchten PFAS in fast allen Fällen verglichen mit der Anfangskonzentration zu. Besonders auffällig waren hier die Anstiege für PFBS und PFHxS, bei welchen die Endkonzentrationen von teilweise über $0,1 \mu\text{g/kg}$ typische Hintergrundwerte in allen drei Böden überstiegen. Die anfänglich erhöhte PFPeA-Konzentration im Augustenberger Boden stieg weiter auf $0,38 \mu\text{g/kg}$ an.

Als mögliche Erklärung kommt in Betracht, dass Wurzelexsudate des Sommerweizens zuvor fest am Boden gebundene Stoffanteile wieder für die Elution verfügbar machen. Dies könnte entweder über direkte Interaktion der Exsudate mit der Bodenorganik oder indirekt über Beeinflussung der mikrobiellen Gemeinschaft im Boden geschehen. Nach Kenntnisstand der Autorinnen und Autoren gibt es bislang weltweit erst eine Studie, die den Zusammenhang zwischen Wurzelexsudaten und der Pflanzenaufnahme von PFAS untersucht und eine positive Korrelation am Beispiel der PFOA-Aufnahme in Salat nachgewiesen hat (Xiang et al. 2020). Hier besteht dringend weiterer Forschungsbedarf. Die Tatsache, dass vergleichbare Erhöhungen der Stoffkonzentrationen im Boden mit Weidelgras nicht auftraten, weist darauf hin, dass dieser Vorgang von der Pflanzenspezies abhängig sein könnte. Allerdings sollte bedacht werden, dass die Bodenproben aus dem Weidelgrasversuch ein Jahr länger bewachsen waren als die Proben aus dem Versuch mit Sommerweizen. Als alternative Erklärung kommen nicht erfasste

Vorläuferverbindungen in Frage. Beim Vorhandensein bestimmter Vorläufer wären jedoch nur bestimmte Abbauprodukte zu erwarten gewesen (Lee und Mabury 2014). Da im Forchheimer und Augustenberger Boden allerdings sämtliche untersuchte Verbindungen einen Anstieg zeigten, ist diese Erklärung unwahrscheinlich, wenn davon ausgegangen wird, dass nicht für alle acht untersuchten PFAA Vorläufer in mindestens zwei der untersuchten Böden vorlagen.

Ob die erhöhten Werte bei Sommerweizen durch Lösen zuvor nicht extrahierbarer PFAA-Rückstände (NER, non-extractable residues) zustande kommen, lässt sich an dieser Stelle nicht abschließend klären und sollte Thema zukünftiger Untersuchungen sein. Sollte dies zutreffen, ließen sich folgende Bedeutungen für Vorgänge im Feld ableiten: Zum einen könnte bei gleicher Belastung eines bestimmten Bodens die vorhandene Vegetation verglichen mit einer nicht bewachsenen Stelle aufgrund der Einflüsse von Wurzelexsudaten und Mikroorganismen zu höheren Werten in wässrigen Bodeneluataten führen. Deshalb müsste bei gemessenen PFAS-Konzentrationen um den Bereich der Hintergrundbelastung bei leicht erhöhten Werten gegebenenfalls die vorhandene bzw. planungsmäßig anzupflanzende Kultur für die Beurteilung der Bodenbelastung mit einbezogen werden. Andererseits bestünde im Feld die Möglichkeit, dass rückgelöste Anteile an PFAA von Pflanzen aufgenommen oder in tiefere Bodenschichten ausgewaschen werden. Pflanzen wie Sommerweizen würden, nach den hier vorliegenden Ergebnissen, die Mobilisierung von PFAA inklusive deren Auswaschung im Boden begünstigen.

Abbildung 44: PFAS-Gehalte in wässrigen Eluataten von Kontrollen der Bodenproben.



Initialboden = Boden vor Aussaat, 16.05.2019; Sommerweizen = Boden nach Sommerweizenenernte aus Gefäßversuch 2019, 21.08.2019; Weidelgras = Boden nach neun Schnitten im Weidelgrasversuch, 27.08.2020. Es handelt sich um Einfachmessungen von Mischproben.

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

5.2 Eluate vs. Extrakte in belasteten Bodenproben der Weidelgrasversuche

Wurden methanolische Extrakte und wässrige Eluate in den Böden mit Weidelgrasaufwuchs verglichen, so zeigten sich ähnliche Werte bei PFCA < C8 und PFBS sowohl kurz nach der Dotierung und vor der Aussaat als auch nach 2 Jahren mit Weidelgrasbewuchs (Tabelle 22 bis Tabelle 24). Tendenziell waren die Konzentrationen bei den wässrigen Eluaten minimal geringer, was bei der Berechnung des Transfers zu etwas höheren Transferfaktoren verglichen mit Transferfaktoren aus methanolischen Extrakten führen würde. Ein Vorteil der wässrigen Elution zeigt sich in den deutlich niedrigeren Bestimmungsgrenzen von 0,002 µg/kg (0,2 µg/kg für 6:2 diPAP) im Gegensatz zu 1 µg/kg bei methanolischer Extraktion. So können mit wässrigen Eluaten auch noch Transferfaktoren berechnet und angegeben werden, wo dies mit methanolischer Extraktion nicht mehr möglich ist.

Unterschiede machten sich jedoch mit länger werdender Alkylkettenlänge bemerkbar. Dies ist in der begrenzten und sinkenden Wasserlöslichkeit von PFAA bei längeren Kettenlängen begründet (Kauck und Diesslin 1951; Kissa 2001) und führt zu deutlich geringeren Konzentrationen bei den wässrigen Eluaten für PFOA und PFOS sowie ansatzweise für PFHxS im Vergleich zu den Konzentrationen der methanolischen Extrakte. Bei diesen Verbindungen wären Transferfaktoren aus den unterschiedlichen Methoden nicht miteinander vergleichbar. Die angewandte Analysenmethode sollte deshalb im Vorfeld so gewählt werden, dass die zugrundeliegenden Fragestellung bestmöglich beantwortet werden kann. Allerdings sind vor allem die kurzkettigen PFCA (< C7) und PFBS für den Boden-Pflanzentransfer relevant, während längererkettige Verbindungen für diesen eine weniger bedeutende Rolle spielen. Gerade aufgrund der deutlich niedrigeren Bestimmungsgrenzen, könnten Transferfaktoren auf Basis von Bodenkonzentrationen aus wässrigen Eluaten deshalb eine wertvolle Alternative für eine standardisierte Berechnungsmethode darstellen. Ergebnisse von Lange et al. (2021) legen jedoch auch nahe, dass der Trocknungszustand von Böden die PFAS-Ergebnisse der wässrige Elutionsverfahren beeinflusst. Dies scheint auf belasteten Flächen zwar eine untergeordnete Rolle zu spielen, könnte aber einen relevanten Faktor bei Flächen mit geringer Belastung und Hintergrundbelastung darstellen. Bevor ein einheitliches Verfahren zur Berechnung von Transferfaktoren festgelegt wird, besteht in diesem Bereich weiterer Forschungsbedarf.

Tabelle 22: Vergleich der PFAA-Konzentrationen in µg/kg im Boden mit Weidelgrasaufwuchs in MeOH-Extrakten und wässrigen Eluaten (Forchheimer Boden).

Analyt	Extraktion vor Aussaat	Elution vor Aussaat	Extraktion nach 9 Schnitten	Elution nach 9 Schnitten
PFBA	130	132	< 1	0,062
PFPeA	140	130	< 1	0,15
PFHxA	130	118	2	2
PFHpA	79	72	32	38
PFOA	69	58	97	70
PFBS	140	128	< 1	1,0
PFHxS	84	68	63	50
PFOS	63	14	58	9,8

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Tabelle 23: Vergleich der PFAA-Konzentrationen in µg/kg im Boden mit Weidelgrasaufwuchs in MeOH-Extrakten und wässrigen Eluaten (Augustenberger Boden).

Analyt	Extraktion vor Aussaat	Elution vor Aussaat	Extraktion nach 9 Schnitten	Elution nach 9 Schnitten
PFBA	71	64	1	0,12
PFPeA	72	70	< 1	0,62
PFHxA	71	78	14	11
PFHpA	53	56	65	52
PFOA	54	42	89	48
PFBS	75	80	13	10
PFHxS	62	54	92	58
PFOS	53	8	61	3,8

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Tabelle 24: Vergleich der PFAA-Konzentrationen in µg/kg im Boden mit Weidelgrasaufwuchs in MeOH-Extrakten und wässrigen Eluaten (Wendelsheimer Boden).

Analyt	Extraktion vor Aussaat	Elution vor Aussaat	Extraktion nach 9 Schnitten	Elution nach 9 Schnitten
PFBA	54	56	< 1	0,44
PFPeA	55	56	10	9,6
PFHxA	57	62	83	82
PFHpA	44	44	98	80
PFOA	47	24	93	34
PFBS	60	64	74	68
PFHxS	54	36	110	52
PFOS	50	2,4	47	1,9

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Ein Nachteil der wässrigen Elution gegenüber der Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel zeigt sich in der Erfassbarkeit von Präkursoren wie 6:2 diPAP. Da viele Vorläuferverbindungen nur eine geringe Wasserlöslichkeit besitzen, lassen sie sich mit dieser Methode nur schwer detektieren. Tabelle 25 macht deutlich, dass die 6:2 diPAP-Konzentrationen mit der wässrigen Elution verglichen mit der methanolischen Extraktion stark unterschätzt werden. Seine Abbauprodukte (PFBA, PFPeA und PFHxA nach Eriksson 2016; Lee und Mabury 2014) werden jedoch mit der wässrigen Elution besser erfasst als mit der methanolischen Extraktion. Andererseits besitzen andere Präkursoren, wie z. B. N-EtFOSAA, sogar eine erhöhte Wasserlöslichkeit verglichen mit ihren Endabbauprodukten (im Beispiel PFOS). So gesehen ist es ratsam, die beiden Methoden als komplementär zu betrachten und entsprechend der Fragestellung zwischen den Methoden zu wählen oder beide Methoden parallel anzuwenden.

Tabelle 25: 6:2 diPAP-Konzentrationen in µg/kg in Böden mit Weidelgrasaufwuchs in MeOH-Extrakten und wässrigen Eluaten

Boden	Extraktion vor Aussaat	Elution vor Aussaat	Extraktion nach 9 Schnitten	Elution nach 9 Schnitten
Forchheim	370	4	7	0.3
Augustenberg	320	0.96	2.8	0.6
Wendelsheim	360	3	20	< 0,2

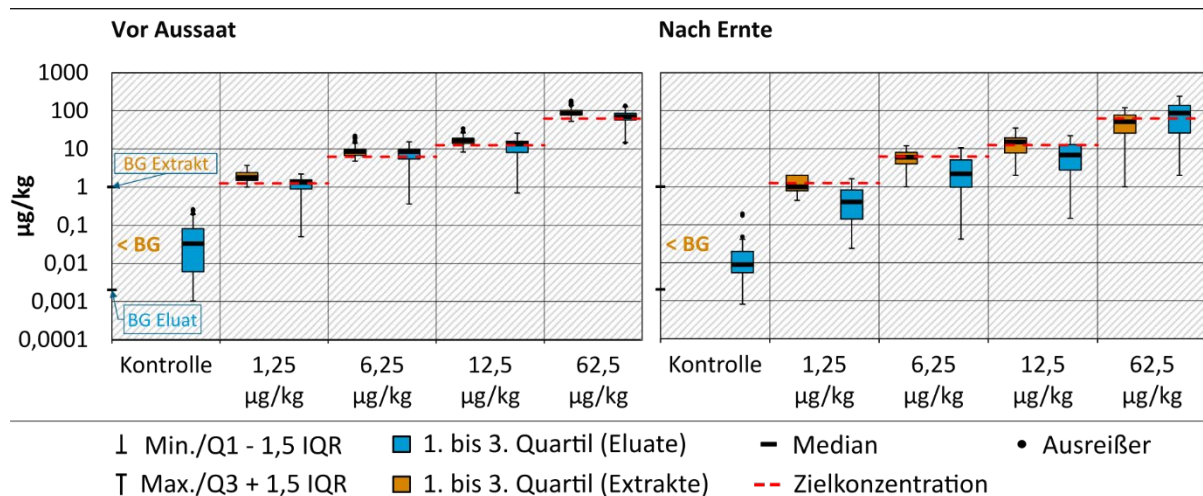
Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

5.3 Eluate vs. Extrakte aus dem Steigerungsversuch

Im Steigerungsversuch mit Sommerweizen konnten 60 weitere Bodenproben im wässrigen Eluat untersucht werden, wobei es sich jeweils um Duplikate aus 30 verschiedenen Versuchsvarianten handelte. Abbildung 45 gibt einen Gesamtüberblick über die gemessenen PFAA-Konzentrationen in den verschiedenen Versuchsvarianten über alle Stoffe und Böden. Auch hier konnten bei der wässrigen Elution aufgrund der deutlich geringeren Bestimmungsgrenzen verglichen mit der methanolischen Extraktion sogar in den Kontrollproben PFAS-Konzentrationen detektiert werden. Diese deuten an, dass auch im vermeintlich unbelasteten Boden PFAS für Pflanzen verfügbar gewesen sein könnten, wodurch sich gegebenenfalls ein Teil der teilweise im Stroh gefundenen Blindwerte für PFBA, PFPeA, PFHxA und PFBS von bis zu 3,7 µg/kg erklären ließe.

Beim Vergleich der in Abbildung 45 dargestellten Ergebnisse für die beiden Methoden fällt zunächst auf, dass die angegebenen Mediane bei der Messung vor Aussaat noch sehr nah beieinander lagen, bei der Messung nach der Ernte jedoch bei den wässrigen Eluaten etwas niedriger zu sein scheinen als bei den methanolischen Extrakten. Ebenfalls sind die unteren Whisker bei den Eluaten meist deutlich länger als bei den methanolischen Extrakten. Dies ist darin begründet, dass die schlechter wasserlöslichen länger-kettigen Verbindungen (v. a. PFOS und PFHxS) durch die Elution schlechter erfasst werden als kurzkettige Verbindungen. Die Löslichkeit in Methanol ist für kurzkettige PFAA zwar schlechter als für langkettige (DIN 38414-14), die Unterschiede fallen hier aber generell geringer aus. Nach der Ernte war der Anteil an kurzkettigen Verbindungen wie PFBA, PFPeA und PFHxA, die durch die Pflanzen aufgenommen wurden, im Boden überproportional geringer verglichen mit den Langkettigen, welche im Boden verweilten. Dies führt in der Darstellung für den Zeitpunkt nach der Ernte zu einer Verlängerung der unteren Whisker bei den methanolischen Extrakten und zu etwas geringeren Mediankonzentrationen bei den wässrigen Eluaten (da in dieser Methode die kurzkettigen PFAA besser erfassbar sind und die längeren Whiskers durch die schlechter erfassbaren langkettigen Verbindungen entstehen). Wie zuvor bereits erwähnt, sollten beim Vergleich der beiden Methoden deshalb die Unterschiede bei einzelnen Stoffen beachtet werden.

Abbildung 45: Gemessene Bodenkonzentrationen dotierter PFAS im Steigerungsversuch für alle Böden vor der Aussaat und nach der Ernte im Vergleich zu den Zielkonzentrationen.



< BG = alle Messwerte lagen unterhalb der BG; Werte unterhalb der BG in anderen Gruppen wurden durch Regression on Order Statistics (ROS) nach Helsel (2012) und dem Package NADA (Lee 2020) für R approximiert.

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Das Vorhandensein von Duplikaten beim Steigerungsversuch erlaubte außerdem die Betrachtung eines Varianzparameters zur Gütebewertung der Methoden. Eine geringere Variation von Messwerten kann ein Auswahlkriterium für Messmethoden darstellen. Hierfür wurde die von der United States Geological Survey (US GS) für Duplikate empfohlene relative prozentuale Differenz (RPD) gewählt (Mueller et al. 2015), die sich über folgende Formel beschreiben lässt: $(|\text{Wert 1} - \text{Wert 2}|) / ((|\text{Wert 1}| + |\text{Wert 2}|) / 2)$. Für den Vergleich dieses Parameters wurden nur Werte in die Auswertung einbezogen, die in beiden Methoden oberhalb der Bestimmungsgrenze angesiedelt waren. Somit standen unter Einbezug aller acht gemessenen PFAA 173 Duplikate zur Verfügung. Die errechneten RPD der einzelnen Duplikate wurden in Tabelle 26 zusammengefasst. Sie zeigen, dass die Einzelwerte der Duplikate in den Messergebnissen bei der wässrigen Elution deutlich weniger variierten als bei der Extraktion mit Methanol. Das Eliminieren potenzieller Ausreißer (von denen lediglich ein Wert das Maximum bei der methanolischen Extraktion überschritt) führte zu einer weiteren Reduktion der mittleren RPD bei der wässrigen Elution. Die RPD von ca. 20 % bei der methanolischen Extraktion liegt jedoch ebenfalls noch in einem für Analyseverfahren akzeptablen Bereich. Im folgenden Kapitel wurden die sich in diesen Versuchen abzeichnenden Vor- und Nachteile der beiden Methoden noch einmal zusammengefasst.

Tabelle 26: Mittlere RPDs (Angabe in %) verschiedener Extraktionsmethoden für Duplikate des Steigerungsversuchs.

Parameter	Methanolische Extraktion	Wässrige Elution
Arith. Mittelwert RPD	22 ± 3	15 ± 2
Median	18 ± 3	9 ± 1
Median nach Ausreißerelimination*	18 ± 3	8 ± 1

± zeigt 95 %-Konfidenzintervalle

*Boxplot-Verfahren (5 Ausreißer) & modifiziertes z-Score-Verfahren (11 Ausreißer) nach Jäger und Rudolph (2015) mit ähnlichem Ergebnis.

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

5.4 Fazit des Methodenvergleichs

Die in diesem Projekt durchgeführten Versuche zum Vergleich zwischen der methanolischen Extraktion nach DIN 38414-14 und der wässrigen Elution nach DIN 19529 und DIN 38407-42 für mit PFAS belastete Bodenproben sind als erste Orientierung zu verstehen. Sie legen nahe, dass für PFAA mit erhöhter Relevanz beim Boden-Pflanzen-Transfer (hauptsächlich kurzkettige PFAA) mit beiden Methoden durchaus vergleichbare Ergebnisse erzielt werden können. Allerdings hängt die Vergleichbarkeit teilweise stark von der betrachteten Substanz ab. Nicht geklärt bleibt, inwieweit sich bestimmte Bodenparameter (z. B. die Beschaffenheit des organischen Kohlenstoffs) auf die Messergebnisse einzelner Parameter in den Verfahren auswirken können. Es ist deshalb zunächst davon auszugehen, dass die Ergebnisse der Bodenproben verfahrensabhängig sind und Transferfaktoren aus verschiedenen Verfahren nicht direkt miteinander vergleichbar sind. In Tabelle 27 sind Vor- und Nachteile der Anwendung der beiden Verfahren aufgelistet, welche verdeutlichen, dass beide als Ergänzung zueinander und in Abhängigkeit der jeweiligen Fragestellung betrachtet werden müssen.

Gerade die Möglichkeit, auch bei geringen Bodenkonzentrationen verlässlich Transferfaktoren berechnen zu können spricht für die Anwendung der wässrigen Elution. Die angedeutete geringere Messvariabilität wäre ein weiteres Argument für dieses Verfahren. Hinzu käme, dass für den Elutionsvorgang keine teuren und umweltbelastenden organischen Lösungsmittel zum Einsatz kommen. Andererseits wird pro Probe für die wässrige Elution eine größere Bodenmenge (hier mindestens 100 g für wässrige Eluate, 0,5 g für methanolische Extraktion) benötigt, wodurch mehr potenzieller Lagerraum für anstehende Proben benötigt wird. Außerdem sollte bedacht werden, dass bisherige internationale Studien Transferfaktoren ausschließlich auf Basis der methanolischen Extraktion berechnet haben (Lesmeister et al. 2021). Am ehesten mit Transferfaktoren auf Basis wässriger Elution vergleichbar sind womöglich Sickerwasser-Pflanze-Transferfaktoren aus Studien wie Blaine et al. (2014a) und Yoo et al. (2011). Jedoch wurden auch dort die PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser nur indirekt über die Bodenkonzentration (bestimmt durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln) und einem Verteilungskoeffizienten (direkt mit K_{OC} bzw. mit K_{OW} als Proxi) bestimmt. Bisher mangelt es also für elutionsbasierte Transferfaktoren an vergleichbaren Daten aus anderen Studien. Des Weiteren können mit einer wässrigen Elution nur sehr schlecht bestimmte Vorläuferverbindungen wie diPAP eluiert werden.

Ob Bodenkonzentrationen als wässriges Eluat tatsächlich den pflanzenverfügbaren PFAS-Anteil im Boden besser abbilden, sollte angesichts der Gesamtheit der Ergebnisse zumindest teilweise hinterfragt werden. Einige Ergebnisse deuten zumindest einen messbaren Einfluss von pflanzlichen Wurzelexsudaten oder einer unterschiedlichen mikrobiologischen Aktivität abhängig vom Aufwuchs auf das Verhalten von PFAS im Boden an. Durch diese säurehaltigen Moleküle könnten PFAS in der Rhizosphäre besser für Pflanzen verfügbar sein, als durch die Elution bei annähernd neutralem pH-Wert angedeutet. Fragestellungen dieser Art sollte in vertiefenden Untersuchungen nachgegangen werden.

Des Weiteren wäre es in zukünftigen Versuchen ähnlicher Art sinnvoll, eine Versuchsvariante mit unbepflanztem Boden hinzuzuziehen. Dadurch würden mögliche, durch die Anwesenheit der Pflanzen hervorgerufene Effekte (z. B. in Bezug auf die Bodenorganik), besser erfassbar. Dies ist vor allem deshalb sinnvoll, da nicht ausgeschlossen werden kann, dass sich potentielle Änderungen in den Bindungsformen zwischen PFAS und Bodenorganik (wie Entstehung oder Lösung von nicht extrahierbaren Rückständen) auf die Ergebnisse der beiden Methoden unterschiedlich auswirken.

Tabelle 27: Vor- (+) und Nachteile (-) von methanolischem Extrakt vs. wässriger Elution.

Methanolische Extraktion	Wässrige Elution
Höhere Bestimmungsgrenzen (hier 1 µg/kg) (-)	Niedrigere Bestimmungsgrenzen (hier 0,002 µg/kg) (+)
Höhere RPD (-)	Geringere RPD (+)
Benötigt Methanol (teuer) (-)	Kein organisches Lösungsmittel benötigt (billiger, umweltfreundlicher, sicherer in der Anwendung) (+)
Geringere Unterschiede der Erfassbarkeit bis C8, tendenziell jedoch abnehmend mit kurzer Kettenlänge	Erfassbarkeit abhängig von Wasserlöslichkeit (kurzkettige PFAA werden besser erfasst)
Viele Präkursoren können besser erfasst werden (+)	Eignet sich weniger zur Erfassung üblicher Präkursoren (-)
Transferfaktoren sind mit vielen Studien vergleichbar (+)	Bisher nur wenige/keine vergleichbaren Transferfaktoren aus anderen Studien (-)
Benötigt wenig Bodenmaterial (hier 0,5 g) (+)	Benötigt mehr Bodenmaterial (mind. 100 g lt. DIN) (-)

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

6 Transferfaktoren

Der Vergleich von Transferfaktoren in Kapitel 4.7.2.3, die auf Basis unterschiedlicher Bodenmesswerte berechnet werden, hat gezeigt, dass es unerlässlich ist, eine allgemeingültige Berechnungsweise für Transferfaktoren in PFAS-Versuchen festzulegen. Anderenfalls ist eine Vergleichbarkeit von Transferfaktoren zwischen verschiedenen Versuchen nicht möglich.

Sowohl im PFAS-Mix für Weizen, Soja und Weidelgras, als auch im Steigerungsversuch wurde deutlich, dass Transferfaktoren sich zwischen den untersuchten Pflanzenteilen stark unterscheiden können. Damit können sie einerseits genutzt werden, um die PFAS-Aufnahme in verschiedene Pflanzenteile und zwischen verschiedenen Kulturen teilspezifisch zu vergleichen. So wäre z. B. der Vergleich von Transferfaktoren für Weizen- und Gerstenkörner sowie für Weizen- und Gerstenstroh möglich. Andererseits macht dies deutlich, dass Transferfaktoren, die z. B. über die gesamte Pflanze ermittelt wurden, nicht mit solchen für einzelne Pflanzenteile vergleichbar sind.

Nach dem besten Wissen der Autorinnen und Autoren ist dies die erste Studie, die für drei Böden unterschiedlicher Bodenart Transferfaktoren bestimmt hat. Die Ergebnisse zeigten einen deutlichen Einfluss der Bodenart auf die Höhe der Transferfaktoren im PFAS-Mix und Steigerungsversuch. Die bodenartspezifische Aufnahme von PFAS in die Pflanzen zeigte sich in allen Versuchen im Rahmen dieser Studie und verdient weitere Aufmerksamkeit. Bisher ist der Einfluss der Bodenart auf die PFAS-Aufnahme nicht speziell untersucht worden. Einzelne Studien haben den Einfluss bestimmter Bodenminerale wie Kaolinit und Montmorillonit auf die Sorption von PFAS untersucht (Zhao et al. 2014a), eine weitere testete die Sorption von PFAS an Biochar in zwei Böden unterschiedlicher Bodenart (Askeland et al. 2020). Hier Bedarf es weiterer Studien, um die Mechanismen hinter der reduzierten PFAS-Aufnahme in Pflanzen auf tonigeren Böden zu untersuchen.

Sowohl im PFAS-Mix als auch im Steigerungsversuch trat das Phänomen auf, dass einzelne PFAS-Verbindungen am Versuchsende höhere Messwerte im Boden aufwiesen als zu Versuchsbeginn. Teilweise lagen diese, zumindest im Steigerungsversuch oberhalb der Dotierungskonzentration. Dies eröffnet neue Fragen, die in weiteren Studien geklärt werden müssen. Darunter fallen beispielsweise: Wie hoch ist der Anteil an nicht extrahierbaren Rückständen (NER) im Boden? Wovon ist der Anteil an NER im Boden abhängig? Welche Prozesse und Mechanismen im Boden sind für die primäre Sorption an Bodenpartikel verantwortlich, durch die ein Teil der dotierten PFAS zunächst nicht messbar ist? Welche Prozesse, wie eventuell die Ausscheidung von Wurzel-exsudaten, sind verantwortlich für die Desorption der PFAS von den Bodenpartikeln im Zeitverlauf? Wie hoch ist die Messunsicherheit des durchführenden Labors und liegen die unterschiedlichen Messwerte im Rahmen oder außerhalb der Messunsicherheit? Desgleichen Bedarf es ggf. einer neuen Methodenentwicklung für Dotierungsversuche, um eine wirklich gleichmäßige Verteilung der dotierten PFAS im Boden zu erreichen und eventuelle PFAS-Hotspots durch heterogene Verteilung zu vermeiden. Zudem ist in Abbildung 39 bei den PFAS-Bodengehalten zu Versuchsbeginn ein Muster über alle drei Böden zu erkennen, wonach die Konzentration kurzkettiger PFAA höher war als die langkettiger PFAA. Hier könnte ein Zusammenhang mit der Anreicherung von langkettigen PFAS-Verbindungen an Grenzflächen im Aufbewahrungsgefäß der Dotierlösung bestehen, wodurch es zu Konzentrationsunterschieden in der Dotierlösung und damit im dotierten Boden gekommen sein könnte.

Die dotierten Mengen einzelner PFAS von ca. 63 µg/kg beim PFAS-Mix und 1,25–62,5 µg/kg beim Steigerungsversuch liegen weitgehend im Bereich der maximalen Boden-Feststoffgehalte im Freiland aus der erweiterten Länderabfrage (max. µg/kg: PFBA: 19, PFPeA: 51, PFHxA: 41, PFHpA: 43, PFOA: 144, PFBS: 0.5, PFHxS: 0.5, PFOS: 874). Dennoch fanden sich beispielsweise

bei Versuchsvariante PFAS-Mix in den Weizenkörnern mit im Mittel 230–280 µg/kg für die drei Böden (vgl. Abbildung 17) erheblich höhere PFBA-Gehalte als in den Vor-Ernte-Monitoring-Daten (Mittel der Analysen > BG = 19 µg/kg). Für Weizenstroh und verschiedene Pflanzenteile von Soja liegen im Vor-Ernte-Monitoring-Datensatz nicht genügend Analysen vor, um die Werte mit den Gefäßversuchen vergleichen zu können. Für die vielfach höheren Gehalte im Weizenkorn in den Gefäßversuchen kommen mehrere Erklärungen sowie deren Kombination in Frage: 1.) die Durchwurzelung in den Gefäßen ist erfahrungsgemäß erheblich intensiver als im Freiland, wodurch eine höhere Aufnahme der PFAS möglich ist, 2.) die verwendeten Kick-Brauckmann-Gefäßen sind ein geschlossenes System, aus dem kein Sickerwasser austritt und so keine Verlagerung von PFAS wie im Freiland stattfindet, 3.) im Freiland wurzeln Pflanzen bei günstigen Bedingungen erheblich tiefer, sodass sie Nährstoffe und Wasser auch aus tieferen Bodenhorizonten erreichen können, wo eventuell ein anderer PFAS-Gehalt vorliegt (Verdünnungseffekt), 4.) die Gefäße waren in ca. 120 cm Höhe im Gewächshaus aufgehängt – das Gewächshaus ist ein Kalthaus mit Frischluftzufuhr, dennoch liegen die Temperaturen im Sommer teilweise mehrere Grad Celsius oberhalb der Außentemperatur und auch der Boden in den Gefäßen erwärmt sich entsprechend stärker als ein gewachsener Boden im Freiland; mikrobiologische Prozesse werden hierdurch beschleunigt. Die Ableitung von allgemeingültigen Bodenwerten aus Gefäßversuchen für den Pfad Boden-Pflanze ist den in dieser Studie erhobenen Ergebnissen zufolge dementsprechend sehr fraglich. Eine Gehaltsuntergrenze im Boden für die Aufnahme von PFAS in Pflanzen konnte auch im Steigerungsversuch nicht detektiert werden: auch bei 1,25 µg Einzelsubstanz pro kg Boden kam es zu einer PFAS-Aufnahme in die Pflanzen.

Für die Übertragung von Transferfaktoren aus Gefäßversuchen auf Freilandflächen spielt auch die Art der Kontamination eine Rolle. Die hier durchgeführten Versuche zum PFAS-Transfer in Pflanzen aus dotiertem diPAP zeigen eine Bildung von PFAS im Zeitverlauf. Diese Verzögerung in der Freisetzung von pflanzenverfügbaren PFAS im Gegensatz zu einer Bodenkontamination mit PFAS-belastetem Gießwasser (vergleichbar mit dem PFAS-Mix und Steigerungsversuch) muss bei der Beurteilung von belasteten Flächen zwingend mit einfließen. Dass die Verfügbarkeit der PFAS für die Pflanzen wiederum bodenartabhängig ist, wurde im Vergleich der drei hier untersuchten Böden deutlich, wo im tonigen Lehm trotz stärkerem Präkursorenabbau im Vergleich zu den anderen Böden die PFAS-Aufnahme in die Pflanze dennoch am geringsten war.

7 Handlungsempfehlungen und Forschungsbedarf

Seit Beginn des vorliegenden Projekts hat es zum Transfer von PFAS im Wirkungspfad Boden-Nutzpflanze einen beträchtlichen Erkenntniszuwachs gegeben. Es sind viele neue wissenschaftliche Arbeiten mit Relevanz für die Thematik erschienen (siehe Kapitel 2.1). Zudem werden in verschiedenen noch in Bearbeitung befindlichen Forschungsprojekten (z. B. im Rahmen des Förderprogrammes BWPLUS, finanziert vom Umweltministerium Baden-Württemberg) und auch im praktischen Umgang mit vorliegenden Schadensfällen von Forschenden und den zuständigen Behörden laufend neue Erkenntnisse gewonnen (siehe Kapitel 2.2 und 2.3).

Dabei hat sich gezeigt, dass die Beurteilung von PFAS-Kontaminationen hinsichtlich des möglichen Transfers von PFAS im Wirkungspfad Boden-Nutzpflanze mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist. Das liegt an den zahlreichen Einflussfaktoren (siehe Tabelle 2 in Kapitel 2.1), die räumlich wie zeitlich variabel sind und in unterschiedlichen Kontaminationssituationen in unterschiedlichem Umfang relevant sein können. Es erscheint daher unwahrscheinlich, dass es möglich sein wird, in kurzer Zeit ein Bewertungskonzept für PFAS im Wirkungspfad Boden-Nutzpflanze zu erarbeiten, das in jeder Belastungssituation sicher angewendet werden kann, d. h., dass dessen Anwendung mit hoher Sicherheit gewährleistet ist und dass in der betrachteten Kontaminationssituation kein oder nur ein bestimmter Eintrag von PFAS in pflanzliche Nahrungs- oder Futtermittel erfolgt.

Allgemeine Handlungsempfehlungen für die Vollzugsbehörden im Umgang mit konkreten Kontaminationsfällen können jedoch auf Basis der gewonnenen Erfahrungen durchaus gegeben werden.

Leitsubstanzen

Es hat sich gezeigt, dass für den Transfer in Pflanzen vor allem die kurzkettigen perfluorierten Carbon- und Sulfonsäuren relevant sind. Für diese Stoffe erfolgt abhängig von der Perfluoralkylkettenlänge, den funktionellen Gruppen und der Molekülgröße eine Bioakkumulation in Pflanzen, d. h. die Stoffe werden gegenüber ihrer Konzentration im umgebenden Umweltmedium (Boden, Wasser) in der Pflanze deutlich angereichert. Muss bei der Beurteilung einer Kontaminationssituation das betrachtete Substanzspektrum begrenzt werden, so ist es für die Beurteilung des Wirkungspfads Boden-Pflanze demnach sinnvoll, diese Stoffe auf jeden Fall ins Untersuchungsspektrum aufzunehmen.

Über die Relevanz des Transfers weiterer PFAS in Pflanzen wird intensiv diskutiert. Für langkettige perfluorierte Carbon- und Sulfonsäuren und Präkursoren gibt es teilweise Beobachtungen zu einer Aufnahme in Pflanzengewebe. Die oben beschriebene Bioakkumulation wurde jedoch nicht festgestellt. In der Regel ist die Konzentration dieser Stoffe in der Pflanze erheblich geringer als im umgebenden Umweltmedium. Das gilt auch für Experimente, in denen mit sehr hohen Dotierungen von Präkursoren gearbeitet wurde und wurde auch in den in diesem Projekt durchgeführten Versuchen festgestellt (siehe Kapitel 4.7.2). Auch Präkursoren, die aufgrund ihrer besseren Wasserlöslichkeit besser in Pflanzen aufgenommen werden können, z. B. Sulfonamidessigsäuren, reichern sich nach bisherigen Erkenntnissen nicht in den Pflanzen an, sondern werden dort zu ihren Endprodukten abgebaut.

Vor-Ernte-Monitoring und Anbauempfehlungen

Da für die Beurteilung des Transfers von PFAS im Wirkungspfad Boden-Nutzpflanze bisher keine geeigneten Bodenwerte (Prüf- oder Maßnahmenwerte) abgeleitet werden konnten, haben die zuständigen Stellen im Land Baden-Württemberg für den Umgang mit den sehr großflächigen und räumlich weit gestreuten PFAS-Kontaminationen im Raum Mittelbaden das Instrument

des Vor-Ernte-Monitorings entwickelt und Anbauempfehlungen für kontaminierte Flächen erarbeitet. Die Anbauempfehlungen werden regelmäßig aufgrund der aktuellen Erkenntnisse überarbeitet und in einem Merkblatt veröffentlicht.

Das Prinzip des Vor-Ernte-Monitorings besteht darin, dass auf bekannten mit PFAS kontaminierten Flächen in zeitlicher Nähe zur geplanten Ernte der angebauten Kultur eine Probe der zur Ernte vorgesehenen Pflanzenteile genommen wird, die dann unverzüglich auf PFAS untersucht wird. Auf Basis des Analysenergebnisses erhält das landwirtschaftliche Unternehmen dann einen Hinweis, wie mit dem Erntegut umgegangen werden kann: normale Vermarktung, Vermarktung unter Auflagen (z. B. bei Futtermitteln) Vernichtung. Zur Beurteilung der Analyseergebnisse und in Ermangelung toxikologisch abgeleiteter Beurteilungswerte für PFAS in Lebens- und Futtermitteln hat das Ministerium für Ernährung, Ländlichen Raum und Verbraucherschutz Baden-Württemberg (MLR) auf Basis von Leitwerten und Orientierungswerten des UBA für PFAS in Trinkwasser und Daten zu Verzehrsgewohnheiten sogenannte „Vorläufige Beurteilungswerte“ abgeleitet. Diese Werte werden laufend überprüft und angepasst bzw. zurückgezogen, z. B. wenn toxikologisch abgeleitete Werte verfügbar werden, wie die vom September 2020 von der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) abgeleiteten gesundheitsbasierten Richtwerte für die aus gesundheitlicher Sicht wichtigsten PFAS, die sich im menschlichen Körper anreichern. Die EFSA hat hier in ihrer Stellungnahme eine tolerierbare wöchentliche Aufnahmemenge (TWI) für die Summe aus PFOA, PFOS, PFHxS und PFNA von 4,4 Nanogramm pro Kilogramm Körpergewicht bei lebenslanger Aufnahme festgelegt.

Da im Vor-Ernte-Monitoring aus Kapazitätsgründen nicht alle bekannten kontaminierten Flächen untersucht werden können, erfolgt eine risikoorientierte Auswahl der zu beprobenden Flächen. Dabei wird die Erfahrung genutzt, dass die verschiedenen angebauten Kulturen PFAS in unterschiedlicher Höhe in die geernteten Pflanzenteile aufnehmen. Zusätzlich wurden sogenannte Bodenkategorien entwickelt, die eine Einschätzung ermöglichen, welche Kulturen zum Anbau auf mit PFAS kontaminierten Flächen noch geeignet sind. Auf Basis der PFAS-Gehalte im Bodeneluat nach DIN 19529 werden die Böden in vier Kategorien eingeteilt (Tabelle 5). Auf Flächen der Bodenkategorie 1 bestehen keine Einschränkungen im Anbau und es ist kein Vor-Ernte-Monitoring erforderlich. Auf Flächen der Bodenkategorien 2 bis 4 bestehen Anbaubeschränkungen und es ist ggf. ein Vor-Ernte-Monitoring erforderlich.

Die Beschränkungen und Empfehlungen werden jährlich in einer Arbeitsgruppe der beteiligten Behörden überprüft und ggf. angepasst. Die aktuellen Regelungen werden zweimal jährlich bei Besprechungen mit den betroffenen Landwirten vorgestellt. Das Programm des Vor-Ernte-Monitorings wird begleitet durch ein „Bewirtschaftungs- und Minimierungskonzept“. Dabei handelt es sich um eine Einzelbetriebliche Spezialberatung, die durch eine am zuständigen Regierungspräsidium angesiedelte Person erfolgt. So kann in Einzelgesprächen auf die jeweils individuelle Situation betroffener Betriebe eingegangen werden. Auf Basis der verfügbaren Daten aus bodenschutzrechtlicher Erkundung und dem Vor-Ernte-Monitoring werden Konzepte zur möglichen Nutzung von mit PFAS-kontaminierten Flächen unter Wahrung des gesundheitlichen Verbraucherschutzes erarbeitet.

Die Kombination aus Vor-Ernte-Monitoring sowie Bewirtschaftungs- und Minimierungskonzept hat sich unter den besonders problematischen Bedingungen der PFAS-Kontaminationen in Mittelbaden bisher als brauchbarer Weg für einen behördlichen Umgang mit der Situation erwiesen. Allerdings ist der Aufwand erheblich und erfordert den Einsatz beträchtlicher Mittel aus öffentlicher Hand.

Weiterer Forschungsbedarf

Der Forschungsbedarf zur Beurteilung des Transfers von PFAS im Wirkungspfad Boden-Nutzpflanze ist weiterhin beträchtlich. Hier ist insbesondere zu nennen:

- ▶ das Abbauverhalten von Präkursoren in der Umwelt
- ▶ die Bildung von Nicht-extrahierbaren Rückständen (NER) im Boden und deren langfristiges Verhalten. Sind NER eine langfristige Quelle für Perfluorcarbonsäuren und Perfluorsulfonsäuren, die dann für den Transfer in Pflanzen zur Verfügung stehen?
- ▶ die Entwicklung bzw. Erweiterung von Simulationsmodellen für den Transfer von PFAS im Wirkungspfad Boden-Pflanze unter Berücksichtigung des Abbaus von Präkursoren und der Bildung von NER
- ▶ Untersuchungen zum Einfluss physiologischer Eigenschaften unterschiedlicher Arten von Kulturpflanzen auf den Transfer von PFAS aus Umweltmedien in die Pflanze und deren Translokation in unterschiedliche Pflanzenorgane
- ▶ Überprüfung der Relevanz des Transfers von langkettigen Perfluorcarbonsäuren und Perfluorsulfonsäuren sowie von Präkursoren im Wirkungspfad Boden-Pflanze sowie Untersuchungen zu möglichen Transformationen von Präkursoren in der Pflanze und pflanzlicher Phase-I-, -II- und -III-Metabolite
- ▶ Untersuchungen zum langfristigen Verhalten von PFAS an real kontaminierten Standorten (z. B. zeitliche/jahreszeitliche Variation von PFAS im Bodenwasser bzw. im Bodeneluat, Einfluss von Umweltbedingungen wie Temperatur, Bodenwassergehalt, physikalische und chemische Bodeneigenschaften)
- ▶ Weitere Untersuchungen zu Herkunft, Verhalten und Relevanz von ultra-kurzkettigen PFAS im System Boden-Pflanze
- ▶ Überprüfung der Versuchskonzeptionen für Untersuchungen des Transfers von PFAS im Wirkungspfad Boden-Pflanze (z. B. Eignung unterschiedlicher Ansätze wie Feld- und Gefäßversuche, hydroponische Versuche, Bewertung der Grenzen der gewonnenen Erkenntnisse, Quantifizierung der Abhängigkeiten zwischen Transferfaktoren und gewähltem Versuchsansatz)
- ▶ Weitere Verbesserung und Standardisierung der analytischen Verfahren (Eluatanalysen vs. methanolische Extraktion, Stoffspektrum, Summenparameter, Probenvorbereitung)

Mindestanforderungen für die Ableitung von Prüfwerten für PFAS

Die Ableitung von Prüfwerten für PFAS stellt eine große Herausforderung dar, da die Substanzklasse sehr divers ist und zum Umweltverhalten sowie der Toxizität vieler PFAS-Verbindungen noch Forschungsbedarf besteht. Aus den in dieser Studie zusammengefassten Literaturquellen sowie den im Rahmen dieser Studie durchgeführten Versuchen zeigt sich jedoch die dringende Notwendigkeit zur Regulierung der Substanzklasse, da ein erhebliches Potential zur Übertragung von PFAS aus dem Boden über pflanzliche Aufwüchse in die Nahrungskette existiert. Untergrenzen für PFAS-Bodengehalte für den Transfer in Pflanzen konnten weder in dieser noch in anderen Studien bislang bestimmt werden. Aufwuchsversuche von Weidelgras mit Böden von Bodendauerbeobachtungsflächen ohne PFAS-Kontamination zeigten z. B. dennoch eine messbare PFAS-Akkumulation im Weidelgrasaufwuchs (LTZ & LUBW, nicht publiziert).

Neben dem oben formulierten weiteren Forschungsbedarf und den offenen Fragen zu Transferfaktoren besteht für die Ableitung von Prüfwerten die Notwendigkeit, deutschlandweit in verschiedenen Regionen und Landnutzungstypen PFAS-Hintergrundwerte von Böden zu erheben, die keinen bekannten Schadensfall aufweisen, um die ubiquitäre Hintergrundbelastung in Quantität und stofflicher Zusammensetzung zu ermitteln. Dies muss zeitgleich mit der Analyse der PFAS-Gehalte des Aufwuchses derselben Böden geschehen. Nach den bisherigen Erfahrungen erfolgt dies am besten an nicht-seneszenten, vegetativen Pflanzenteilen. Auch von bekannt kontaminierten Flächen werden erheblich mehr zeitgleich erhobene Daten zu Boden-Pflanze-Paaren benötigt, um den Transfer im Freiland besser abschätzen zu können. Weitere Untersuchungen zum Einfluss von Bodeneigenschaften auf den Transfer von PFAS in Pflanzen sind dabei von zentraler Bedeutung, wie in dieser Studie deutlich wurde. Dabei ist es wichtig, dass die verwendeten analytischen Methoden weiter verbessert und standardisiert werden. Die Messung von PFAS-Summenparametern zur Eruierung der potentiellen Nachlieferung perfluorierter Verbindungen wird hier ebenfalls eine wichtige Rolle spielen.

Für die Ableitung von Prüfwerten ist bei dieser komplexen Stoffgruppe eine interdisziplinäre Zusammenarbeit unter Einbeziehung von Personen diverser Fachgebiete notwendig, darunter Bodenwissenschaften, Toxikologie, Laboranalytik für PFAS in den verschiedenen Medien, Modellierung, Pflanzenphysiologie, Vollzug u. v. a.

Die Erforschung des Umweltverhaltens und der Toxizität von PFAS ist eine relativ junge Disziplin. Deshalb wird es notwendig sein, Prüf- und Maßnahmenwerte selbst nach einer zukünftigen Ableitung im Zeitverlauf zu überprüfen und an neue wissenschaftliche Erkenntnisse anzupassen.

8 Quellenverzeichnis

- Ahrens, L.; Norström, K.; Viktor, T.; Cousins, A.P.; Josefsson, S. (2015): Stockholm Arlanda Airport as a source of per- and polyfluoroalkyl substances to water, sediment and fish. In: *Chemosphere*, 129, S. 33 – 38.
- Amundsen, C.E.; Paulsrud, B.; Linjordet, R. (2005): Organiske forurensninger i kompost og biorest – En rapport frå BUS-projektet. Hg. v. rvf (RVF Utveckling, 12).
- Antweiler, R.C.; Taylor, H.E. (2008): Evaluation of statistical treatments of left-censored environmental data using coincident uncensored data sets – I. Summary statistics. In: *Environmental Science & Technology*, 42, 10, S. 3732 – 3738.
- Askeland, M.; Clarke, B.O.; Cheema, S.A.; Mendez, A.; Gasco, G.; Paz-Ferreiro, J. (2020): Biochar sorption of PFOS, PFOA, PFHxS and PFHxA in two soils with contrasting texture. In: *Chemosphere*, 249, S. 126072.
- Berger, T.W.; Tartowski, S.L.; Likens, G.E. (1997): Trifluoroacetate Retention in a Northern Hardwood Forest Soil. In: *Environmental Science & Technology*, 31, 7, S. 1916 – 1921.
- Binelli, A.; Sarkar, S.K.; Chatterjee, M.; Riva, C.; Parolini, M.; Bhattacharya, B.d.; Bhattacharya, A.K.; Satpathy, K.K. (2007): Concentration of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment cores of Sundarban mangrove wetland, northeastern part of Bay of Bengal (India). In: *Marine Pollution Bulletin*, 54, 8, S. 1220 – 1229.
- Bintein, S.; Devillers, J.; Karcher, W. (1993): Nonlinear dependence of fish bioconcentration on n-octanol/water partition coefficient. In: *SAR and QSAR in environmental research*, 1, 1, S. 29 – 39.
- Bizkarguenaga, E.; Zabaleta, I.; Mijangos, L.; Iparraguirre, A.; Fernández, L.A.; Prieto, A.; Zuloaga, O. (2016a): Uptake of perfluorooctanoic acid, perfluorooctane sulfonate and perfluorooctane sulfonamide by carrot and lettuce from compost amended soil. In: *Science of the Total Environment*, 571, S. 444 – 451.
- Bizkarguenaga, E.; Zabaleta, I.; Prieto, A.; Fernández, L.A.; Zuloaga, O. (2016b): 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.
- Björnsdotter, M.K.; Yeung, L.W.Y.; Kärrman, A.; Jogsten, I.E. (2019): Ultra-short-chain perfluoroalkyl acids including trifluoromethane sulfonic acid in water connected to known and suspected point sources in Sweden. In: *Environmental Science & Technology*, 53, 19, S. 11093 – 11101.
- Blaine, A.C.; Rich, C.D.; Hundal, L.S.; Lau, C.; Mills, M.A.; Harris, K.M.; Higgins, C.P. (2013): Uptake of perfluoroalkyl acids into edible crops via land applied biosolids: Field and greenhouse studies. In: *Environmental Science & Technology*, 47, 24, S. 14062 – 14069.
- Blaine, A.C.; Rich, C.D.; Sedlacko, E.M.; Hundal, L.S.; Kumar, K.; Lau, C.; Mills, M.A.; Harris, K.M.; Higgins, C.P. (2014a): Perfluoroalkyl acid distribution in various plant compartments of edible crops grown in biosolids-amended soils. In: *Environmental Science & Technology*, 48, 14, S. 7858 – 7865.
- Blaine, A.C.; Rich, C.D.; Sedlacko, E.M.; Hyland, K.C.; Stushnoff, C.; Dickenson, E.R.V.; Higgins, C.P. (2014b): Perfluoroalkyl acid uptake in lettuce (*Lactuca sativa*) and strawberry (*Fragaria ananassa*) irrigated with reclaimed water. In: *Environmental Science & Technology*, 48, 24, S. 14361 – 14368.
- Brändli, R.C. (2006): Organic pollutants in Swiss compost and digestate – EPFL, CECOTOX. Dissertation. École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Lausanne, Faculté de l'environnement naturel, architectural et construit.
- Briggs, G.G.; Bromilow, R.H.; Evans, A.A. (1982): Relationships between lipophilicity and root uptake and translocation of non-ionised chemicals by barley. In: *Pesticide Science*, 13, 5, S. 495 – 504.

Briskin, D.P. (1994): Membranes and transport systems in plants – An overview. In: *Weed Science*, 42, 2, S. 255 – 262.

BSEF [Hrsg.] (2003): Major Brominated Flame Retardants Volume Estimates – Total Market Demand by Region in 2001. Bromine Science and Environmental Forum. <https://www.bsef.com/> (22.11.2019).

Buck, R.C.; Franklin, J.; Berger, U.; Conder, J.M.; Cousins, I.T.; Voogt, P. de; Jensen, A.A.; Kannan, K.; Mabury, S.A.; van Leeuwen, S.P.J. (2011): Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment – Terminology, classification, and origins. In: *Integrated environmental assessment and management*, 7, 4, S. 513 – 541.

Cahill, T.M.; Benesch, J.A.; Gustin, M.S.; Zimmerman, E.J.; Seiber, J.N. (1999): Simplified method for trace analysis of trifluoroacetic acid in plant, soil, and water samples using headspace gas chromatography. In: *Analytical Chemistry*, 71, 20, S. 4465 – 4471.

Campos Pereira, H.; Ullberg, M.; Kleja, D.B.; Gustafsson, J.P.; Ahrens, L. (2018): Sorption of perfluoroalkyl substances (PFASs) to an organic soil horizon – Effect of cation composition and pH. In: *Chemosphere*, 207, S. 183 – 191.

Chen, F.; Zeng, S.; Ma, J.; Li, X.; Zhang, S.; Zhu, Q. (2019a): Interactions between decabromodiphenyl ether and lead in soil-plant system. In: *Chemosphere*, 236, S. 124406.

Chen, H.; Yao, Y.; Zhao, Z.; Wang, Y.; Wang, Q.; Ren, C.; Wang, B.; Sun, H.; Alder, A.C.; Kannan, K. (2018): Multimedia distribution and transfer of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) surrounding two fluorochemical manufacturing facilities in Fuxin, China. In: *Environmental Science & Technology*, 52, 15, S. 8263 – 8271.

Chen, H.; Zhang, L.; Li, M.; Yao, Y.; Zhao, Z.; Munoz, G.; Sun, H. (2019b): Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in precipitation from mainland China – Contributions of unknown precursors and short-chain (C2–C3) perfluoroalkyl carboxylic acids. In: *Water Research*, 153, S. 169 – 177.

Chen, J.; Wang, C.; Shen, Z.-J.; Gao, G.-F.; Zheng, H.-L. (2017): Insight into the long-term effect of mangrove species on removal of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) from BDE-47 contaminated sediments. In: *Science of the Total Environment*, 575, S. 390 – 399.

Chen, J.; Zhou, H.C.; Wang, C.; Zhu, C.Q.; Tam, N.F.-Y. (2015): Short-term enhancement effect of nitrogen addition on microbial degradation and plant uptake of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in contaminated mangrove soil. In: *Journal of Hazardous Materials*, 300, S. 84 – 92.

Cheng, Z.; Wang, Y.; Wang, S.; Luo, C.; Li, J.; Chaemfa, C.; Jiang, H.; Zhang, G. (2014): The influence of land use on the concentration and vertical distribution of PBDEs in soils of an e-waste recycling region of South China. In: *Environmental pollution*, 191, S. 126 – 131.

Chow, K.L.; Man, Y.B.; Tam, N.F.Y.; Liang, Y.; Wong, M.H. (2015): Uptake and transport mechanisms of decabromodiphenyl ether (BDE-209) by rice (*Oryza sativa*). In: *Chemosphere*, 119, S. 1262 – 1267.

Chow, K.L.; Man, Y.B.; Tam, N.F.Y.; Liang, Y.; Wong, M.H. (2017): Removal of decabromodiphenyl ether (BDE-209) using a combined system involving TiO₂ photocatalysis and wetland plants. In: *Journal of Hazardous Materials*, 322, S. 263 – 269.

Collins, C.D.; Finnegan, E. (2010): Modeling the Plant Uptake of Organic Chemicals, Including the Soil–Air–Plant Pathway. In: *Environmental Science & Technology*, 44, 3, S. 998 – 1003.

Davson, H.; Danielli, J.F. (1943): The Permeability of Natural Membranes. Unter Mitarbeit von Harvey, E.N., Cambridge University Press, Cambridge, UK.

Demirtepe, H.; Imamoglu, I. (2019): Levels of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in treatment plant sludge – Implications on sludge management. In: Chemosphere, 221, S. 606 – 615.

Deng, D.; Liu, J.; Xu, M.; Zheng, G.; Guo, J.; Sun, G. (2016): Uptake, translocation and metabolism of decabromodiphenyl ether (BDE-209) in seven aquatic plants. In: Chemosphere, 152, S. 360 – 368.

DIN 38407-42, 2011: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 42: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Wasser – Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) nach Fest-Flüssig-Extraktion (F 42).

DIN 38414-14, 2011: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Schlamm und Sedimente (Gruppe S) – Teil 14: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Schlamm, Kompost und Boden – Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) (S 14).

Dobslaw, D.; Woiski, C.; Kiel, M.; Kuch, B.; Breuer, J. (2021): Plant uptake, translocation and metabolism of PBDEs in plants of food and feed industry – A review. In: Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 20, 1, S. 75 – 142.

Dreyer, A.; Neugebauer, F.; Rüdel, H.; Klein, R.; Lohmann, N.; Rauert, C.; Koschorreck, J. (2018): Halogenated flame retardants in tree samples applied as bioindicators for atmospheric pollution. In: Chemosphere, 208, S. 233 – 240.

ECHA European Chemicals Agency [Hrsg.] (2015): Background document to the Opinion on the Annex XV dossier proposing restrictions on Bis(pentabromophenyl)ether – ECHA/RAC/RES-O-0000006155-77-01/D. ECHA/SEAC/RES-O-0000006155-77-03/F, Helsinki (EC-Number 214-604-9).

EFSA (2011): Scientific Opinion on Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Food. In: EFSA Journal, 9, 5, S. 2156.

EFSA (2014): Reasoned opinion on the setting of MRLs for saflufenacil in various crops, considering the risk related to the metabolite trifluoroacetic acid (TFA). In: EFSA Journal, 12, 2, S. 3585.

Eggerstedt-Lehmann, F. (2005): Einsatz von mykorrhizierten Pflanzen in der Phytoremediation und ihr Einfluss auf Selbstreinigungsprozesse (Enhanced Natural Attenuation) in MKW-belasteten Böden. Dissertation. Universität Bremen.

DIN 19529, 2015: Elution von Feststoffen – Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg.

Eriksson, U. (2016): Contribution of polyfluoroalkyl phosphate esters (PAPs) and other precursor compounds to perfluoroalkyl carboxylates (PFCAs) in humans and the environment. Dissertation. Örebro University, Örebro, Chemistry.

Eun, H.; Yamazaki, E.; Taniyasu, S.; Miecznikowska, A.; Falandysz, J.; Yamashita, N. (2020): Evaluation of perfluoroalkyl substances in field-cultivated vegetables. In: Chemosphere, 239, S. 124750.

EURL-SRM (2017): EURL-SRM – Residue Findings Report - Residues of DFA and TFA in Samples of Plant Origin.

ECB [Hrsg.] (2003): European Union Risk Assessment Report. Diphenyl ether, octabromo deriv – 1st Priority List, 16. European Chemicals Bureau (ECB), Luxemburg (EUR 20403 EN).

Fan, Y.; Chen, S.-J.; Li, Q.-Q.; Zeng, Y.; Yan, X.; Mai, B.-X. (2020): Uptake of halogenated organic compounds (HOCs) into peanut and corn during the whole life cycle grown in an agricultural field. In: Environmental pollution, 263, S. 114400.

- FAO [Hrsg.] (2020): Statistics about crop production using FAOSTAT. Food and Agriculture Organisation of the United Nations (FAO). <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> (07.05.2020).
- Farzana, S.; Cheung, S.G.; Tam, N.F.Y. (2019): Effects of aquaculture effluents on fate of 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether (BDE-99) in contaminated mangrove sediment planted with *Kandelia obovata*. In: Science of the Total Environment, 691, S. 71 – 79.
- Felizeter, S.; Jüriling, H.; Kotthoff, M.; Voogt, P. de; McLachlan, M.S. (2021): Uptake of perfluorinated alkyl acids by crops – Results from a field study. In: Environmental science. Processes & impacts, 23, 8, S. 1158 – 1170.
- Felizeter, S.; McLachlan, M.S.; Voogt, P. de (2012): Uptake of perfluorinated alkyl acids by hydroponically grown lettuce (*Lactuca sativa*). In: Environmental Science & Technology, 46, 21, S. 11735 – 11743.
- Felizeter, S.; McLachlan, M.S.; Voogt, P. de (2014): Root uptake and translocation of perfluorinated alkyl acids by three hydroponically grown crops. In: Journal of Agricultural and Food Chemistry, 62, 15, S. 3334 – 3342.
- Feng, J.; Shen, X.; Chen, J.; Shi, J.; Xu, J.; Tang, C.; Brookes, P.C.; He, Y. (2019): Improved rhizoremediation for decabromodiphenyl ether (BDE-209) in E-waste contaminated soils. In: Soil Ecology Letters, 1, 3-4, S. 157 – 173.
- Fismes, J.; Perrin-Ganier, C.; Empereur-Bissonnet, P.; Morel, J.L. (2002): Soil-to-root transfer and translocation of polycyclic aromatic hydrocarbons by vegetables grown on industrial contaminated soils. In: Journal of Environment Quality, 31, 5, S. 1649.
- Frank, H.; Christoph, E.H.; Holm-Hansen, O.; Bullister, J.L. (2002): Trifluoroacetate in ocean waters. In: Environmental Science & Technology, 36, 1, S. 12 – 15.
- Fraser, A.J.; Webster, T.F.; McClean, M.D. (2009): Diet Contributes Significantly to the Body Burden of PBDEs in the General U.S. Population. In: Environmental Health Perspectives, 117, 10, S. 1520 – 1525.
- Freeling, F.; Behringer, D.; Heydel, F.; Scheurer, M.; Ternes, T.A.; Nödler, K. (2020): Trifluoroacetate in precipitation – deriving a benchmark data set. In: Environmental Science & Technology, 54, 18, S. 11210 – 11219.
- Freudenschuß, A.; Obersteiner, E.; Uhl, M. (2008): Organische Schadstoffe in Grünlandböden – REP-0158. Hg. v. Umweltbundesamt GmbH, Spittelauer Lände 5, 1090 Wien, Österreich.
- Freudenschuß, A.; Obersteiner, E.; Uhl, M. (2010): Organische Schadstoffe in Grünlandböden – TEIL 3 – Endbericht. REP-0268. Hg. v. Umweltbundesamt GmbH, Spittelauer Lände 5, 1090 Wien, Österreich.
- Gao, M.; Wang, G.; Lin, B.; Tariq, M.; Liu, K.; Zhang, W. (2019): Study on arbor leaf and ring as a potential biological indicator for atmospheric polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) distribution at e-wastes recycling sites. In: International Journal of Environmental Science and Technology, 16, 12, S. 8639 – 8652.
- García-Valcárcel, A.I.; Molero, E.; Escorial, M.C.; Chueca, M.C.; Tadeo, J.L. (2014): Uptake of perfluorinated compounds by plants grown in nutrient solution. In: Science of the Total Environment, 472, S. 20 – 26.
- Gellrich, V.; Stahl, T.; Knepper, T.P. (2012): Behavior of perfluorinated compounds in soils during leaching experiments. In: Chemosphere, 87, 9, S. 1052 – 1056.
- Gevao, B.; Semple, K.T.; Jones, K.C. (2000): Bound pesticide residues in soils – A review. In: Environmental pollution, 108, 1, S. 3 – 14.
- Ghisi, R.; Vamerali, T.; Manzetti, S. (2019): Accumulation of perfluorinated alkyl substances (PFAS) in agricultural plants: A review. In: Environmental Research, 169, S. 326 – 341.
- Glatz, J.F.C.; Luiken, Joost J F P; Bonen, A. (2010): Membrane fatty acid transporters as regulators of lipid metabolism: implications for metabolic disease. In: Physiological Reviews, 90, 1, S. 367 – 417.

- Gottschall, N.; Topp, E.; Edwards, M.; Payne, M.; Kleywegt, S.; Lapen, D.R. (2017): Brominated flame retardants and perfluoroalkyl acids in groundwater, tile drainage, soil, and crop grain following a high application of municipal biosolids to a field. In: Science of the Total Environment, 574, S. 1345 – 1359.
- Graziani, N.S.; Tames, M.F.; Mateos, A.C.; Silva, J.A.; Ramos, S.; Homem, V.; Ratola, N.; Carreras, H. (2019): Estimation of urban POP and emerging SVOC levels employing *Ligustrum lucidum* leaves. In: Atmospheric Pollution Research, 10, 5, S. 1524 – 1530.
- Gredelj, A.; Nicoletto, C.; Polesello, S.; Ferrario, C.; Valsecchi, S.; Lava, R.; Barausse, A.; Zanon, F.; Palmeri, L.; Guidolin, L.; Bonato, M. (2020a): Uptake and translocation of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in hydroponically grown red chicory (*Cichorium intybus* L.) – Growth and developmental toxicity, comparison with growth in soil and bioavailability implications. In: Science of the Total Environment, 720, S. 137333.
- Gredelj, A.; Nicoletto, C.; Valsecchi, S.; Ferrario, C.; Polesello, S.; Lava, R.; Zanon, F.; Barausse, A.; Palmeri, L.; Guidolin, L.; Bonato, M. (2020b): Uptake and translocation of perfluoroalkyl acids (PFAA) in red chicory (*Cichorium intybus* L.) under various treatments with pre-contaminated soil and irrigation water. In: Science of the Total Environment, 708, S. 134766.
- Guelfo, J.L.; Higgins, C.P. (2013): Subsurface transport potential of perfluoroalkyl acids at aqueous film-forming foam (AFFF)-impacted sites. In: Environmental Science & Technology, 47, 9, S. 4164 – 4171.
- Hale, R.C.; La Guardia, M.J.; Harvey, E.; Chen, D.; Mainor, T.M.; Luellen, D.R.; Hundal, L.S. (2012): Polybrominated Diphenyl Ethers in U.S. Sewage Sludges and Biosolids – Temporal and Geographical Trends and Uptake by Corn Following Land Application. In: Environmental Science & Technology, 46, 4, S. 2055 – 2063.
- Han, Z.-X.; Wang, N.; Zhang, H.-L.; Zhao, Y.-X. (2017): Bioaccumulation of PBDEs and PCBs in a small food chain at electronic waste recycling sites. In: Environmental Forensics, 18, 1, S. 44 – 49.
- Hankins, H.M.; Baldrige, R.D.; Xu, P.; Graham, T.R. (2015): Role of flippases, scramblases and transfer proteins in phosphatidylserine subcellular distribution. In: Traffic, 16, 1, S. 35 – 47.
- Harrington, B.; Albert, M.; Andler, J.A.; Bah, T.; Barbry-Blot, P.; Barraud, J.-F.; Barton, C. (2004-2020): Inkscape: Open Source Scalable Vector Graphics Editor. Version 0.92.3, Free Software Foundation, Inc. <http://www.inkscape.org> (10.05.2020).
- Hassanin, A.; Breivik, K.; Meijer, S.N.; Steinnes, E.; Thomas, G.O.; Jones, K.C. (2004): PBDEs in European Background Soils – Levels and Factors Controlling Their Distribution. In: Environmental Science & Technology, 38, 3, S. 738 – 745.
- He, Y.; Li, X.; Shen, X.; Jiang, Q.; Chen, J.; Shi, J.; Tang, X.; Xu, J. (2015): Plant-assisted rhizoremediation of decabromodiphenyl ether for e-waste recycling area soil of Taizhou, China. In: Environmental Science and Pollution Research, 22, 13, S. 9976 – 9988.
- Helsel, D.R. (2012): Statistics for censored environmental data using Minitab and R. 2. Auflage, Wiley, Hoboken, N.J, Wiley series in statistics in practice.
- Higgins, C.P.; Luthy, R.G. (2006): Sorption of perfluorinated surfactants on sediments. In: Environmental Science & Technology, 40, 23, S. 7251 – 7256.
- Hites, R.A. (2004): Polybrominated Diphenyl Ethers in the Environment and in People – A Meta-Analysis of Concentrations. In: Environmental Science & Technology, 38, 4, S. 945 – 956.
- Hu, Y.; Sun, Y.; Pei, N.; Zhang, Z.; Li, H.; Wang, W.; Xie, J.; Xu, X.; Luo, X.; Mai, B. (2020): Polybrominated diphenyl ethers and alternative halogenated flame retardants in mangrove plants from Futian National Nature Reserve of Shenzhen City, South China. In: Environmental pollution, 260, S. 114087.

- Huang, H.; Zhang, S.; Christie, P. (2011): Plant uptake and dissipation of PBDEs in the soils of electronic waste recycling sites. In: *Environmental pollution*, 159, 1, S. 238 – 243.
- Huang, H.; Zhang, S.; Christie, P.; Wang, S.; Xie, M. (2010): Behavior of decabromodiphenyl ether (BDE-209) in the soil-plant system: uptake, translocation, and metabolism in plants and dissipation in soil. In: *Environmental Science & Technology*, 44, 2, S. 663 – 667.
- Hwang, J.-I.; Lee, S.-E.; Kim, J.-E.; Arora, P.K. (2017): Comparison of theoretical and experimental values for plant uptake of pesticide from soil. In: *PLOS ONE*, 12, 2, e0172254.
- Jäger, B.P.; Rudolph, P.E. (2015): Über Ausreißertests. Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald; Leibnizinstitut für Nutztierbiologie, Greifswald, Dummerdorf.
- Janda, J.; Nödler, K.; Scheurer, M.; Happel, O.; Nürnberg, G.; Zwiener, C.; Lange, F.T. (2019): Closing the gap - inclusion of ultrashort-chain perfluoroalkyl carboxylic acids in the total oxidizable precursor (TOP) assay protocol. In: *Environmental science. Processes & impacts*, 21, 11, S. 1926 – 1935.
- Jia, H.-H.; Wang, X.-T.; Cheng, H.-X.; Zhou, Y.; Fu, R. (2019a): Pine needles as biomonitors of polybrominated diphenyl ethers and emerging flame retardants in the atmosphere of Shanghai, China – Occurrence, spatial distributions, and possible sources. In: *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 12, S. 12171 – 12180.
- Jia, W.; Ma, C.; White, J.C.; Yin, M.; Cao, H.; Wang, J.; Wang, C.; Sun, H.; Xing, B. (2019b): Effects of biochar on 2, 2', 4, 4', 5, 5'-hexabrominated diphenyl ether (BDE-153) fate in *Amaranthus mangostanus* L – Accumulation, metabolite formation, and physiological response. In: *Science of the Total Environment*, 651, S. 1154 – 1165.
- Jian, K.; Zhao, L.; Ya, M.; Zhang, Y.; Su, H.; Meng, W.; Li, J.; Su, G. (2020): Dietary intake of legacy and emerging halogenated flame retardants using food market basket estimations in Nanjing, eastern China. In: *Environmental pollution*, 258, S. 113737.
- Jiao, X.; Shi, Q.; Gan, J. (2020): Uptake, accumulation and metabolism of PFASs in plants and health perspectives – A critical review. In: *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45, 19, S. 1 – 32.
- Jing, P.; Rodgers, P.J.; Amemiya, S. (2009): High lipophilicity of perfluoroalkyl carboxylate and sulfonate – Implications for their membrane permeability. In: *Journal of the American Chemical Society*, 131, 6, S. 2290 – 2296.
- Johnson-Restrepo, B.; Kannan, K. (2009): An assessment of sources and pathways of human exposure to polybrominated diphenyl ethers in the United States. In: *Chemosphere*, 76, 4, S. 542 – 548.
- Kauck, E.A.; Diesslin, A.R. (1951): Some properties of perfluorocarboxylic acids. In: *Industrial & Engineering Chemistry*, 43, 10, S. 2332 – 2334.
- Kim, H.; Ekpe, O.D.; Lee, J.-H.; Kim, D.-H.; Oh, J.-E. (2019): Field-scale evaluation of the uptake of Perfluoroalkyl substances from soil by rice in paddy fields in South Korea. In: *Science of the Total Environment*, 671, S. 714 – 721.
- Kissa, E. (2001): Fluorinated surfactants and repellents. revised and expanded. 2. Auflage, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel.
- Klinčić, D.; Dvorščak, M.; Jagić, K.; Mendaš, G.; Herceg Romanić, S. (2020): Levels and distribution of polybrominated diphenyl ethers in humans and environmental compartments – A comprehensive review of the last five years of research. In: *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 6, S. 5744 – 5758.
- Kolattukudy, P.E. (1984): Biochemistry and function of cutin and suberin. In: *Canadian Journal of Botany*, 62, 12, S. 2918 – 2933.
- Kornberg, R.D.; McConnell, H.M. (1971): Inside-outside transitions of phospholipids in vesicle membranes. In: *Biochemistry*, 10, 7, S. 1111 – 1120.

- Krippner, J.; Brunn, H.; Falk, S.; Georgii, S.; Schubert, S.; Stahl, T. (2014): Effects of chain length and pH on the uptake and distribution of perfluoroalkyl substances in maize (*Zea mays*). In: Chemosphere, 94, S. 85 – 90.
- Krippner, J.; Falk, S.; Brunn, H.; Georgii, S.; Schubert, S.; Stahl, T. (2015): Accumulation potentials of perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs) and perfluoroalkyl sulfonic acids (PFASs) in maize (*Zea mays*). In: Journal of Agricultural and Food Chemistry, 63, 14, S. 3646 – 3653.
- Krzywinski, M.; Schein, J.; Birol, I.; Connors, J.; Gascoyne, R.; Horsman, D.; Jones, S.J.; Marra, M.A. (2009): Circos – An information aesthetic for comparative genomics. In: Genome Research, 19, 9, S. 1639 – 1645.
- Kuch, B.; Körner, W.; Hagenmaier, H. (2001): Monitoring von bromierten Flammschutzmitteln in Fließgewässern, Abwässern und Klärschlamm in Baden-Württemberg – Abschlussbericht FZKA-BWPLUS. Hg. v. Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg (LUBW), Karlsruhe.
- Kuch, B.; Schneider, C.; Rupp, S.; Recke, R.v.d.; Bopp, K.; Metzger, J.W. (2005): Polybromierte Diphenylether und Tetrabrombisphenol A: Untersuchungen zum Abbau und Metabolismus, Bestimmung in Nahrungsmitteln – Abschlussbericht BWPLUS. Hg. v. Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg (LUBW), Karlsruhe.
- Kuch, B.; Rupp, S.; Fischer, K.; Kranert, M.; Metzger, J.W. (2007): Untersuchungen von Komposten und Gärsubstraten auf organische Schadstoffe in Baden-Württemberg – Abschlussbericht. Hg. v. Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg (LUBW), Karlsruhe.
- Lalonde, S.; Wipf, D.; Frommer, W.B. (2004): Transport mechanisms for organic forms of carbon and nitrogen between source and sink. In: Annual Review of Plant Biology, 55, 1, S. 341 – 372.
- Lan, Z.; Zhou, M.; Yao, Y.; Sun, H. (2018): Plant uptake and translocation of perfluoroalkyl acids in a wheat-soil system. In: Environmental Science and Pollution Research, 25, 31, S. 30907 – 30916.
- Lange, F.T.; Scheurer, M.; Bierreth, C.; Borho, W.; Seeger, A.-K.; Dreher, P.; Nöltner, T. (2021): Air-drying of soil samples - A crucial step in the determination of leachable concentrations of per- and polyfluoroalkyl substances. In: Chemosphere, S. 128745.
- Lasee, S.; Subbiah, S.; Thompson, W.A.; Karnjanapiboonwong, A.; Jordan, J.; Payton, P.; Anderson, T.A. (2019): Plant uptake of per- and polyfluoroalkyl acids under a maximum bioavailability scenario. In: Environmental Toxicology and Chemistry.
- Law, R.J.; Allchin, C.R.; Boer, J. de; Covaci, A.; Herzke, D.; Lepom, P.; Morris, S.; Tronczynski, J.; Wit, C.A. de (2006): Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment. In: Chemosphere, 64, 2, S. 187 – 208.
- Lechner, M.; Knapp, H. (2011): Carryover of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) from soil to plant and distribution to the different plant compartments studied in cultures of carrots (*Daucus carota* ssp. *Sativus*), potatoes (*Solanum tuberosum*), and cucumbers (*Cucumis Sativus*). In: Journal of Agricultural and Food Chemistry, 59, 20, S. 11011 – 11018.
- Lee, H.; Mabury, S.A. (2014): Global distribution of polyfluoroalkyl and perfluoroalkyl substances and their transformation products in environmental solids. In: Lambropoulou, D.A.; Nollet, L.M. L. [Hrsg.]: Transformation products of emerging contaminants in the environment – Analysis, processes, occurrence, effects and risks, Wiley, Chichester, S. 797 – 825.
- Lee, H.; Tevlin, A.G.; Mabury, S.A.; Mabury, S.A. (2014): Fate of polyfluoroalkyl phosphate diesters and their metabolites in biosolids-applied soil: biodegradation and plant uptake in greenhouse and field experiments. In: Environmental Science & Technology, 48, 1, S. 340 – 349.
- Lee, L. (2020): NADA – Nondetects and Data Analysis for Environmental Data. Version 1.6-1.1. <https://cran.r-project.org/web/packages/NADA/index.html> (23.09.2021).

- Leisewitz, A.; Fengler, S.; Seel, P. (2003): Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe: Landesweite Untersuchung auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen – Zusammenfassender Abschlussbericht 1991 - 2003. Hg. v. Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG), Wiesbaden.
- Lesmeister, L.; Lange, F.T.; Breuer, J.; Biegel-Engler, A.; Giese, E.; Scheurer, M. (2021): Extending the knowledge about PFAS bioaccumulation factors for agricultural plants - A review. In: Science of the Total Environment, 766, S. 142640.
- Leung, A.O.W.; Luksemburg, W.J.; Wong, A.S.; Wong, M.H. (2007): Spatial Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers and Polychlorinated Dibenzo- p -dioxins and Dibenzofurans in Soil and Combusted Residue at Guiyu, an Electronic Waste Recycling Site in Southeast China. In: Environmental Science & Technology, 41, 8, S. 2730 – 2737.
- Li, F.; Su, Q.; Zhou, Z.; Liao, X.; Zou, J.; Yuan, B.; Sun, W. (2018a): Anaerobic biodegradation of 8:2 fluorotelomer alcohol in anaerobic activated sludge – Metabolic products and pathways. In: Chemosphere, 200, S. 124 – 132.
- Li, H.; Huang, W.X.; Gao, M.Y.; Li, X.; Xiang, L.; Mo, C.H.; Li, Y.W.; Cai, Q.Y.; Wong, M.H.; Wu, F.Y. (2020a): AM fungi increase uptake of Cd and BDE-209 and activities of dismutase and catalase in amaranth (*Amaranthus hypochondriacus* L.) in two contaminants spiked soil. In: Ecotoxicology and Environmental Safety, 195, S. 110485.
- Li, H.; Li, X.; Xiang, L.; Zhao, H.M.; Li, Y.W.; Cai, Q.Y.; Zhu, L.; Mo, C.H.; Wong, M.H. (2018b): Phytoremediation of soil co-contaminated with Cd and BDE-209 using hyperaccumulator enhanced by AM fungi and surfactant. In: Science of the Total Environment, 613-614, S. 447 – 455.
- Li, H.; Qu, R.; Yan, L.; Guo, W.; Ma, Y. (2015a): Field study on the uptake and translocation of PBDEs by wheat (*Triticum aestivum* L.) in soils amended with sewage sludge. In: Chemosphere, 123, S. 87 – 92.
- Li, H.; Shao, F.; Qiu, Y.; Ma, Y. (2019a): Solubility, uptake, and translocation of BDE 47 as affected by DOM extracted from agricultural wastes. In: Environmental Science and Pollution Research, 26, 19, S. 19871 – 19878.
- Li, P.; Oyang, X.; Zhao, Y.; Tu, T.; Tian, X.; Li, L.; Zhao, Y.; Li, J.; Xiao, Z. (2019b): Occurrence of perfluorinated compounds in agricultural environment, vegetables, and fruits in regions influenced by a fluorine-chemical industrial park in China. In: Chemosphere, 225, S. 659 – 667.
- Li, P.; Wu, H.; Li, Q.; Jin, J.; Wang, Y. (2015b): Brominated flame retardants in food and environmental samples from a production area in China – Concentrations and human exposure assessment. In: Environmental Monitoring and Assessment, 187, 11, S. 683.
- Li, R.; Ding, H.; Guo, M.; Shen, X.; Zan, Q. (2020b): Do pyrene and *Kandelia obovata* improve removal of BDE-209 in mangrove soils? In: Chemosphere, 240, S. 124873.
- Li, X.; Chen, A.Y.; Le Yu, Y.; Chen, X.X.; Xiang, L.; Zhao, H.M.; Mo, C.H.; Li, Y.W.; Cai, Q.Y.; Wong, M.H.; Li, H. (2019c): Effects of β -cyclodextrin on phytoremediation of soil co-contaminated with Cd and BDE-209 by arbuscular mycorrhizal amaranth. In: Chemosphere, 220, S. 910 – 920.
- Li, X.; Chen, A.Y.; Wu, Y.; Wu, L.; Xiang, L.; Zhao, H.M.; Cai, Q.Y.; Li, Y.W.; Mo, C.H.; Wong, M.H.; Li, H. (2018c): Applying β -cyclodextrin to amaranth inoculated with white-rot fungus for more efficient remediation of soil co-contaminated with Cd and BDE-209. In: Science of the Total Environment, 634, S. 417 – 426.
- Li, Y.; Chiou, C.T.; Li, H.; Schnoor, J.L. (2019d): Improved prediction of the bioconcentration factors of organic contaminants from soils into plant/crop roots by related physicochemical parameters. In: Environment International, 126, S. 46 – 53.

- Lin, Q.; Zhou, C.; Chen, L.; Li, Y.; Huang, X.; Wang, S.; Qiu, R.; Tang, C. (2020): Accumulation and associated phytotoxicity of novel chlorinated polyfluorinated ether sulfonate in wheat seedlings. In: Chemosphere, 249, S. 126447.
- Liu, J.; Wang, N.; Szostek, B.; Buck, R.C.; Panciroli, P.K.; Folsom, P.W.; Sulecki, L.M.; Bellin, C.A. (2010): 6-2 Fluorotelomer alcohol aerobic biodegradation in soil and mixed bacterial culture. In: Chemosphere, 78, 4, S. 437 – 444.
- Liu, Z.; Lu, Y.; Shi, Y.; Wang, P.; Jones, K.; Sweetman, A.J.; Johnson, A.C.; Zhang, M.; Zhou, Y.; Lu, X.; Su, C.; Sarvajayakesavaluc, S.; Khan, K. (2017): Crop bioaccumulation and human exposure of perfluoroalkyl acids through multi-media transport from a mega fluorochemical industrial park, China. In: Environment International, 106, S. 37 – 47.
- Liu, Z.; Lu, Y.; Song, X.; Jones, K.; Sweetman, A.J.; Johnson, A.C.; Zhang, M.; Lu, X.; Su, C. (2019): Multiple crop bioaccumulation and human exposure of perfluoroalkyl substances around a mega fluorochemical industrial park, China: Implication for planting optimization and food safety. In: Environment International, 127, S. 671 – 684.
- Lorber, M. (2008): Exposure of Americans to polybrominated diphenyl ethers. In: Journal of exposure science & environmental epidemiology, 18, 1, S. 2 – 19.
- Lu, M.; Zhang, Z.-Z. (2014): Phytoremediation of soil co-contaminated with heavy metals and deca-BDE by co-planting of *Sedum alfredii* with tall fescue associated with *Bacillus cereus* JP12. In: Plant and Soil, 382, 1-2, S. 89 – 102.
- Lu, M.; Zhang, Z.-Z.; Su, X.-L.; Xu, Y.-X.; Wu, X.-J.; Zhang, M. (2013): Effect of copper on in vivo fate of BDE-209 in pumpkin. In: Journal of Hazardous Materials, 262, S. 311 – 317.
- Ma, J.; Zhang, Q.; Chen, F.; Zhu, Q.; Wang, Y.; Liu, G. (2020): Remediation of PBDEs-metal co-contaminated soil by the combination of metal stabilization, persulfate oxidation and bioremediation. In: Chemosphere, 252, S. 126538.
- Malmvärn, A.; Marsh, G.; Kautsky, L.; Athanasiadou, M.; Bergman, Å.; Asplund, L. (2005): Hydroxylated and Methoxylated Brominated Diphenyl Ethers in the Red Algae *Ceramium tenuicorne* and Blue Mussels from the Baltic Sea. In: Environmental Science & Technology, 39, 9, S. 2990 – 2997.
- Marb, C.; Scheithauer, M.; Bittl, T.; Köhler, R.; Veit, N. (2003): Kompostierung von Bioabfällen mit anderen organischen Abfällen – Abschlussbericht. Bayerisches Landesamt für Umweltschutz (LfU), Augsburg.
- Martellini, T.; Diletti, G.; Scortichini, G.; Lolini, M.; Lanciotti, E.; Katsoyiannis, A.; Cincinelli, A. (2016): Occurrence of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in foodstuffs in Italy and implications for human exposure. In: Food and Chemical Toxicology, 89, 5, S. 32 – 38.
- McLachlan, M.S.; Felizeter, S.; Klein, M.; Kotthoff, M.; Voogt, P. de (2019): Fate of a perfluoroalkyl acid mixture in an agricultural soil studied in lysimeters. In: Chemosphere, 223, S. 180 – 187.
- Meylan, W.M.; Howard, P.H.; Boethling, R.S.; Aronson, D.; Printup, H.; Gouchie, S. (1999): Improved method for estimating bioconcentration/bioaccumulation factor from octanol/water partition coefficient. In: Environmental Toxicology and Chemistry, 18, 4, S. 664 – 672.
- Milinic, J.; Lacorte, S.; Vidal, M.; Rigol, A. (2015): Sorption behaviour of perfluoroalkyl substances in soils. In: Science of the Total Environment, 511, S. 63 – 71.
- Mueller, D.K.; Schertz, T.L.; Martin, J.D.; Sandstrom, M.W. (2015): Design, analysis, and interpretation of field quality – Control data for water-sampling projects. book 4, chap. C4, US Geological Survey, Techniques and Methods.

- Mueller, K.E.; Mueller-Spitz, S.R.; Henry, H.F.; Vonderheide, A.P.; Soman, R.S.; Kinkle, B.K.; Shann, J.R. (2006): Fate of Pentabrominated Diphenyl Ethers in Soil – Abiotic Sorption, Plant Uptake, and the Impact of Interspecific Plant Interactions. In: Environmental Science & Technology, 40, 21, S. 6662 – 6667.
- Murano, H.; Otani, T.; Seike, N. (2010): Dieldrin-dissolving abilities of the xylem saps of several plant families, particularly *Cucurbita pepo* L. In: Environmental Toxicology and Chemistry, 29, 10, S. 2269 – 2277.
- Navarro, I.; La Torre, A. de; Sanz, P.; Porcel, M.Á.; Pro, J.; Carbonell, G.; Martínez, María de Los Ángeles (2017): Uptake of perfluoroalkyl substances and halogenated flame retardants by crop plants grown in biosolids-amended soils. In: Environmental Research, 152, S. 199 – 206.
- Nendza, M. (1991): QSARs of bioconcentration - validity assessment of log P/log BCF correlations. In: Nagel, R.; Loskill, R. [Hrsg.]: Bioaccumulation in aquatic systems – Contributions to the assessment; proceedings of an international workshop, Berlin 1990, 1. ed., VCH, Weinheim.
- Onofri, A.; Piepho, H.-P.; Kozak, M. (2018): Analysing censored data in agricultural research – A review with examples and software tips. In: Annals of Applied Biology, 174, S. 3 – 13.
- Pan, L.; Sun, J.; Wu, X.; Wei, Z.; Zhu, L. (2016): Transformation of hydroxylated and methoxylated 2,2',4,4',5-brominated diphenyl ether (BDE-99) in plants. In: Journal of Environmental Sciences, 49, S. 197 – 202.
- Pan, Y.; Chen, J.; Zhou, H.; Cheung, S.G.; Tam, N.F.Y. (2020): Degradation of BDE-47 in mangrove sediments with amendment of extra carbon sources. In: Marine Pollution Bulletin, 153, S. 110972.
- Peel, D.; Bravington, M.V.; Kelly, N.; Wood, S.N.; Knuckey, I. (2013): Model-Based Approach to Designing a Fishery-Independent Survey. In: Journal of Agricultural, Biological, and Environmental Statistics, 18, S. 1 – 21.
- Pi, N.; Wu, Y.; Zhu, H.W.; Wong, Y.S.; Tam, N.F.Y. (2017): The uptake of mixed PAHs and PBDEs in wastewater by mangrove plants under different tidal flushing regimes. In: Environmental pollution, 231, S. 104 – 114.
- Pier, M.D.; Zeeb, B.A.; Reimer, K.J. (2002): Patterns of contamination among vascular plants exposed to local sources of polychlorinated biphenyls in the Canadian Arctic and Subarctic. In: Science of the Total Environment, 297, 1-3, S. 215 – 227.
- Pinheiro, J.; Bates, D.; DebRoy, S.; Sarkar, D.; EISPAC authors; Heisterkamp, S.; van Willigen, B.; Ranke, J.; R Core Team (2020): nlme – Linear and Nonlinear Mixed Effects Models. Version 3.1-148. <https://CRAN.R-project.org/package=nlme>.
- R Core Team (2020): R – A language and environment for statistical computing. Version 3.6, Wien, R Foundation for Statistical Computing. <https://www.R-project.org/> (22.09.2021).
- R Core Team (2021): R – A language and environment for statistical computing. Version 4.0, Wien, R Foundation for Statistical Computing. <https://www.R-project.org/> (22.09.2021).
- Raven, P.H.; Evert, R.F.; Eichhorn, S.E. (2006): Biologie der Pflanzen. 4. Auflage, De Gruyter, Berlin.
- Regierungspräsidium Karlsruhe [Hrsg.] (2018): PFC-Problematik: Zwischenbilanz und Ausblick – Eine Bürgerinformation. August 2018.
- Regierungspräsidium Karlsruhe [Hrsg.] (2021): PFC-Problematik in Nord- und Mittelbaden: Statusbericht – Berichtszeitraum Juli bis Dezember 2020.
- Regierungspräsidium Karlsruhe; LTZ Augustenberg [Hrsg.] (2021): Merkblatt für den Anbau landwirtschaftlicher Kulturen auf Flächen mit PFC-Verunreinigungen in Mittel- und Nordbaden.
- Reimer, L.K. (2018): Carryover von Per- und Polyfluoralkylsubstanzen (PFAS) in pflanzliche Erzeugnisse und Kulturpflanzen. Bachelorarbeit. Justus-Liebig-Universität, Gießen, Institut für Bodenkunde.

Royal Society of Chemistry [Hrsg.] (2020): ChemSpider – Search and share chemistry. www.chemspider.com (11.11.2020).

Sacher, F.; Lange, F.T.; Nödler, K.; Scheurer, M.; Müller, J.; Nürnberg, G.; Janda, J.; Freeling, F.; Muschket, M.; Keltsch, N.; Paschke, H.; Reemtsma, T.; Berger, U.; Zwiener, C.; Tisler, S.; Bugsel, B.; Schlummer, M.; Gruber, L.; Breuer, J.; Mechler, M.; Beiser, D.; Köhler, H.-R.; Wilhelm, S.; Lorenz, C. (2019): Forschungsbericht BWPLUS – Optimierung der EOF-Analytik unter Berücksichtigung der Beiträge verschiedener Stoffklassen poly- und perfluorierter Verbindungen. Förderkennzeichen: L7517011 - 16.

Schechter, A.; Päpke, O.; Harris, T.R.; Tung, K.C.; Musumba, A.; Olson, J.; Birnbaum, L. (2006): Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Levels in an Expanded Market Basket Survey of U.S. Food and Estimated PBDE Dietary Intake by Age and Sex. In: *Environmental Health Perspectives*, 114, 10, S. 1515 – 1520.

Scheurer, M.; Nödler, K.; Freeling, F.; Janda, J.; Happel, O.; Riegel, M.; Müller, U.; Storck, F.R.; Fleig, M.; Lange, F.T.; Brunsch, A.; Brauch, H.-J. (2017): Small, mobile, persistent: Trifluoroacetate in the water cycle – Overlooked sources, pathways, and consequences for drinking water supply. In: *Water Research*, 126, S. 460 – 471.

Schilling Costello, M.C.; Lee, L.S. (2020): Sources, Fate, and Plant Uptake in Agricultural Systems of Per- and Polyfluoroalkyl Substances. In: *Current Pollution Reports*, 164, S. 322.

Schulze, S.; Zahn, D.; Montes, R.; Rodil, R.; Quintana, J.B.; Knepper, T.P.; Reemtsma, T.; Berger, U. (2019): Occurrence of emerging persistent and mobile organic contaminants in European water samples. In: *Water Research*, 153, S. 80 – 90.

Sellström, U.; Wit, C.A. de; Lundgren, N.; Tysklind, M. (2005): Effect of Sewage-Sludge Application on Concentrations of Higher-Brominated Diphenyl Ethers in Soils and Earthworms. In: *Environmental Science & Technology*, 39, 23, S. 9064 – 9070.

She, Y.-Z.; Wu, J.-P.; Zhang, Y.; Peng, Y.; Mo, L.; Luo, X.-J.; Mai, B.-X. (2013): Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers and several alternative halogenated flame retardants in a small herbivorous food chain. In: *Environmental pollution*, 174, S. 164 – 170.

Sjödin, A.; Carlsson, H.; Thuresson, K.; Sjölin, S.; Bergman, Å.; Östman, C. (2001): Flame Retardants in Indoor Air at an Electronics Recycling Plant and at Other Work Environments. In: *Environmental Science & Technology*, 35, 3, S. 448 – 454.

Stahl, T.; Ackmann, R.; Georgii, S.; Wohlfarth, R.; Brunn, H. (2007): Perfluorierte Tenside (PFT) – Verwendung, Vorkommen und Aufnahme mit Trinkwasser und Nahrung. In: *Ernährung*, 1, S. 27 – 35.

Stahl, T.; Falk, S.; Georgii, S.; Brunn, H.; Heyn, J.; Koch, D.; Sandhäger, A.; Schaaf, H. (2013a): Lysimeter Langzeitexperiment zur Untersuchung des Sickerhaltens von Perfluorierten Tensiden (PFT) und dem Übergang vom Boden in Pflanzen – Ergebnisse einer Pilotstudie. Tagung: 125. VDLUFA Kongress – Untersuchen, Bewerten, Beraten, Forschen: 125 Jahre VDLUFA im Dienste von Landwirtschaft, Umwelt- und Verbraucherschutz, Technische Universität Berlin, 17.–20.09.2013, Berlin, S. 32.

Stahl, T.; Heyn, J.; Thiele, H.; Hüther, J.; Failing, K.; Georgii, S.; Brunn, H. (2009): Carryover of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) from soil to plants. In: *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 57, 2, S. 289 – 298.

Stahl, T.; Riebe, R.A.; Falk, S.; Failing, K.; Brunn, H. (2013b): 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.

Stapleton, H.M.; Kelly, S.M.; Allen, J.G.; McClean, M.D.; Webster, T.F. (2008): Measurement of Polybrominated Diphenyl Ethers on Hand Wipes – Estimating Exposure from Hand-to-Mouth Contact. In: *Environmental Science & Technology*, 42, 9, S. 3329 – 3334.

Strasburger, E.; Bresinsky, A.; Körner, C.; Kadereit, J.W.; Neuhaus, G.; Sonnewald, U. (2008): *Lehrbuch der Botanik*. 36. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.

Suga, S.; Murai, M.; Kuwagata, T.; Maeshima, M. (2003): Differences in aquaporin levels among cell types of radish and measurement of osmotic water permeability of individual protoplasts. In: *Plant & Cell Physiology*, 44, 3, S. 277 – 286.

Sun, M.; Cui, J.; Guo, J.; Zhai, Z.; Zuo, P.; Zhang, J. (2020a): Fluorochemicals biodegradation as a potential source of trifluoroacetic acid (TFA) to the environment. In: *Chemosphere*, 254, S. 126894.

Sun, Y.; Wang, C.; Xu, X.; Ruan, H. (2020b): Responses of plants to polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) induced phytotoxicity – A hierarchical meta-analysis. In: *Chemosphere*, 240, S. 124865.

Szákóvá, J.; Pulkrabová, J.; Černý, J.; Mercl, F.; Švarcová, A.; Gramblička, T.; Najmanová, J.; Tlustoš, P.; Balík, J. (2019): Selected persistent organic pollutants (POPs) in the rhizosphere of sewage sludge-treated soil – Implications for the biodegradability of POPs. In: *Archives of Agronomy and Soil Science*, 65, 7, S. 994 – 1009.

Taiz, L.; Zeiger, E. (2010): *Plant physiology*. 5. Auflage, Sinauer Associates Inc., Sunderland, Massachusetts, US.

Tao, F.; Abdallah, M.A.-E.; Harrad, S. (2016): Emerging and Legacy Flame Retardants in UK Indoor Air and Dust – Evidence for Replacement of PBDEs by Emerging Flame Retardants? In: *Environmental Science & Technology*, 50, 23, S. 13052 – 13061.

Teuten, E.L.; Rowland, S.J.; Galloway, T.S.; Thompson, R.C. (2007): Potential for plastics to transport hydrophobic contaminants. In: *Environmental Science & Technology*, 41, 22, S. 7759 – 7764.

Tian, M.; Chen, S.-J.; Wang, J.; Luo, Y.; Luo, X.-J.; Mai, B.-X. (2012): Plant Uptake of Atmospheric Brominated Flame Retardants at an E-Waste Site in Southern China. In: *Environmental Science & Technology*, 46, 5, S. 2708 – 2714.

Ueno, D.; Darling, C.; Alaei, M.; Pacepavicius, G.; Teixeira, C.; Campbell, L.; Letcher, R.J.; Bergman, Å.; Marsh, G.; Muir, D. (2008): Hydroxylated Polybrominated Diphenyl Ethers (OH-PBDEs) in the Abiotic Environment – Surface Water and Precipitation from Ontario, Canada. In: *Environmental Science & Technology*, 42, 5, S. 1657 – 1664.

UM [Hrsg.] (2018): Anwendung der Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS-Werte) für per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC) zur Beurteilung nachteiliger Veränderungen der Beschaffenheit des Grund- und Sickerwassers aus schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten. Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg, Stuttgart.

VDLUFA-Verbandsmethode MB1-A 4.1.3.2 (1991): Direkte Bestimmung von organischen Kohlenstoff durch Verbrennung bei 550°C und Gasanalyse. In: VDLUFA [Hrsg.]: *Die Untersuchung von Böden*, 4. Auflage, VDLUFA-Verl., Darmstadt, Methodenbuch, 1, 7. Teilffg. 2016.

VDLUFA-Verbandsmethode MB1-D 2.1 (1991): Bestimmung der Bodenart des Feinbodens mit der Fingerprobe. In: VDLUFA [Hrsg.]: *Die Untersuchung von Böden*, 4. Auflage, VDLUFA-Verl., Darmstadt, Methodenbuch, 1, 2. Teilffg. 1997.

VDLUFA-Verbandsmethode MB7-3.3.2.5 (2011): Bestimmung von Perfluoroktancarbonsäure (PFOA) und Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) als Leitsubstanzen der perfluorierten Chemikalien (PFC) in Futtermitteln mittels Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion. In: VDLUFA [Hrsg.]: *Umweltanalytik*. Unter Mitarbeit von Janßen, E. und Bessler, R., 4. neubearb. und erw. Aufl., VDLUFA-Verl., Darmstadt, Methodenbuch, 7.

- Venkatesan, A.K.; Halden, R.U. (2014): Brominated flame retardants in U.S. biosolids from the EPA national sewage sludge survey and chemical persistence in outdoor soil mesocosms. In: Water Research, 55, S. 133 – 142.
- Vrkoslavová, J.; Demnerová, K.; Macková, M.; Zemanová, T.; Macek, T.; Hajšlová, J.; Pulkrabová, J.; Hrádková, P.; Stiborová, H. (2010): Absorption and translocation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) by plants from contaminated sewage sludge. In: Chemosphere, 81, 3, S. 381 – 386.
- Wan, W.; Huang, H.; Lv, J.; Han, R.; Zhang, S. (2017): Uptake, translocation, and biotransformation of organophosphorus esters in wheat (*Triticum aestivum* L.). In: Environmental Science & Technology, 51, 23, S. 13649 – 13658.
- Wang, C.; Ma, C.; Jia, W.; Wang, D.; Sun, H.; Xing, B. (2017): Combined effects of dissolved humic acids and tourmaline on the accumulation of 2, 2', 4, 4', 5, 5'- hexabrominated diphenyl ether (BDE-153) in *Lactuca sativa*. In: Environmental pollution, 231, S. 68 – 77.
- Wang, G.; Liu, Y.; Tao, W.; Zhao, X.; Wang, H.; Lou, Y.; Li, N.; Liu, Y. (2020a): Assessing microbial degradation degree and bioavailability of BDE-153 in natural wetland soils – Implication by compound-specific stable isotope analysis. In: Environmental pollution, 260, S. 114014.
- Wang, J.; Huang, T.; Tao, X.; Li, H.; Duan, X.; Zou, M.; Lu, G. (2019): Rapid biodegradation of 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether (BDE-47) by *Achromobacter xylosoxidans* GYP4. In: Desalination and Water Treatment, 162, S. 353 – 363.
- Wang, J.; Liu, L.; Wang, J.; Pan, B.; Fu, X.; Zhang, G.; Zhang, L.; Lin, K. (2015): Distribution of metals and brominated flame retardants (BFRs) in sediments, soils and plants from an informal e-waste dismantling site, South China. In: Environmental Science and Pollution Research, 22, 2, S. 1020 – 1033.
- Wang, M.J.; Jones, K.C. (1994): Uptake of chlorobenzenes by carrots from spiked and sewage sludge-amended soil. In: Environmental Science & Technology, 28, 7, S. 1260 – 1267.
- Wang, N.; Szostek, B.; Buck, R.C.; Folsom, P.W.; Sulecki, L.M.; Gannon, J.T. (2009): 8-2 fluorotelomer alcohol aerobic soil biodegradation – Pathways, metabolites, and metabolite yields. In: Chemosphere, 75, 8, S. 1089 – 1096.
- Wang, S.; Wang, Y.; Luo, C.; Li, J.; Yin, H.; Zhang, G. (2016a): Plant selective uptake of halogenated flame retardants at an e-waste recycling site in southern China. In: Environmental pollution, 214, S. 705 – 712.
- Wang, S.; Wang, Y.; Song, M.; Luo, C.; Li, J.; Zhang, G. (2016b): Distributions and compositions of old and emerging flame retardants in the rhizosphere and non-rhizosphere soil in an e-waste contaminated area of South China. In: Environmental pollution, 208, S. 619 – 625.
- Wang, S.; Zhang, S.; Huang, H.; Christie, P. (2011a): Behavior of decabromodiphenyl ether (BDE-209) in soil – Effects of rhizosphere and mycorrhizal colonization of ryegrass roots. In: Environmental pollution, 159, 3, S. 749 – 753.
- Wang, S.; Zhang, S.; Huang, H.; Lu, A.; Ping, H. (2012): Debrominated, hydroxylated and methoxylated metabolism in maize (*Zea mays* L.) exposed to lesser polybrominated diphenyl ethers (PBDEs). In: Chemosphere, 89, 11, S. 1295 – 1301.
- Wang, S.; Zhang, S.; Huang, H.; Zhao, M.; Lv, J. (2011b): Uptake, translocation and metabolism of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in maize (*Zea mays* L.). In: Chemosphere, 85, 3, S. 379 – 385.
- Wang, W.; Rhodes, G.; Ge, J.; Yu, X.; Li, H. (2020b): Uptake and accumulation of per- and polyfluoroalkyl substances in plants. In: Chemosphere, 261, S. 127584.

- Wang, Y.; Luo, C.; Li, J.; Yin, H.; Li, X.; Zhang, G. (2011c): Characterization of PBDEs in soils and vegetations near an e-waste recycling site in South China. In: *Environmental pollution*, 159, 10, S. 2443 – 2448.
- Wang, Y.; Luo, C.; Li, J.; Yin, H.; Zhang, G. (2014): Influence of plants on the distribution and composition of PBDEs in soils of an e-waste dismantling area – Evidence of the effect of the rhizosphere and selective bioaccumulation. In: *Environmental pollution*, 186, S. 104 – 109.
- Wang, Z.; Cousins, I.T.; Berger, U.; Hungerbühler, K.; Scheringer, M. (2016c): Comparative assessment of the environmental hazards of and exposure to perfluoroalkyl phosphonic and phosphinic acids (PFPA and PFPIAs) – Current knowledge, gaps, challenges and research needs. In: *Environment International*, 89–90, S. 235 – 247.
- Washington, J.W.; Yoo, H.; Ellington, J.J.; Jenkins, T.M.; Libelo, E.L. (2010): Concentrations, distribution, and persistence of perfluoroalkylates in sludge-applied soils near Decatur, Alabama, USA. In: *Environmental Science & Technology*, 44, 22, S. 8390 – 8396.
- Wen, B.; Li, L.; Liu, Y.; Zhang, H.; Hu, X.; Shan, X.-Q.; Zhang, S. (2013): Mechanistic studies of perfluorooctane sulfonate, perfluorooctanoic acid uptake by maize (*Zea mays* L. cv. TY2). In: *Plant and Soil*, 370, 1-2, S. 345 – 354.
- Wen, B.; Li, L.; Zhang, H.; Ma, Y.; Shan, X.-Q.; Zhang, S. (2014): Field study on the uptake and translocation of perfluoroalkyl acids (PFAAs) by wheat (*Triticum aestivum* L.) grown in biosolids-amended soils. In: *Environmental pollution*, 184, S. 547 – 554.
- Wen, B.; Pan, Y.; Shi, X.; Zhang, H.; Hu, X.; Huang, H.; Lv, J.; Zhang, S. (2018): Behavior of *N*-ethyl perfluorooctane sulfonamido acetic acid (*N*-EtFOSAA) in biosolids amended soil-plant microcosms of seven plant species: Accumulation and degradation. In: *Science of the Total Environment*, 642, S. 366 – 373.
- Wen, B.; Wu, Y.; Zhang, H.; Liu, Y.; Hu, X.; Huang, H.; Zhang, S. (2016): The roles of protein and lipid in the accumulation and distribution of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in plants grown in biosolids-amended soils. In: *Environmental pollution*, 216, S. 682 – 688.
- Wood, S.N. (2011): Fast stable restricted maximum likelihood and marginal likelihood estimation of semiparametric generalized linear models. In: *Journal of the Royal Statistical Society: Series B*, 73, 1, S. 3 – 36.
- Wu, J.; Yi, Y.; Fang, Z.; Tsang, E.P. (2018a): Effects of biochar on phytotoxicity and translocation of polybrominated diphenyl ethers in Ni/Fe bimetallic nanoparticle-treated soil. In: *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 3, S. 2570 – 2579.
- Wu, N.; Herrmann, T.; Paepke, O.; Tickner, J.; Hale, R.; Harvey, E.; La Guardia, M.; McClean, M.D.; Webster, T.F. (2007): Human Exposure to PBDEs – Associations of PBDE Body Burdens with Food Consumption and House Dust Concentrations. In: *Environmental Science & Technology*, 41, 5, S. 1584 – 1589.
- Wu, Q.; Leung, J.Y.S.; Du, Y.; Kong, D.; Shi, Y.; Wang, Y.; Xiao, T. (2019): Trace metals in e-waste lead to serious health risk through consumption of rice growing near an abandoned e-waste recycling site – Comparisons with PBDEs and AHFRs. In: *Environmental pollution*, 247, S. 46 – 54.
- Wu, X.; Wang, W.; Zhu, L. (2018b): Enhanced organic contaminants accumulation in crops – Mechanisms, interactions with engineered nanomaterials in soil. In: *Environmental pollution*, 240, S. 51 – 59.
- Xiang, L.; Chen, X.-T.; Yu, P.-F.; Li, X.-H.; Zhao, H.-M.; Feng, N.-X.; Li, Y.-W.; Li, H.; Cai, Q.-Y.; Mo, C.-H.; Li, Q.X. (2020): Oxalic Acid in Root Exudates Enhances Accumulation of Perfluorooctanoic Acid in Lettuce. In: *Environmental Science & Technology*, 54, 20, S. 13046 – 13055.
- Xiang, L.; Sheng, H.; Gu, C.; Marc, R.-G.; Wang, Y.; Bian, Y.; Jiang, X.; Wang, F. (2019a): Biochar combined with compost to reduce the mobility, bioavailability and plant uptake of 2,2',4,4'-tetrabrominated diphenyl ether in soil. In: *Journal of Hazardous Materials*, 374, S. 341 – 348.

- Xiang, L.; Sheng, H.; Xu, M.; Redmile-Gordon, M.; Bian, Y.; Yang, X.; Jiang, X.; Wang, F. (2019b): Reducing plant uptake of a brominated contaminant (2,2',4,4'-tetrabrominated diphenyl ether) by incorporation of maize straw into horticultural soil. In: *Science of the Total Environment*, 663, S. 29 – 37.
- Xiang, L.; Song, Y.; Bian, Y.; Liu, G.; Herzberger, A.; Gu, C.; Jiang, X.; Wang, F. (2018): Manure amendment reduced plant uptake and enhanced rhizodegradation of 2,2',4,4'-tetrabrominated diphenyl ether in soil. In: *Biology and Fertility of Soils*, 54, 7, S. 807 – 817.
- Xu, J.; Qian, W.; Li, J.; Zhang, X.; He, J.; Kong, D. (2019): Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in soil and dust from plastic production and surrounding areas in eastern of China. In: *Environmental Geochemistry and Health*, 41, 5, S. 2315 – 2327.
- Xu, X.; Wen, B.; Huang, H.; Wang, S.; Han, R.; Zhang, S. (2016): Uptake, translocation and biotransformation kinetics of BDE-47, 6-OH-BDE-47 and 6-MeO-BDE-47 in maize (*Zea mays* L.). In: *Environmental pollution*, 208, S. 714 – 722.
- Yamazaki, E.; Taniyasu, S.; Noborio, K.; Eun, H.; Thaker, P.; Kumar, N.J.I.; Wang, X.; Yamashita, N. (2019): Accumulation of perfluoroalkyl substances in lysimeter-grown rice in Japan using tap water and simulated contaminated water. In: *Chemosphere*, 231, S. 502 – 509.
- Yan, Y.; Ma, M.; Zhang, W.; Ma, W.; Li, M.; Yan, L. (2017): Effect of elevated nitrate on biodegradation of pentabromodiphenyl ether (BDE-99) and change in microbial communities during groundwater recharge with tertiary-treated municipal wastewater. In: *International Biodeterioration & Biodegradation*, 124, S. 128 – 137.
- Yang, C.-Y.; Chang, M.-I.; Wu, S.C.; Shih, Y.-h. (2017): Partition uptake of a brominated diphenyl ether by the edible plant root of white radish (*Raphanus sativus* L.). In: *Environmental pollution*, 223, S. 178 – 184.
- Yang, C.-Y.; Wu, S.C.; Lee, C.-C.; Shih, Y.-h. (2018): Translocation of polybrominated diphenyl ethers from field-contaminated soils to an edible plant. In: *Journal of Hazardous Materials*, 351, S. 215 – 223.
- Yang, N.J.; Hinner, M.J. (2015): Getting across the cell membrane – An overview for small molecules, peptides, and proteins. In: *Methods in molecular biology* (Clifton, N.J.), 1266, S. 29 – 53.
- Yang, Z.Z.; Zhao, X.R.; Zhao, Q.; Qin, Z.F.; Qin, X.F.; Xu, X.B.; Jin, Z.X.; Xu, C.X. (2008): Polybrominated Diphenyl Ethers in Leaves and Soil from Typical Electronic Waste Polluted Area in South China. In: *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 80, 4, S. 340 – 344.
- Yao, Y.; Wang, B.; He, Y.; Wang, L.; Corvini, P.F.-X.; Ji, R. (2020): Fate of 4-bromodiphenyl ether (BDE3) in soil and the effects of co-existed copper. In: *Environmental pollution*, 261, S. 114214.
- Yogui, G.T.; Sericano, J.L.; Montone, R.C. (2011): Accumulation of semivolatile organic compounds in Antarctic vegetation – A case study of polybrominated diphenyl ethers. In: *Science of the Total Environment*.
- Yoo, H.; Washington, J.W.; Ellington, J.J.; Jenkins, T.M.; Neill, M.P. (2010): Concentrations, distribution, and persistence of fluorotelomer alcohols in sludge-applied soils near Decatur, Alabama, USA. In: *Environmental Science & Technology*, 44, 22, S. 8397 – 8402.
- Yoo, H.; Washington, J.W.; Jenkins, T.M.; Ellington, J.J. (2011): Quantitative determination of perfluorochemicals and fluorotelomer alcohols in plants from biosolid-amended fields using LC/MS/MS and GC/MS. In: *Environmental Science & Technology*, 45, 19, S. 7985 – 7990.
- Yu, Y.; Yin, H.; Peng, H.; Lu, G.; Dang, Z. (2020): Proteomic mechanism of decabromodiphenyl ether (BDE-209) biodegradation by *Microbacterium* Y2 and its potential in remediation of BDE-209 contaminated water-sediment system. In: *Journal of Hazardous Materials*, 387, 6, S. 121708.

- Zhan, L.; Lin, T.; Cheng, H.; Wang, Z.; Cheng, Z.; Zhou, D.; Qin, Z.; Zhang, G. (2019): Atmospheric deposition and air–soil exchange of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in a background site in Central China. In: Environmental Science and Pollution Research, 26, 31, S. 31934 – 31944.
- Zhang, D.Q.; Wang, M.; He, Q.; Niu, X.; Liang, Y. (2020): Distribution of perfluoroalkyl substances (PFASs) in aquatic plant-based systems – From soil adsorption and plant uptake to effects on microbial community. In: Environmental pollution, 257, S. 113575.
- Zhang, H.; Wen, B.; Hu, X.; Wu, Y.; Pan, Y.; Huang, H.; Liu, L.; Zhang, S. (2016): Uptake, Translocation, and Metabolism of 8:2 Fluorotelomer Alcohol in Soybean (*Glycine max* L. Merrill). In: Environmental Science & Technology, 50, 24, S. 13309 – 13317.
- Zhang, L.; Sun, H.; Wang, Q.; Chen, H.; Yao, Y.; Zhao, Z.; Alder, A.C. (2019): Uptake mechanisms of perfluoroalkyl acids with different carbon chain lengths (C2-C8) by wheat (*Triticum aestivum* L.). In: Science of the Total Environment, 654, S. 19 – 27.
- Zhang, W.; Pang, S.; Lin, Z.; Mishra, S.; Bhatt, P.; Chen, S. (2021): Biotransformation of perfluoroalkyl acid precursors from various environmental systems – Advances and perspectives. In: Environmental pollution, 272, S. 115908.
- Zhang, Y.; Luo, X.-J.; Mo, L.; Wu, J.-P.; Mai, B.-X.; Peng, Y.-H. (2015): Bioaccumulation and translocation of polyhalogenated compounds in rice (*Oryza sativa* L.) planted in paddy soil collected from an electronic waste recycling site, South China. In: Chemosphere, 137, S. 25 – 32.
- Zhao, H.; Guan, Y.; Qu, B. (2018a): PFCA uptake and translocation in dominant wheat species (*Triticum aestivum* L.). In: International Journal of Phytoremediation, 20, 1, S. 68 – 74.
- Zhao, H.; Guan, Y.; Zhang, G.; Zhang, Z.; Tan, F.; Quan, X.; Chen, J. (2013): Uptake of perfluorooctane sulfonate (PFOS) by wheat (*Triticum aestivum* L.) plant. In: Chemosphere, 91, 2, S. 139 – 144.
- Zhao, H.; Qu, B.; Guan, Y.; Jiang, J.; Chen, X. (2016): Influence of salinity and temperature on uptake of perfluorinated carboxylic acids (PFCAs) by hydroponically grown wheat (*Triticum aestivum* L.). In: SpringerPlus, 5, S. 541.
- Zhao, L.; Bian, J.; Zhang, Y.; Zhu, L.; Liu, Z. (2014a): Comparison of the sorption behaviors and mechanisms of perfluorosulfonates and perfluorocarboxylic acids on three kinds of clay minerals. In: Chemosphere, 114, S. 51 – 58.
- Zhao, L.; Guo, W.; Zhao, W.; Long, M.; Li, H. (2017a): Effect of three kinds of surfactants and β -cyclodextrin on the phytoremediation of BDE-209 contaminated sediment. In: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 64, S. 12115.
- Zhao, L.; Jiang, J.; Chen, C.; Zhan, S.; Yang, J.; Yang, S. (2017b): Efficiency and mechanism of the phytoremediation of decabromodiphenyl ether-contaminated sediments by aquatic macrophyte *Scirpus validus*. In: Environmental Science and Pollution Research, 24, 14, S. 12949 – 12962.
- Zhao, M.; Zhang, S.; Wang, S.; Huang, H. (2012): Uptake, translocation, and debromination of polybrominated diphenyl ethers in maize. In: Journal of Environmental Sciences, 24, 3, S. 402 – 409.
- Zhao, P.; Ye, Q.; Yu, K.; Whalen, J.K.; Rajesh Kumar, R.; Cheng, X.; Delgado-Moreno, L.; Wang, W. (2020): Uptake and transformation of decabromodiphenyl ether in different rice cultivars – Evidence from a carbon-14 study. In: Science of the Total Environment, 704, 6, S. 135398.
- Zhao, S.; Fang, S.; Zhu, L.; Liu, L.; Liu, Z.; Zhang, Y. (2014b): Mutual impacts of wheat (*Triticum aestivum* L.) and earthworms (*Eisenia fetida*) on the bioavailability of perfluoroalkyl substances (PFASs) in soil. In: Environmental pollution, 184, S. 495 – 501.

Zhao, S.; Liang, T.; Zhu, L.; Yang, L.; Liu, T.; Fu, J.; Wang, B.; Zhan, J.; Liu, L. (2019): Fate of 6:2 fluorotelomer sulfonic acid in pumpkin (*Cucurbita maxima* L.) based on hydroponic culture: Uptake, translocation and biotransformation. In: Environmental pollution, 252, Pt A, S. 804 – 812.

Zhao, S.; Zhou, T.; Zhu, L.; Wang, B.; Li, Z.; Yang, L.; Liu, L. (2018b): Uptake, translocation and biotransformation of *N*-ethyl perfluorooctanesulfonamide (*N*-EtFOSA) by hydroponically grown plants. In: Environmental pollution, 235, S. 404 – 410.

Zhao, Y.-X.; Qin, X.-F.; Li, Y.; Liu, P.-Y.; Tian, M.; Yan, S.-S.; Qin, Z.-F.; Xu, X.-B.; Yang, Y.-J. (2009): Diffusion of polybrominated diphenyl ether (PBDE) from an e-waste recycling area to the surrounding regions in Southeast China. In: Chemosphere, 76, 11, S. 1470 – 1476.

Zhou, J.; Li, M.; Li, J.; Shao, Z.; Liu, Y.; Wang, T.; Zhu, L. (2020): Bioavailability and bioaccumulation of 6:2 fluorotelomer sulfonate, 6:2 chlorinated polyfluoroalkyl ether sulfonates and perfluorophosphinates in a soil-plant system. In: Journal of Agricultural and Food Chemistry.

Zhou, J.; Yang, Z.; Liu, Q.; Liu, Y.; Liu, M.; Wang, T.; Zhu, L. (2019): Insights into Uptake, Translocation, and Transformation Mechanisms of Perfluorophosphinates and Perfluorophosphonates in Wheat (*Triticum aestivum* L.). In: Environmental Science & Technology.

Zhou, L.; Xia, M.; Wang, L.; Mao, H. (2016): Toxic effect of perfluorooctanoic acid (PFOA) on germination and seedling growth of wheat (*Triticum aestivum* L.). In: Chemosphere, 159, S. 420 – 425.

Zhu, C.; Li, Y.; Wang, P.; Chen, Z.; Ren, D.; Ssebugere, P.; Zhang, Q.; Jiang, G. (2015): Polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated biphenyl ethers (PBDEs) in environmental samples from Ny-Ålesund and London Island, Svalbard, the Arctic. In: Chemosphere, 126, S. 40 – 46.

Zhu, H.; Sun, H.; Yao, Y.; Gan, Z.; Wang, Y.; Kannan, K. (2018): Legacy and alternative brominated flame retardants in outdoor dust and pine needles in mainland China – Spatial trends, dust-plant partitioning and human exposure. In: Environmental pollution, 243, S. 758 – 765.

Zhu, H.; Wang, F.; Li, B.; Yao, Y.; Wang, L.; Sun, H. (2020): Accumulation and translocation of polybrominated diphenyl ethers into plant under multiple exposure scenarios. In: Environment International, 143, S. 105947.

Zhu, H.; Wang, Y.; Tam, N.F.Y. (2014a): Microcosm study on fate of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in contaminated mangrove sediment. In: Journal of Hazardous Materials, 265, S. 61 – 68.

Zhu, H.; Wang, Y.; Wang, X.; Luan, T.; Tam, N.F.Y. (2014b): Distribution and accumulation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Hong Kong mangrove sediments. In: Science of the Total Environment, 468-469, S. 130 – 139.

Zhu, H.; Wang, Y.; Wang, X.; Luan, T.; Tam, N.F.Y. (2014c): Intrinsic Debromination Potential of Polybrominated Diphenyl Ethers in Different Sediment Slurries. In: Environmental Science & Technology, 48, 9, S. 4724 – 4731.

A Ergänzung zur erweiterten Länderabfrage

Tabelle 28: PFAS-Summe in µg/kg (Gemüse und Obst als kg Frischgewicht, anderes als kg Trockensubstanz) für verschiedene Kulturen, beprobt auf neun Flächen in der Zeit von 2015 bis 2020 im Rahmen des Vor-Ernte-Monitorings.

Kultur (Pflanzenteil)	Fläche 1	Fläche 2	Fläche 3	Fläche 4	Fläche 5	Fläche 6	Fläche 7	Fläche 8	Fläche 9
Asiasalat	< BG	–	–	–	–	–	–	–	–
Batavia	< BG	–	–	–	–	–	–	–	–
Blumenkohl	–	–	26,30	–	–	–	–	–	–
Brokkoli	–	–	–	< BG	–	–	–	–	–
Buschbohne (Frucht)	–	< BG	–	–	–	–	–	–	–
Cocktailtomate (Frucht)	–	–	–	–	–	–	–	11,50	–
Eichblatt, gruen	3,27	–	–	–	–	–	–	–	–
Eichblatt, rot	2,00	–	–	–	–	–	–	–	–
Feldsalat	4,40	–	–	–	–	–	–	–	–
Fenchel	–	< BG	–	< BG	–	–	–	–	–
Flower Sprouts	–	< BG	–	–	–	–	–	–	–
Gruenkohl	–	–	49,33	–	–	–	–	–	–
Gurke	–	–	–	–	–	–	–	< BG	–
Hanf (Blaetter)	–	–	–	–	34,00	–	–	–	–
Hanf (Samen)	–	–	–	–	< BG	–	–	–	–
Hanf (Staengel)	–	–	–	–	2,00	–	–	–	–
Kartoffel	–	< BG	–	–	–	–	–	–	–
Koernermais (CCM)	–	–	–	–	–	1,70	–	–	2,30
Koernermais (Koerner)	–	–	–	–	–	8,00	1,17	–	3,00
Kohlrabi (Knolle)	< BG	–	< BG	–	–	–	–	–	–
Kopfsalat	< BG	–	–	–	< BG	–	–	–	–
Lauch	–	< BG	–	< BG	–	–	–	–	–
Mangold	< BG	–	–	< BG	< BG	–	–	–	–
Melone	< BG	–	–	–	–	–	–	–	–
PakChoi	–	–	–	–	< BG	–	–	–	–
Petersilie	–	< BG	–	2,10	2,00	–	–	–	–
Portulak	< BG	–	–	–	–	–	–	–	–

Kultur (Pflanzenteil)	Fläche 1	Fläche 2	Fläche 3	Fläche 4	Fläche 5	Fläche 6	Fläche 7	Fläche 8	Fläche 9
Postelein	< BG	–	–	–	–	–	–	< BG	–
Radieschen	1,40	–	–	–	–	–	–	–	–
Romanesco	–	–	< BG	< BG	–	–	–	–	–
Rosenkohl	–	< BG	< BG	< BG	–	–	–	–	–
Rote Beete	–	–	–	< BG	–	–	–	–	–
Rucola	2,70	–	–	–	–	–	–	–	–
Salat	1,57	< BG	–	1,00	–	–	–	–	–
Sellerie (Blaetter)	–	–	< BG	–	–	–	–	–	–
Sellerie (Knolle)	–	–	< BG	–	–	–	–	–	–
Sommergerste (Koerner)	–	–	–	–	–	< BG	–	–	–
Spinat	< BG	< BG	–	–	–	–	–	–	–
Spitzkohl	–	–	4,60	–	< BG	–	–	–	–
Staudensellerie	–	< BG	–	–	–	–	–	–	–
Tomate (Frucht)	–	–	–	–	–	–	–	4,00	–
Winterdinkel (Koerner)	–	< BG	–	–	–	–	–	–	–
Wintergerste (Koerner)	–	–	–	–	–	–	–	–	< BG
Wintertriticale (Koerner)	–	–	–	–	–	–	19,00	–	–
Winterweizen (Koerner)	–	2,70	–	–	< BG	38,00	–	–	76,50
Wirsing	–	< BG	4,67	–	–	–	–	–	–
Zucchini	4,50	–	–	< BG	–	–	–	–	–
Zwiebel	–	–	–	< BG	–	–	–	–	–

< BG = Gehalt unterhalb Bestimmungsgrenze; – = keine Analyse vorliegend; gezeigt sind Einzel- bzw. Mittelwerte je Kultur und Fläche (n = 1 bis 6)

B Ergänzung zu Gefäßversuchen

Tabelle 29: Nachuntersuchung der Kontrollproben von Sommerweizen

	Zwischenernte								Vollreife											
Kompartiment (Boden)	(Forchheim)				(Augustenberg)				Stroh (Forchheim)				Stroh (Augustenberg)				Korn (Forchheim)			
Ansatz	1		2		1		2		1		2		1		2		1		2	
	1. Analyse	2. Analyse	1. Analyse	2. Analyse	1. Analyse	2. Analyse	1. Analyse	2. Analyse	1. Analyse	2. Analyse	1. Analyse	2. Analyse	1. Analyse	2. Analyse	1. Analyse	2. Analyse	1. Analyse	2. Analyse	1. Analyse	2. Analyse
PFBA	8	12	16	16	15	15	39	39	10	11	13	12	13	10	13	11	< BG	< BG	< BG	< BG
PFPeA	15	21	32	30	31	30	52	46	23	22	27	22	32	24	33	29	< BG	< BG	< BG	< BG
PFHxA	8	13	16	17	12	14	12	26	13	16	16	16	17	16	17	19	< BG	< BG	< BG	< BG
PFHpA	1	2	2	2	1	1	3	3	2	3	3	3	3	2	2	3	< BG	< BG	< BG	< BG
PFOA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	1	1	1	1	1	1	1	< BG	< BG	< BG	< BG
PFBS	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	23	211	1	1	< BG	< BG	< BG	< BG	1	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFHxS	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	4	3	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFOS	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG

Die beiden Analysen sind im direkten Vergleich dargestellt. Angaben in µg/kg Trockensubstanz.

Tabelle 30: Gemessene Konzentrationen in Pflanzenproben der Kontrollgruppen von Weizen und Soja bei Vollreife 2019.

Forchheim	Sommerweizen Stroh 2019			Sommerweizen Korn 2019			Soja Restpflanze 2019			Soja Bohne 2019		
PFBA	10	13	7	< BG	< BG	9	2	2	2	2	4	< BG
PFPeA	23	27	14	< BG	< BG	5	22	11	5	2	2	< BG
PFHxA	13	16	8	< BG	< BG	1	9	6	4	< BG	< BG	< BG
PFHpA	2	3	2	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFOA	< BG	1	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFBS	1	< BG	< BG	< BG	< BG	2	2	2	4	< BG	< BG	< BG
Wendelsheim	Sommerweizen Stroh 2019			Sommerweizen Korn 2019			Soja Restpflanze 2019			Soja Bohne 2019		
PFBA	10	13	12	< BG	< BG	4	2	1	2	3	12	2
PFPeA	20	24	22	< BG	< BG	< BG	10	8	6	2	7	< BG
PFHxA	10	12	10	< BG	< BG	< BG	5	4	4	< BG	< BG	< BG
PFHpA	2	2	2	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFOA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFBS	3	5	< BG	< BG	< BG	< BG	4	2	2	< BG	< BG	< BG
Augustenberg	Sommerweizen Stroh 2019			Sommerweizen Korn 2019			Soja Restpflanze 2019			Soja Bohne 2019		
PFBA	13	13	5	< BG	19	2	1	2	2	8	2	2
PFPeA	32	33	10	< BG	43	< BG	8	9	5	6	1	1
PFHxA	17	17	4	< BG	7	< BG	4	4	3	2	< BG	< BG
PFHpA	3	2	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFOA	1	1	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFBS	< BG	1	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	1	< BG	< BG	< BG	< BG

Substanzen ohne Befund sind nicht dargestellt.

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Tabelle 31: Gemessene Konzentrationen in Pflanzenproben der Kontrollgruppen von Weizen bei Vollreife 2020.

Forchheim	Sommerweizen Stroh 2020			Sommerweizen Korn 2020			Sommerweizen Wurzeln 2020
PFBA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFPeA	2	2	1	< BG	< BG	< BG	< BG
PFHxA	4	3	2	< BG	< BG	< BG	< BG
PFHpA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFOA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFBS	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Wendelsheim	Sommerweizen Stroh 2020			Sommerweizen Korn 2020			Sommerweizen Wurzeln 2020
PFBA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFPeA	1	1	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFHxA	2	2	1	< BG	< BG	< BG	< BG
PFHpA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFOA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFBS	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Augustenberg	Sommerweizen Stroh 2020			Sommerweizen Korn 2020			Sommerweizen Wurzeln 2020
PFBA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFPeA	2	2	4	< BG	< BG	< BG	< BG
PFHxA	2	3	4	< BG	< BG	< BG	< BG
PFHpA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFOA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFBS	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG

Substanzen ohne Befund sind nicht dargestellt.

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Tabelle 32: Gemessene Konzentrationen in Pflanzenproben der Kontrollgruppen von Soja bei Vollreife 2020.

Forchheim	Soja Blätter 2020			Soja Bohne 2020			Soja Wurzeln 2020	Soja Stängel 2020		
PFBA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFPeA	 4	 4	 2	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFHxA	 4	 4	< BG	< BG	< BG	< BG	 2	< BG	< BG	< BG
PFHpA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFOA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFBS	 1	 1	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Wendelsheim	Soja Blätter 2020			Soja Bohne 2020			Soja Wurzeln 2020	Soja Stängel 2020		
PFBA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFPeA	 3	 3	 3	< BG	< BG	< BG	 1	< BG	< BG	< BG
PFHxA	 3	 3	< BG	< BG	< BG	< BG	 1	< BG	< BG	< BG
PFHpA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFOA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFBS	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Augustenberg	Soja Blätter 2020			Soja Bohne 2020			Soja Wurzeln 2020	Soja Stängel 2020		
PFBA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	 4	< BG	< BG	< BG
PFPeA	 6	 7	 4	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFHxA	 3	 4	< BG	< BG	< BG	< BG	 1	< BG	< BG	< BG
PFHpA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFOA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	 1	< BG	< BG	< BG
PFBS	 1	 1	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Tabelle 33: Gemessene Konzentrationen in Pflanzenproben der Kontrollgruppen von Weidelgras 2019.

Forchheim	Weidelgras (1. Schnitt)			Weidelgras (2. Schnitt)			Weidelgras (3. Schnitt)			Weidelgras (4. Schnitt)			Weidelgras Wurzeln 2019
PFBA	29	39	13	16	11	5	6	6	2	4	4	< BG	2
PFPeA	26	35	24	52	28	17	8	7	2	3	6	3	5
PFHxA	13	18	13	35	20	9	8	7	3	5	10	3	< BG
PFHpA	3	4	2	8	4	2	2	2	< BG	1	4	1	< BG
PFOA	< BG	1	< BG	2	2	< BG	1	< BG	< BG	< BG	1	< BG	< BG
PFBS	12	12	< BG	12	2	1	< BG	< BG	< BG	< BG	2	< BG	< BG
PFHxS	2	2	< BG	1	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	2	< BG	< BG
PFOS	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
6:2 diPAP	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Wendelsheim	Weidelgras (1. Schnitt)			Weidelgras (2. Schnitt)			Weidelgras (3. Schnitt)			Weidelgras (4. Schnitt)			Weidelgras Wurzeln 2019
PFBA	37	17	11	7	13	11	5	4	2	4	4	1	2
PFPeA	27	19	16	24	43	13	6	8	4	7	3	3	2
PFHxA	11	10	9	19	27	10	7	10	3	7	4	2	< BG
PFHpA	2	2	2	5	6	3	2	3	< BG	2	1	< BG	< BG
PFOA	< BG	< BG	< BG	2	3	< BG	< BG	1	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFBS	9	3	1	3	3	4	4	14	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFHxS	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFOS	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
6:2 diPAP	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Augustenberg	Weidelgras (1. Schnitt)			Weidelgras (2. Schnitt)			Weidelgras (3. Schnitt)			Weidelgras (4. Schnitt)			Weidelgras Wurzeln 2019
PFBA	13	10	21	14	17	8	7	7	2	4	6	1	1
PFPeA	19	18	37	33	42	28	8	9	3	5	7	2	4
PFHxA	6	12	20	34	35	23	9	8	2	7	10	3	< BG
PFHpA	1	2	4	12	9	5	3	2	< BG	2	4	1	< BG
PFOA	< BG	< BG	1	4	4	2	< BG	< BG	< BG	< BG	1	< BG	< BG
PFBS	2	< BG	3	20	7	3	7	< BG	2	< BG	1	2	< BG
PFHxS	< BG	< BG	< BG	6	1	< BG	2	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFOS	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
6:2 diPAP	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Tabelle 34: Gemessene Konzentrationen in Pflanzenproben der Kontrollgruppen von Weidelgras 2020.

Forchheim	Weidelgras (5. Schnitt)			Weidelgras (6. Schnitt)			Weidelgras (7. Schnitt)			Weidelgras (8. Schnitt)			Weidelgras (9. Schnitt)			Weidelgras Wurzeln 2020
PFBA	4	3	< BG	5	3	< BG	5	3	< BG	3	2	< BG	3	6	< BG	< BG
PFPeA	2	2	< BG	< BG	< BG	< BG	2	2	< BG	1	1	< BG	1	2	< BG	6
PFHxA	1	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	1	< BG	< BG	< BG	1	< BG	1	< BG	< BG	< BG
PFHpA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFOA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFBS	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFHxS	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFOS	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
6:2 diPAP	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Wendelsheim	Weidelgras (5. Schnitt)			Weidelgras (6. Schnitt)			Weidelgras (7. Schnitt)			Weidelgras (8. Schnitt)			Weidelgras (9. Schnitt)			Weidelgras Wurzeln 2020
PFBA	2	2	2	4	3	2	2	2	< BG	2	2	< BG	2	2	< BG	< BG
PFPeA	1	2	3	< BG	< BG	< BG	1	1	< BG	1	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	2
PFHxA	1	2	2	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFHpA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFOA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFBS	< BG	< BG	2	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFHxS	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFOS	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
6:2 diPAP	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Augustenberg	Weidelgras (5. Schnitt)			Weidelgras (6. Schnitt)			Weidelgras (7. Schnitt)			Weidelgras (8. Schnitt)			Weidelgras (9. Schnitt)			Weidelgras Wurzeln 2020
PFBA	2	2	2	3	4	< BG	5	4	< BG	2	2	< BG	3	3	1	< BG
PFPeA	2	3	3	< BG	< BG	< BG	3	3	< BG	1	1	< BG	< BG	1	< BG	2
PFHxA	2	3	1	< BG	< BG	< BG	1	1	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFHpA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFOA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFBS	< BG	< BG	2	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFHxS	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
PFOS	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
6:2 diPAP	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG

Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

Tabelle 35: Transferfaktoren in Stroh und Wurzel von Sommerweizen aus dem Steigerungsversuch basierend auf verschiedenen Bodenwerten.

Variante	Pflanzen- teil	Boden- wert	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFBS	PFHxS	PFOS
A0	Stroh	Dot.	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
A10		Dot.	15,00	10,33	7,33	NA	NA	8,00	NA	NA
A50		Dot.	26,00	26,67	18,27	1,40	NA	16,13	1,47	NA
A100		Dot.	36,67	38,67	26,60	2,80	0,37	26,33	3,00	NA
A500		Dot.	24,67	24,13	11,40	1,31	0,25	13,93	2,00	0,05
F0		Dot.	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
F10		Dot.	24,53	24,53	17,60	1,60	NA	16,00	2,13	NA
F50		Dot.	20,27	25,33	20,93	2,19	0,35	23,47	2,67	NA
F100		Dot.	24,00	24,27	18,13	2,37	0,37	21,87	3,15	NA
F500		Dot.	24,53	24,00	16,59	2,93	0,60	23,47	6,08	0,17
W0		Dot.	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
W10		Dot.	3,67	3,00	4,00	NA	NA	NA	NA	NA
W50		Dot.	11,73	9,73	7,60	0,73	NA	10,47	1,40	NA
W100		Dot.	19,67	15,60	9,07	1,00	0,20	9,27	1,43	NA
W500		Dot.	26,00	20,87	8,80	1,23	0,44	9,73	2,08	0,08
A0	Stroh	Start	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
A10		Start	6,82	7,81	5,57	NA	NA	6,44	NA	NA
A100		Start	16,83	19,90	13,02	1,35	NA	12,19	1,41	NA
A50		Start	21,55	26,72	19,83	2,85	0,36	19,47	3,09	NA
A500		Start	13,01	14,54	6,87	1,05	0,18	8,75	1,50	0,05
F0		Start	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
F10		Start	8,82	11,30	8,43	1,38	NA	7,94	1,64	NA
F100		Start	8,48	11,06	10,37	1,67	0,27	11,75	2,08	NA
F50		Start	9,95	11,60	9,64	1,66	0,25	12,12	2,05	NA
F500		Start	8,52	8,82	7,01	2,01	0,41	9,35	3,77	0,12
W0		Start	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
W10		Start	1,48	1,61	2,04	NA	NA	NA	NA	NA
W100		Start	6,15	5,54	3,88	0,44	NA	5,77	0,76	NA
W50		Start	10,33	9,03	4,87	0,65	0,13	5,43	0,91	NA

Variante	Pflanzen- teil	Boden- wert	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFBS	PFHxS	PFOS
W500		Start	14,25	11,17	4,56	0,80	0,27	5,59	1,28	0,05
A0	Stroh	MW	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
A10		MW	11,11	8,89	4,42	NA	NA	4,93	NA	NA
A100		MW	28,70	27,49	11,95	1,34	NA	9,51	1,28	NA
A50		MW	38,52	39,46	18,86	1,94	0,29	16,12	2,04	NA
A500		MW	24,94	22,94	8,03	1,36	0,24	8,58	1,84	0,05
F0		MW	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
F10		MW	15,42	19,08	14,15	1,63	NA	13,25	1,47	NA
F100		MW	16,48	21,42	17,97	2,08	0,29	19,15	NA	NA
F50		MW	19,56	22,75	15,56	1,72	NA	17,49	1,76	NA
F500		MW	NA	17,36	12,09	2,24	0,38	15,03	3,67	0,13
W0		MW	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
W10		MW	2,06	2,05	2,59	NA	NA	NA	NA	NA
W100		MW	6,90	5,70	3,84	0,44	NA	5,44	0,74	NA
W50		MW	14,90	10,84	4,85	0,63	0,12	NA	0,80	NA
W500		MW	24,68	15,40	4,79	0,79	0,26	5,43	1,16	0,05
A0	Wurzel	Dot.	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
A10		Dot.	0,05	0,20	0,05	0,10	0,40	0,05	0,30	1,10
A50		Dot.	0,01	0,05	0,06	0,08	0,18	0,07	0,20	0,34
A100		Dot.	0,02	0,10	0,20	0,38	0,72	0,26	0,80	1,16
A500		Dot.	0,02	0,06	0,10	0,17	0,42	0,08	0,42	0,74
F0		Dot.	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
F10		Dot.	0,04	0,08	0,16	0,16	0,08	0,32	0,16	0,32
F50		Dot.	0,02	0,03	0,04	0,06	0,14	0,06	0,14	0,34
F100		Dot.	0,05	0,10	0,16	0,16	0,24	0,29	0,30	0,64
F500		Dot.	0,04	0,07	0,13	0,16	0,24	0,19	0,27	0,50
W0		Dot.	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
W10		Dot.	0,05	0,05	0,05	0,05	0,10	0,10	0,20	0,30
W50		Dot.	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,05	0,07
W100		Dot.	0,24	0,34	0,24	0,14	0,12	0,24	0,24	0,20
W500		Dot.	0,08	0,17	0,13	0,10	0,17	0,12	0,20	0,24

Variante	Pflanzen- teil	Boden- wert	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFBS	PFHxS	PFOS
A0	Wurzel	Start	1,00	4,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	2,00
A10		Start	0,23	1,54	0,38	1,00	2,50	0,42	3,00	6,88
A100		Start	0,13	0,75	0,85	1,51	3,16	1,03	3,77	6,67
A50		Start	0,06	0,36	0,77	2,00	3,60	1,00	4,30	6,99
A500		Start	0,10	0,37	0,65	1,46	3,28	0,54	3,33	6,98
F0		Start	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
F10		Start	0,15	0,37	0,77	1,43	0,50	1,60	1,25	2,22
F100		Start	0,13	0,27	0,38	0,81	2,12	0,54	2,09	5,06
F50		Start	0,09	0,21	0,42	0,56	0,79	0,75	0,95	2,22
F500		Start	0,14	0,25	0,54	1,01	1,55	0,75	1,55	3,33
W0		Start	1,00	1,00	2,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
W10		Start	0,20	0,26	0,25	0,31	0,42	0,63	1,18	1,20
W100		Start	0,21	0,33	0,20	0,24	0,30	0,32	0,53	0,64
W50		Start	0,60	0,94	0,60	0,41	0,33	0,63	0,67	0,56
W500		Start	0,42	0,85	0,65	0,63	0,98	0,63	1,18	1,35
A0	Wurzel	MW	1,00	4,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	2,00
A10		MW	0,37	1,74	0,30	1,33	2,22	0,31	4,00	8,46
A100		MW	0,22	1,03	0,79	1,55	3,08	0,83	3,54	6,73
A50		MW	0,11	0,53	0,74	1,38	2,88	0,84	2,83	6,01
A500		MW	0,20	0,57	0,73	1,87	4,47	0,50	4,12	7,47
F0		MW	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
F10		MW	0,26	0,63	1,29	1,67	0,50	2,67	1,11	2,86
F100		MW	0,24	0,52	0,67	1,03	2,32	0,88	2,17	5,55
F50		MW	0,17	0,42	0,67	0,57	0,73	1,06	0,83	2,35
F500		MW	0,29	0,50	0,92	1,09	1,38	1,17	1,48	3,37
W0		MW	0,40	1,00	2,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
W10		MW	0,29	0,34	0,33	0,38	0,45	0,77	1,48	1,71
W100		MW	0,21	0,33	0,20	0,24	0,30	0,32	0,53	0,64
W50		MW	0,89	1,17	0,65	0,45	0,35	0,62	0,69	0,69
W500		MW	0,72	1,15	0,65	0,59	0,92	0,58	1,03	1,53

Dot. = PFAS-Gehalt der Dotierung; Start = PFAS-Gehalt des Bodens bei Versuchsstart; MW = Mittelwert der PFAS-Gehalte im Boden von Versuchsstart und Versuchssende. Dargestellt sind Mittelwerte basierend auf drei Wiederholungen A =

TEXTE Erarbeitung von fachlichen Grundlagen für die Ableitung von Bewertungsmaßstäben für weitere bodenrelevante, bisher nicht in der BBodSchV enthaltenen Schadstoffe und Schadstoffgruppen in Böden (Schwerpunkt PFAS) im Wirkungspfad Boden-Pflanze (FLUORTRANSFER)

Augustenberg, F = Forchheim, W = Wendelsheim, 0–500 = Variante. NA = nicht anwendbar. Quelle: eigene Darstellung im Rahmen des Projekts

C Ergänzung zu PBDE

Tabelle 36: In Literatur verfügbare Transfer- und Translokationsfaktoren für PBDE in Nutzpflanzen für die Lebensmittelgewinnung.

Pflanze (Lebensmittelgewinnung)	PBDE	Konz. Boden [ng/g TS]	Konz. Wurzel [ng/g TS]	Konz. Pfl./Trie b [ng/g TS]	$\frac{C_{Wurzel}}{C_{Boden}}$	$\frac{C_{Pflanze}}{C_{Boden}}$	$\frac{C_{Trieb}}{C_{Wurzel}}$	Quelle
Futtermittel								
Burma-Schilf (<i>Neyraudia reynaudiana</i>)	BDE-28	15,0-	-	1,1-17,1	-	0,07-		(Wang et al. 2011c)
	BDE-47	62,0	-	1,7-15,4	-	0,28		
	BDE-100	14,5-	-	0,8-13,8	-	0,12-		
	BDE-99	44,6	-	0,9-11,5	-	0,35		
	BDE-154	11,0-	-	0,8-23,6	-	0,07-		
	BDE-153	28,8	-	0,6-9,4	-	0,48		
	BDE-183	8,2-	-	0,8-11,0	-	0,11-		
	BDE-209	25,6	-	0,6-128	-	0,45		
	ΣPBDE	7,8-	-	12,5-	-	0,10-		
		25,4		217		0,93		
		5,8-				0,10-		
		27,4				0,34		
		7,5-				0,11-		
		40,0				0,28		
		66,7-				0,01-		
Schilfrohr (<i>Phragmites australis</i>), nach 60 Tagen	ΣBDEs	2914,9	103,1	36,4	0,035		0,35	(Deng et al. 2016)
	Deca-BDE	2801,5	63,0	7,2	0,022		0,12	
	Nona-BDEs	88						
	Octa-BDEs	23,3						
Schilfrohr (<i>Phragmites australis</i>), nach 5 Monaten	BDE-209	6,95	92,2	3,11	13,3	0,45	0,034	(Chow et al. 2017)
	ΣMono-BDE	0,40°	21,8°	13,6°	53,9°	33,7°	0,62°	
		0,21°	5,60°	1,42°	27,3°	6,91°	0,25°	
	ΣDi-BDE	0,18°	0,00°	0,00°	0,00°	0,00°	-	
	ΣTri-BDE	0,43°	0,52°	0,35°	1,22°	0,82°	0,67°	
	ΣTetra-BDE	0,64°	1,81°	0,20°	2,85°	0,32°	0,11°	
	ΣPenta-BDE	0,04°	0,00°	0,00°	0,00°	0,00°	-	
	ΣHexa-BDE	0,00°	0,00°	2,08°	-	-	-	
	ΣHepta-BDE	0,05°	0,00°	2,31°	0,00°	46,1°	-	
		0,22°	5,64°	1,58°	25,6°	7,20°	0,28°	
	ΣOcta-BDE							
Schilfrohr (<i>Phragmites australis</i>), nach 5 Monaten	ΣNona-BDE	87,0	529	38,9	6,09	0,45	0,073	(Chow et al. 2017)
		°7,16	-	-	-	-	-	
	BDE-209	°3,27	-	-	-	-	-	
	ΣMono-BDE	°2,70	-	-	-	-	-	
		°6,99	-	-	-	-	-	
	ΣDi-BDE	°23,7	-	-	-	-	-	
	ΣTri-BDE	°0,00	-	-	-	-	-	

Pflanze (Lebensmittelgewinnung)	PBDE	Konz. Boden [ng/g TS]	Konz. Wurzel [ng/g TS]	Konz. Pfl./Triebe [ng/g TS]	$\frac{C_{Wurzel}}{C_{Boden}}$	$\frac{C_{Pflanze}}{C_{Boden}}$	$\frac{C_{Triebe}}{C_{Wurzel}}$	Quelle
	ΣTetra-BDE	°2,40	-	-	-	-	-	
	ΣPenta-BDE	°9,75	-	-	-	-	-	
	ΣHexa-BDE	°19,5	-	-	-	-	-	
	ΣHepta-BDE							
	ΣOcta-BDE							
	ΣNona-BDE							
Weidelgras (<i>Lolium multiflorum</i> L.)	BDE-209	3757-4168	1785-1972	167-188	0,47-0,48	0,04-0,05	0,09-0,10	(Huang et al. 2010)
Weidelgras (<i>Lolium multiflorum</i> L.)	BDE-3	2,2-6	n.d.	-	-	-	-	(Huang et al. 2011)
	BDE-7	0,8-1,3	n.d.	-	-	-	-	
	BDE-17	0,9-9	0,5-	-	0,52-	-	-	
	BDE-28	2,1-7	4,7	-	0,56	-	-	
	BDE-49	6-11,5	2,4-	-	1,14-	-	-	
	BDE-47	6,1-	10,1	-	1,44	-	-	
	BDE-66	64,5	4,7-	-	0,41-	-	-	
	BDE-100	11,6-32	4,7	-	0,78	-	-	
	BDE-99	4,3-	7,1-	-	0,48-	-	-	
	BDE-85	10,5	31,2	-	1,16	-	-	
	BDE-154	19-	2-	-	0,17-	-	-	
	BDE-153	100,7	18,3	-	0,57	-	-	
	BDE-156	11,7-	1,2-	-	0,28-	-	-	
	BDE-183	19,4	8,1	-	0,77	-	-	
	BDE-191	5-10,5	10,7-	-	0,56-	-	-	
	BDE-197	4,3-	118,3	-	1,17	-	-	
	BDE-196	18,8	8,1-	-	0,47-	-	-	
	BDE-208	1-1,2	9,2	-	0,69	-	-	
	BDE-207	3,9-	3,1-	-	0,62-	-	-	
	BDE-206	42,1	6,8	-	0,65	-	-	
	BDE-209	12,4-	2,3-	-	0,53-	-	-	
	ΣPBDE	60,2	10,4	-	0,55	-	0,26-	
		9,2-	n.d.		-		0,62	
		11,1	1,5-		0,36-			
		2,8-	15,1		0,38			
		15,4	13,6-		0,57-			
		14,8-	34,4		1,10			
		41,8	2,1-		0,23-			
		3,5-	5,3		0,48			
		47,3	1,6-		0,25-			
		2,2-	3,9		0,57			
		39,5	0,9-		0,04-			
		61,7-	1,5		0,06			
		515,1	0,8-		0,11-			
		204,4-	5,1		0,23			
		1014,7	0,5-		0,18-			
			7,2		0,23			

Pflanze (Lebensmittelgewinnung)	PBDE	Konz. Boden [ng/g TS]	Konz. Wurzel [ng/g TS]	Konz. Pfl./Triebe [ng/g TS]	C_{Wurzel}	$C_{Pflanze}$	C_{Triebe}	Quelle
					C_{Boden}	C_{Boden}	C_{Wurzel}	
			23,2-63,3 104-316,2		0,12-0,38 0,31-0,51			
Weidelgras (<i>Lolium multiflorum</i> L.)	BDE-209	1563-	1462-	48,9-	0,75-	-	0,03-	(Wang et al. 2011a)
	BDE-206	1963	1626	55,7	1,04	-	0,03	
	BDE-207	125,5-	96,9-	9,3-9,9	0,66-	-	0,09-	
	BDE-208	147,5	110,5	11,7-	0,88	-	0,10	
	BDE-196	212,5-	58,5-	12,4	0,28-	-	0,16-	
	BDE-197	257,5	73	73,1-	0,28	-	0,21	
	BDE-191	91,8-	116,4	81,9	1,17-	-	0,63-	
	BDE-183	99,4	-	6,1-34,3	1,34	-	0,67	
	BDE-138	21,4-	122,8	15-15,2	0,99-	-	0,12-	
	BDE-156	52,8	50,9-	-	2,38	-	0,67	
	BDE-153	5,5-	52,3	76,3-	2,07-8	-	0,32-	
	BDE-154	22,8	44-	106,9	0,27-	-	0,35	
	BDE-126	39,9-	47,3	36,9-	1,88	-	-	
	BDE-85	45,1	12,4-	45,5	-	-	2,39-	
	BDE-99	-	74,9	77,1-	-	-	3,58	
	BDE-100	-	21,3-	157,9	-	-	-	
	BDE-77	-	44,8	28,6-	-	-	2,99-	
	BDE-66	-	-	29,7	-	-	3,15	
	BDE-47	-	24,5-	n.d.-	-	-	-	
	BDE-71	-	52,8	14,7	-	-	n.d.-	
	BDE-49	-	-	-	-	-	0,35	
	BDE-28	-	27,5-	2,3-5,6	-	-	-	
	BDE-17	-	42,4	5,3-5,5	-	-	-	
	BDE-15	-	n.d.-	n.d.-6,1	0,14-	-	-	
	BDE-7	22,4-	21,7	3,2-6,9	0,25	-	n.d.-	
		23,2	-	4,8-6,3	-		0,97	
		-	-	3,1-6,6	-		n.d.-	
		-	n.d.-	-	-		1,61	
		-	6,3	5,6-14,4	0,74-		1,09-	
		9,2-	n.d.-	2,2-3,7	1,16		1,50	
		10,6	4,3	2,8-4,4	-		0,24-	
		-	3,2-	1,1-5,4	0,03-		1,38	
		20,1-	5,8	3,5-6,1	0,04		-	
		27,1	4,8-		3,56-4		-	
		2,5-3	12,8				0,28-	
			1,2-				0,35	
			14,4				0,62-	
			-				1,42	
			7,8-				1,57-	
			10,7				5,40	
			3,1-				0,29-	
			4,5				0,69	
			0,7-1					
			8,9-					
			12					

Pflanze (Lebensmittelgewinnung)	PBDE	Konz. Boden [ng/g TS]	Konz. Wurzel [ng/g TS]	Konz. Pfl./Triebe [ng/g TS]	$\frac{C_{Wurzel}}{C_{Boden}}$	$\frac{C_{Pflanze}}{C_{Boden}}$	$\frac{C_{Triebe}}{C_{Wurzel}}$	Quelle
Deutsches Weidelgras (<i>Lolium perenne</i> L), nach 90 Tagen	BDE-209	242-3171	<25	-	-	-	-	(He et al. 2015)
Grüne Borstenhirse (<i>Setaria viridi</i>)	BDE-15 BDE-28 BDE-47 BDE-100 BDE-99 BDE-154 BDE-153 BDE-183 BDE-203 BDE-208 BDE-207 BDE-206 BDE-209 ΣPBDE	3,55 7,15 49,52 9,69 79,68 9,83 23,31 18,47 3,69 3,34 53,98 16,82 1994,4 4 2273,47		1,38 0,58 2,79 0,39 3,04 0,38 1,14 0,52 0,36 0,32 4,18 0,89 39,12 52,06		0,39 0,08 0,06 0,04 0,04 0,04 0,05 0,03 0,10 0,10 0,08 0,05 0,02 0,02		(Wang et al. 2015)
Rohr-Schwingel (<i>Festuca arundinacea</i>), nach 90 Tagen	BDE-209	279-3870	<25	-	-	-	-	(He et al. 2015)
Getreide								
Reis	ΣPBDE BDE-28 BDE-47 BDE-66 BDE-99 BDE-100 BDE-153 BDE-154 BDE-183 BDE-209	21,2-9316,8 - - - - - - - - -	4,5-126,8 - - - - - - - - -	3,6-58,3 - - - - - - - - -				(Han et al. 2017)
Reis (<i>Oryza sativa</i> L. ssp. Indica)	ΣPBDE ΣPBDE	110-120 1100-1400	23-28 160-350	1,6-3,3 16-33 14,5	0,20-0,23 0,15-0,25	-	0,12-0,24 0,23	(Zhang et al. 2015)
Reis	BDE-28	-	-	0,05-	-	0,16-	0,10	(Wang et al. 2011c)
Reis (<i>Oryza sativa</i>)	BDE-47 BDE-66 BDE-99 BDE-100	15,6 0,17-0,27	- - -	0,07 0,31-0,46 -	- - -	0,30 0,16-0,31	0,07-0,09	(She et al. 2013)

Pflanze (Lebensmittelgewinnung)	PBDE	Konz. Boden [ng/g TS]	Konz. Wurzel [ng/g TS]	Konz. Pfl./Triebe [ng/g TS]	C_{Wurzel}	$C_{Pflanze}$	C_{Triebe}	Quelle
					C_{Boden}	C_{Boden}	C_{Wurzel}	
	BDE-153	1,28-	-	0,06-	-	0,14-	0,07-	
	BDE-154	1,65	-	0,10	-	0,27	0,12	
	BDE-183	0,24-	-	0,13-	-	0,07-	0,09-	
	BDE-209	0,37	-	0,27	-	0,20	0,10	
	ΣPBDE	0,97-	-	0,03-	-	0,07-		
		2,27	-	0,05	-	0,17	0,93	
		0,19-	-	0,01-	-	0,01-		
		0,54		0,03		0,03	-	
		0,51-		0,01-		0,02-	-	
		1,04		0,03		0,07	-	
		0,30-		0,06-		0,04-	-	
		0,65		0,07		0,06	-	
		0,93-		0,58-		0,02-	-	
		1,14		0,83		0,04	-	
		15,6-		1,30-		-	-	
		29,8		2,47			-	
		31,2-					-	
		51,6						
Reis (<i>Oryza sativa</i>), nach 60 Tagen	ΣBDEs	2914,9	444,8	102,6	0,153	-	0,23	(Deng et al. 2016)
	BDE-209	2801,5	368,0	62,8	0,131	-	0,17	
	ΣBr ₉ -BDE	88	-	-	-	-	-	
	ΣBr ₈ -BDE	23,3	-	-	-	-	-	
Reis (<i>Oryza sativa</i> ssp.) Fengmeizhan Hefengzhan Guangyinzhan	BDE-209	38,4-	14,4-	0,24-	0,38-	-	0,017	(Chow et al. 2015)
	BDE-209	49,9	16	0,29	0,32	-	-	
	BDE-209	31,7-	14,9-	0,29-	0,47-	-	0,018	
		44,4	18,4	0,35	0,41		0,019	
		32,6-	14,9-	0,25-0,3	0,46-		-	
		48,0	16,8		0,35		0,019	
							0,017	
							-	
							0,018	
Reis (<i>Oryza sativa</i> L.)	ΣPBDE	ca. 75	ca. 8,9	ca. 3,5	0,12	-	0,39	(Wang et al. 2014)
Reis (<i>Oryza sativa</i> L. ssp. Hefengzhan), nach 5 Monaten	BDE-209	8,83	101	4,27-	11,4	0,50-	0,043	(Chow et al. 2017)
	ΣMono-BDE	1,29°	31,2°	27,2	24,1°	3,08	-0,27	
	BDE	1,04°	12,2°	12,2-	11,7°	9,41-	0,39-	
	ΣDi-BDE	0,64°	-	129°	-	100°	4,14°	
	ΣTri-BDE	1,68°	1,50°	2,72-	0,89°	2,62-	0,22-	
	ΣTetra-BDE	1,79°	1,74°	15,1°	0,98°	14,6°	1,25°	
	ΣPenta-BDE	-	-	0-5,78°	-	0-8,9°	-	
	ΣHexa-BDE	1,14°	3,35°	0,45-		0,27-	0,30-	
	ΣHepta-BDE	0,12°	4,95°	6,90°	2,93°	4,1°	4,60°	
	BDE	1,14°	16,3°	0-4,01°	42,9°	0-2,2°	0-	
	ΣOcta-BDE			0-2,28°	14,3°	-	2,30°	
	ΣNona-BDE	84,4	698	0-7,69°			-	
		42,6°	-		8,27			

Pflanze (Lebensmittelgewinnung)	PBDE	Konz. Boden [ng/g TS]	Konz. Wurzel [ng/g TS]	Konz. Pfl./Triebe [ng/g TS]	$\frac{C_{Wurzel}}{C_{Boden}}$	$\frac{C_{Pflanze}}{C_{Boden}}$	$\frac{C_{Triebe}}{C_{Wurzel}}$	Quelle
Reis (<i>Oryza sativa</i> L. spp. Huanghuazhan), nach 90 Tagen	BDE-209	11,2°	-	1,83-	-	0,00-	0-	(Chow et al. 2017)
	ΣMono-BDE	8,0°	-	11,4°	-	6,7°	2,30°	
	BDE	19,0°	-	4,01-	-	15,8-	0,37-	
	ΣDi-BDE	24,8°	-	12,5°	-	98,7°	2,30°	
	ΣTri-BDE	-	-	-	-	3,52-	0,25-	
	ΣTetra-BDE	21,2°	-	39,3-	-	11,0°	0,77°	
	ΣPenta-BDE	19,6°	-	78,4	-	-	-	
	ΣHexa-BDE	30,1°	-	-	-	0,47-	0,056	
	ΣHepta-BDE	-	-	-	-	0,93	-	
	ΣOcta-BDE	229-3195	<25	-	-	-	0,112	
	ΣNona-BDE	-	-	-	-	-	-	
	BDE-209	186-3457	<25	-	-	-	-	
	BDE-209	-	-	-	-	-	-	
	BDE-209	-	-	-	-	-	-	
	BDE-209	-	-	-	-	-	-	
Reis (<i>Oryza sativa</i> L. spp. Xiushui 134), nach 90 Tagen	BDE-209	-	-	-	-	-	-	(He et al. 2015)
	BDE-209	-	-	-	-	-	-	(He et al. 2015)
Reis (<i>Oryza sativa indica</i> HHZ, 120 Tage)	BDE-1	-	-	°0#	-	-	-	(Zhao et al. 2020)
	BDE-2	-	-	°0#	-	-	-	
	BDE-3	-	-	°0#	-	-	-	
	BDE-7	-	-	°0#	-	-	-	
	BDE-10	-	-	°0#	-	-	-	
	BDE-11/8	-	-	°0#	-	-	-	
	BDE-12/13	-	-	°0#	-	-	-	
	BDE-15	-	-	°0#	-	-	-	
	BDE-17/25	-	-	°0#	-	-	-	
	BDE-30	-	-	°0#	-	-	-	
	BDE-32	-	-	°0#	-	-	-	
	BDE-33/28	-	-	°0#	-	-	-	
	BDE-35	-	-	°0#	-	-	-	
	BDE-37	-	-	°0#	-	-	-	
	BDE-47	-	-	°0#	-	-	-	
	BDE-49	-	-	°0#	-	-	-	
	BDE-66	-	-	°0#	-	-	-	
	BDE-75	-	-	°0#	-	-	-	
	BDE-99	-	-	°0#	-	-	-	
	BDE-100	-	-	°0#	-	-	-	
	BDE-126	-	-	°10#	-	-	-	
	BDE-181	-	-	°0#	-	-	-	
	BDE-183	-	-	°0#	-	-	-	
	BDE-203	-	-	°0#	-	-	-	
	BDE-206	-	-	°0#	-	-	-	
	BDE-209	2125	-	°400#	1,25	0,19-	0,29	
	ΣPBDE	-	-	421,8#	-	0,35	-	

Pflanze (Lebensmittelgewinnung)	PBDE	Konz. Boden [ng/g TS]	Konz. Wurzel [ng/g TS]	Konz. Pfl./Triebe [ng/g TS]	C_{Wurzel}	$C_{Pflanze}$	C_{Triebe}	Quelle
					C_{Boden}	C_{Boden}	C_{Wurzel}	
Reis (<i>Oryza sativa indica</i> YD1, 120 Tage)	BDE-1	-	-	°6#	-	-	-	(Zhao et al. 2020)
	BDE-2	-	-	°6#	-	-	-	
	BDE-3	-	-	°8#	-	-	-	
	BDE-7	-	-	°28#	-	-	-	
	BDE-10	-	-	°20#	-	-	-	
	BDE-11/8	-	-	°12#	-	-	-	
	BDE-12/13	-	-	°30#	-	-	-	
	BDE-15	-	-	°24#	-	-	-	
	BDE-17/25	-	-	°0#	-	-	-	
	BDE-30	-	-	°2#	-	-	-	
	BDE-32	-	-	°8#	-	-	-	
	BDE-33/28	-	-	°2#	-	-	-	
	BDE-35	-	-	°0#	-	-	-	
	BDE-37	-	-	°0#	-	-	-	
	BDE-47	-	-	°4#	-	-	-	
	BDE-49	-	-	°0#	-	-	-	
	BDE-66	-	-	°0#	-	-	-	
	BDE-75	-	-	°2#	-	-	-	
	BDE-99	-	-	°2#	-	-	-	
	BDE-100	-	-	°0#	-	-	-	
	BDE-126	-	-	°32#	-	-	-	
	BDE-181	-	-	°0#	-	-	-	
	BDE-183	-	-	°22#	-	-	-	
	BDE-203	-	-	°68#	-	-	-	
	BDE-206	-	-	°6#	-	-	-	
	BDE-209	2028	-	°140#	0,39	0,16-	0,62	
	ΣPBDE	-	-	454,2#	-	0,23	-	
Reis (<i>Oryza sativa japonica</i> NJ3, 120 Tage)	BDE-1	-	-	°10#	-	-	-	(Zhao et al. 2020)
	BDE-2	-	-	°10#	-	-	-	
	BDE-3	-	-	°10#	-	-	-	
	BDE-7	-	-	°24#	-	-	-	
	BDE-10	-	-	°20#	-	-	-	
	BDE-11/8	-	-	°14#	-	-	-	
	BDE-12/13	-	-	°24#	-	-	-	
	BDE-15	-	-	°24#	-	-	-	
	BDE-17/25	-	-	°4#	-	-	-	
	BDE-30	-	-	°1#	-	-	-	
	BDE-32	-	-	°4#	-	-	-	
	BDE-33/28	-	-	°2#	-	-	-	
	BDE-35	-	-	°2#	-	-	-	
	BDE-37	-	-	°2#	-	-	-	
	BDE-47	-	-	°28#	-	-	-	
	BDE-49	-	-	°0#	-	-	-	
	BDE-66	-	-	°24#	-	-	-	
	BDE-75	-	-	°4#	-	-	-	
	BDE-99	-	-	°0#	-	-	-	
	BDE-100	-	-	°0#	-	-	-	
	BDE-126	-	-	°150#	-	-	-	
	BDE-181	-	-	°64#	-	-	-	
	BDE-183	-	-	°30#	-	-	-	
	BDE-203	-	-	°12#	-	-	-	
	BDE-206	-	-	°0#	-	-	-	
	BDE-209	1870	-	°486#	0,22	0,2-	0,98	
	ΣPBDE	-	-	967,0#	-	0,36	-	

Pflanze (Lebensmittelgewinnung)	PBDE	Konz. Boden [ng/g TS]	Konz. Wurzel [ng/g TS]	Konz. Pfl./Triebe [ng/g TS]	$\frac{C_{Wurzel}}{C_{Boden}}$	$\frac{C_{Pflanze}}{C_{Boden}}$	$\frac{C_{Triebe}}{C_{Wurzel}}$	Quelle
Reis (<i>Oryza sativa</i> L., 120 Tage)	BDE-209	346,3 3127	n.d. 58,7- 90,6	n.d. n.d.	- 0,02- 0,03	- -	- -	(Feng et al. 2019)
Reis (<i>Oryza sativa</i> L.)	BDE-209 ΣPBDE	2919,4- 3029,2 2952,6- 3069,4	332,1 - 403,9 414- 475,6	58,0- 67,6 83,2- 122	0,11- 0,14 0,13- 0,16	0,02 0,03- 0,04	0,14- 0,20 0,17- 0,29	(Deng et al. 2016)
Reis (<i>Oryza sativa</i> L.)	BDE-28 BDE-47 BDE-66 BDE-99 BDE-100 BDE-138 BDE-153 BDE-154 BDE-196 BDE-197 BDE-203 BDE-206 BDE-207 BDE-208 BDE-209 ΣPBDEs	64,6 160 55 282 34,8 19,7 163 77,9 101 149 93,9 166 278 142 2,949 4,735	1,37 20,1 5,08 3,22 1,6 2,58 2,67 2,63 2,88 1,71 2,76 1,44 1,74 0,94 54,9 105	0,221- 0,669 0,953- 6,27 0,393- 3,82 0,287- 3,26 0,11- 2,28 0,04- 0,224 0,367- 2,51 0,169- 0,324 0,1-0,36 0,168- 0,645 0,108- 0,369 0,169- 0,825 0,166- 0,791 0,083- 0,407 4,27- 28,7 8,31- 51,4	0,02 0,13 0,09 0,01 0,05 0,13 0,02 0,03 0,03 0,01 0,03 0,01 0,01 0,01 0,02 0,02 0,02 0,01-0,36 0,168- 0,645 0,108- 0,369 0,169- 0,825 0,166- 0,791 0,083- 0,407 4,27- 28,7 8,31- 51,4	0,003- 0,01 0,006- 0,04 0,007- 0,07 0,001- 0,01 0,003- 0,07 0,002- 0,01 0,002- 0,02 0,002- 0,004 0,001- 0,004 0,001- 0,004 0,001- 0,004 0,001- 0,005 0,001- 0,003 0,001- 0,003 0,001- 0,010 0,002- 0,011	0,16- 0,49 0,05- 0,31 0,08- 0,75 0,09- 1,01 0,07- 1,43 0,02- 0,09 0,14- 0,94 0,06- 0,12 0,03- 0,13 0,10- 0,38 0,04- 0,13 0,12- 0,57 0,10- 0,45 0,09- 0,43 0,08- 0,52 0,08- 0,49	(Wu et al. 2019)
Mais (<i>Zea mays</i>), nach 28 Tagen	BDE-206 BDE-207 BDE-209 BDE-209	50-90 40-70 1610- 3310 420 ^e	30 30 470- 1120 -	1,0 1,0-2,0 10-40 10,7- 28,4***	0,38- 0,5 0,5- 0,67 0,25- 0,32 -	0,01- 0,02 0,02- 0,03 0,01 0,025- 0,068 ^e	0,03- 0,04 0,03- 0,06 0,03- 0,04 -	(Navarro et al. 2017) (Wu et al. 2018b)
Mais (<i>Zea mays</i> L. cv. Nongda 108)	BDE-209 BDE-28	3467- 3758 	1128- 1247 	253-285 0,462	0,32- 0,33 	0,07- 0,08 	0,22- 0,23 	(Huang et al. 2010)

Pflanze (Lebensmittelgewinnung)	PBDE	Konz. Boden [ng/g TS]	Konz. Wurzel [ng/g TS]	Konz. Pfl./Triebe [ng/g TS]	C_{Wurzel}	$C_{Pflanze}$	C_{Triebe}	Quelle
					C_{Boden}	C_{Boden}	C_{Wurzel}	
Mais (<i>Zea mays</i> L. cv. Zhengdan 1)	BDE-47	20,54	-	0,373	-	0,022	0,056	
	BDE-99	15,50	-	0,018	-	0,024	0,039	
		4,76	-		-	0,004	0,020	
Mais (<i>Zea mays</i> L. cv. Nongda 108)	BDE-3	2-4	n.d.	-	-	-	-	(Huang et al. 2011)
	BDE-7	0,5-1,3	n.d.	-	-	-	-	
	BDE-17	0,5-7,9	4,8-	-	0,71-	-	-	
	BDE-28	2,4-9,8	5,6	-	9,60	-	-	
	BDE-49	5,1-9,3	1,3-	-	0,54-	-	-	
	BDE-47	8,9-	9,9	-	1,01	-	-	
	BDE-66	47,8	6,2-	-	0,67-	-	-	
	BDE-100	10,4-41	6,2	-	1,22	-	-	
	BDE-99	7,2-9,9	9,9-	-	0,76-	-	-	
	BDE-85	11,2-	36,4	-	1,11	-	-	
	BDE-154	88,2	1,5-	-	0,14-	-	-	
	BDE-153	11-18,8	18,2	-	0,44	-	-	
	BDE-156	6,1-8,7	1,4-	-	0,19-	-	-	
	BDE-183	3,3-	7,4	-	0,75	-	-	
	BDE-191	13,2	8,3-	-	0,74-	-	-	
	BDE-197	0,8-1	67,1	-	0,76	-	-	
	BDE-196	5-38,7	6,3-	-	0,57-	-	-	
	BDE-208	11,9-	12	-	0,64	-	-	
	BDE-207	53,9	2,4-	-	0,39-	-	-	
	BDE-206	8-12,8	6,4	-	0,74	-	-	
	BDE-209	2,1-9,1	4,1-	-	0,83-	-	-	
	ΣPBDE	3,8-	10,9	-	1,24	-	0,30-	
		28,3	n.d.		-		0,59	
		5,1-	1,1-		0,22-			
		46,8	12,3		0,32			
		3,4-	15,3-		0,78-			
		45,4	42		1,29			
		65,6-	4-4,5		0,35-			
		505,9	1,3-		0,50			
		197,4-	3,4		0,37-			
		951,3	1-1,2		0,62			
			1,4-		0,04-			
			7,2		0,26			
			3,2-		0,15-			
			11,2		0,27			
			18,5-		0,25-			
			85,1		0,94			
			110,2		0,17-			
			-		0,28			
			305,4		0,32-			
					0,56			
Mais (<i>Zea mays</i> L.)	ΣPBDE	50°	4°	2,2°	0,08	-	0,55	(Wang et al. 2014)

Pflanze (Lebensmittelgewinnung)	PBDE	Konz. Boden [ng/g TS]	Konz. Wurzel [ng/g TS]	Konz. Pfl./Triebe [ng/g TS]	C_{Wurzel}	$C_{Pflanze}$	C_{Triebe}	Quelle
					C_{Boden}	C_{Boden}	C_{Wurzel}	
Mais (<i>Zea mays</i> L., 97 Tage)	BDE-28	-	-	-	°0,52	-	°0,51	(Fan et al. 2020)
	BDE-47	-	-	-	°0,12	-	°8,2	
	BDE-66	-	-	-	-	-	-	
	BDE-85	-	-	-	-	-	-	
	BDE-99	-	-	-	°0,14	-	°4,8	
	BDE-100	-	-	-	°0,21	-	°10,8	
	BDE-153	-	-	-	°0,07	-	°3,9	
	BDE-154	-	-	-	°0,2	-	°2,7	
	BDE-183	-	-	-	-	-	-	
	BDE-196	-	-	-	-	-	-	
	BDE-197	-	-	-	-	-	-	
	BDE-203	-	-	-	-	-	-	
	BDE-206	-	-	-	-	-	-	
	BDE-207	-	-	-	-	-	-	
	BDE-208	-	-	-	-	-	-	
	BDE-209	°320	°29	°0-12	°0,09	-	°0,03	
	Σde-BDE	°46	°3,5	°0-7	-	-	-	
Weizen (<i>Triticum aestivum</i> L.)	BDE-209	0,47- 3,27	3,08- 6,32	0,21- 3,66	1,94- 6,69	-	0,07- 0,58	(Li et al. 2015a)
Roter Sommerweizen (<i>Triticum aestivum</i> L.), nach 4,5 Monaten	BDE-47	-	-	<0.0000	-	-	-	(Gottschall et al. 2017)
	BDE-99	3,40	-	4 [#]	-	-	-	
	BDE-100	0,62	-	<0.0001	-	-	-	
	BDE-153	0,30	-	#	-	-	-	
	BDE-154	0,26	-	<0.0000	-	-	-	
	BDE-183	0,07	-	7 [#]	-	-	-	
	BDE-209	16,8	-	<0.0004 #	-	-	-	
				<0.0000 5 [#]				
Sorghum (<i>Sorghum bicolor</i> L. Moench)	BDE-10	3,42	-	n.b.	-	-	-	(Yang et al. 2008)
	BDE-7	1,93	-	n.b.	-	-	-	
	BDE-11	217,84	-	2,00	-	0,01	-	
	BDE-8	317,20	-	2,00	-	0,01	-	
	BDE-12+13	18,96	-	n.b.	-	-	-	
	BDE-15	104,21	-	n.b.	-	-	-	
	BDE-30	0,94	-	n.b.	-	-	-	
	BDE-32	53,54	-	n.b.	-	-	-	
	BDE-17+25	374,55	-	3,00	-	0,01	-	
	BDE-28+33	1021,2	-	7,00	-	0,01	-	
	BDE-35	6	-	n.b.	-	-	-	
	BDE-37	54,47	-	2,00	-	0,01	-	
	BDE-75	188,13	-	8,00	-	0,07	-	
	BDE-49	120,51	-	7,00	-	0,00	-	
	BDE-71	1763,3	-	n.b.	-	-	-	
	BDE-47	5	-	42,00	-	0,01	-	
	BDE-66	138,15	-	10,00	-	0,00	-	

Pflanze (Lebensmittelgewinnung)	PBDE	Konz. Boden [ng/g TS]	Konz. Wurzel [ng/g TS]	Konz. Pfl./Triebe [ng/g TS]	$\frac{C_{Wurzel}}{C_{Boden}}$	$\frac{C_{Pflanze}}{C_{Boden}}$	$\frac{C_{Triebe}}{C_{Wurzel}}$	Quelle
	BDE-77	5349,0	-	1,00	-	0,01	-	
	BDE-100	7	-	8,00	-	0,03	-	
	BDE-119	2121,2	-	n.b.	-	-	-	
	BDE-99	4	-	43,00	-	0,01	-	
	BDE-116	112,55	-	n.b.	-	-	-	
	BDE-118	229,25	-	3,00	-	0,00	-	
	BDE-85	176,45	-	5,00	-	0,02	-	
	BDE126+15	5469,3	-	1,00	-	0,00	-	
	5	7	-	2,00	-	0,01	-	
	BDE-154	1294,1	-	6,00	-	0,01	-	
	BDE-153	8	-	2,00	-	0,02	-	
	BDE-138	947,20	-	n.b.	-	-	-	
	BDE-166	299,80	-	4,00	-	0,02	-	
	BDE-183	267,45	-	1,00	-	0,13	-	
	BDE-181	219,70	-	n.b.	-	-	-	
	BDE-190	849,96	-	2,51	-	0,00	-	
	BDE-209	132,30	-	161,51	-	0,01	-	
	ΣPBDE	147,25						
		180,17						
		7,62						
		8,77						
		3288,0						
		6						
		25478,84						
Trauer-Amaranth (<i>Amaranthus hypochondriacus</i> L.), nach 65 Tagen	BDE-209	750-1650°	94-1320°	50-96°	0,12-0,80°	0,03-0,11°	0,04-0,96°	(Li et al. 2018c)
Trauer-Amaranth (<i>Amaranthus hypochondriacus</i> L., 60 Tage)	BDE-209 ΣPBDE ex BDE-209	1250-2100 -	1300-2050 300-2700°	50-355° 45-100°	0,81-1,64	0,03-0,27	0,04-0,23 0,04-0,15	(Li et al. 2019c)
Trauer-Amaranth (<i>Amaranthus hypochondriacus</i> L., 60 Tage)	BDE-209	2440-3730	880-1460°	210-430°	0,25-0,47°	0,064-0,17°	0,16-0,41°	(Li et al. 2020a)
Blattgemüse								
Pak Choi (<i>Brassica chinensis</i>)	BDE-209	8700	440	290	0,05	-	0,66	(Wu et al. 2018a)
	BDE-28	0,3-1,1	-	1,4	-	-	-	(Wang et al. 2011c)
	BDE-47	0,5-1,8	-	1,2	-	-	-	
	BDE-100	0,2-1,4	-	0,4	-	-	-	
	BDE-99	0,2-1,8	-	0,4	-	-	-	
	BDE-154	0,2-1,1	-	0,4	-	-	-	
	BDE-153	0,3-2,1	-	n.b.	-	-	-	

Pflanze (Lebensmittelgewinnung)	PBDE	Konz. Boden [ng/g TS]	Konz. Wurzel [ng/g TS]	Konz. Pfl./Triebe [ng/g TS]	$\frac{C_{Wurzel}}{C_{Boden}}$	$\frac{C_{Pflanze}}{C_{Boden}}$	$\frac{C_{Triebe}}{C_{Wurzel}}$	Quelle
	BDE-183 BDE-209 ΣPBDE	0,5-3,0 12,9- 44,9 17,0- 51,7	- - -	0,4 4,2 8,3	- - -	- 0,092 0,174	- - -	
Pak Choi (<i>Brassica campestris</i> L. ssp.), nach 60 Tagen	ΣBDEs BDE28 BDE47 BDE99 BDE100 BDE154 BDE153 BDE183 BDE209	72,17 0,66 4,27 0,36 3,24 0,45 0,76 0,73 61,7	8,78 0,27 1,58 0,55 0,10 0,21 0,16 0,36 5,55	32° - - - - - - - -	0,12 0,41 0,37 1,52 0,03 0,47 0,21 0,49 0,09	- - - - - - - - -	3,6° - - - - - - - -	(Wang et al. 2016a; Wang et al. 2016b)
Romanasalat (<i>Lactuca sativa</i> L. var. <i>romana</i> Gars)	BDE-28 BDE-47 BDE-100 BDE-99 BDE-154 BDE-153 BDE-183 BDE-209 ΣPBDE	0,3-1,1 0,5-1,8 0,2-1,4 0,2-1,8 0,2-1,1 0,3-2,1 0,5-3,0 12,9- 44,9 17,0- 51,7	- - - - - - - - -	0,8 1,7 0,6 0,7 0,6 0,6 0,7 4,9 10,7	- - - - - - - - -	- - - - - - - 0,124 0,206	- - - - - - - - -	(Wang et al. 2011c)
Romanasalat (<i>Lactuca sativa</i> L. var. <i>longifolia</i> Lam.)	BDE-28 BDE-47 BDE-100 BDE-99 BDE-154 BDE-153 BDE-183 BDE-209 ΣPBDE	0,3-1,1 0,5-1,8 0,2-1,4 0,2-1,8 0,2-1,1 0,3-2,1 0,5-3,0 12,9- 44,9 17,0- 51,7	- - - - - - - - -	2,0 2,7 0,9 1,2 0,9 0,9 1,0 8,4 17,8	- - - - - - - - -	- - - - - - - 0,234 0,478	- - - - - - - - -	(Wang et al. 2011c)
Gartensalat (<i>Lactuca sativa</i>), nach 60 Tagen	ΣBDEs BDE28 BDE47 BDE99 BDE100 BDE154 BDE153 BDE183 BDE209	35,20 0,42 2,15 0,18 1,31 0,25 0,39 0,50 30,0	1,83 0,08 0,13 0,06 0,01 0,02 0,02 0,02 1,50	27° - - - - - - - -	0,05 0,20 0,06 0,33 0,01 0,06 0,04 0,03 0,05	- - - - - - - - -	14,8° - - - - - - - -	(Wang et al. 2016a; Wang et al. 2016b)

Pflanze (Lebensmittelgewinnung)	PBDE	Konz. Boden [ng/g TS]	Konz. Wurzel [ng/g TS]	Konz. Pfl./Triebe [ng/g TS]	$\frac{C_{Wurzel}}{C_{Boden}}$	$\frac{C_{Pflanze}}{C_{Boden}}$	$\frac{C_{Triebe}}{C_{Wurzel}}$	Quelle
Gartensalat (<i>Lactuca sativa</i> L.)	ΣPBDE	40°	3,3°	2°	0,08	-	0,61	(Wang et al. 2014)
Eisbergsalat (<i>Lactuca sativa</i> L. var. <i>capitata</i> L.), nach 60 Tagen	ΣBDEs	351,10	10,66	18°	0,03	-	1,7°	(Wang et al. 2016a; Wang et al. 2016b)
	BDE28	0,10	0,26	-	2,63	-	-	
	BDE47	0,42	1,68	-	3,99	-	-	
	BDE99	0,51	0,69	-	1,36	-	-	
	BDE100	0,36	0,27	-	0,74	-	-	
	BDE154	0,20	0,47	-	2,37	-	-	
	BDE153	0,92	0,18	-	0,20	-	-	
	BDE183	0,59	0,14	-	0,24	-	-	
	BDE209	348	6,96	-	0,02	-	-	
Spinat (<i>Spinacia oleracea</i>), nach 28 Tagen	BDE-17	0,01	-	0,01***	-	2,28-	-	(Navarro et al. 2017)
	BDE-28	0,01	-	0,01***	-	3,08	-	
	BDE-47	0,06-	-	0,13-	-	-	-	
	BDE-66	0,15	-	0,21***	-	1,02-	-	
	BDE-85	-	-	-	-	2,12	-	
	BDE-99	0,01	-	-	-	-	-	
	BDE-100	0,17-	-	-	-	-	-	
	BDE-138	0,31	-	-	-	0,27-	-	
	BDE-153	0,04-	-	0,06-	-	0,93	-	
	BDE-154	0,06	-	0,27***	-	0,26-	-	
	BDE-183	-	-	0,01-	-	0,45	-	
	BDE-184	0,09-	-	0,02***	-	-	-	
	BDE-191	0,12	-	-	-	0,06-	-	
	BDE-196	0,08	-	-	-	0,51	-	
	BDE-197	0,15-	-	0,01-	-	0,22-	-	
	BDE-206	0,22	-	0,05***	-	0,24	-	
	BDE-207	0,03	-	0,02***	-	0,37	-	
	BDE-209	0,03-	-	0,07***	-	-	-	
	ΣPBDE	0,05	-	-	-	-	-	
Spinat (<i>Spinacia oleracea</i> L.), nach 25 Tagen		0,26-	-	-	-	-	-	(Wu et al. 2018b)
	BDE-209	0,31	-	-	-	-	-	
		0,47-	-	-	-	-	-	
		0,56	-	-	-	-	-	
		0,43-	-	-	-	-	-	
		0,45	-	-	-	-	-	
		0,47-	-	-	-	-	-	
		0,60	-	-	-	0,026-	-	
		5,63-	-	-	-	0,084 ^e	-	
		8,07	-	-	-	-	-	
		8,56-	-	-	-	-	-	
		10,4	-	-	-	-	-	
		420 ^e	-	0,27-	-	-	-	
			-	0,48***	-	-	-	
			-	10,9-	-	-	-	
			-	35,1***	-	-	-	

Pflanze (Lebensmittelgewinnung)	PBDE	Konz. Boden [ng/g TS]	Konz. Wurzel [ng/g TS]	Konz. Pfl./Triebe [ng/g TS]	$\frac{C_{Wurzel}}{C_{Boden}}$	$\frac{C_{Pflanze}}{C_{Boden}}$	$\frac{C_{Triebe}}{C_{Wurzel}}$	Quelle
Indischer Spinat (<i>Gynura cusimbua</i> D. Don S. Moore)	ΣPBDE	3,83	1,1°	1,2°	0,29	-	1,09	(Wang et al. 2014)
Wasserspinat (<i>Ipomoea aquatica</i> Forsk)	ΣPBDE	15°	2,8°	2,2°	0,19	-	0,79	(Wang et al. 2014)
Wasserspinat (<i>Ipomoea aquatica</i> Forsk), nach 25 Tagen	BDE-209	420 ^e	-	6,03-37,1***	-	0,014-0,088 ^e	-	(Wu et al. 2018b)
Brokkoli (<i>Brassica oleracea</i> L. var. <i>botrytis</i>), nach 60 Tagen	ΣBDEs	39,79	9,31	27°	0,23	-	2,9°	(Wang et al. 2016a; Wang et al. 2016b)
	BDE28	0,25	0,43	-	1,70	-	-	
	BDE47	1,59	1,84	-	1,16	-	-	
	BDE99	0,17	0,61	-	3,59	-	-	
	BDE100	0,86	0,14	-	0,16	-	-	
	BDE154	0,19	0,10	-	0,54	-	-	
	BDE153	0,30	0,14	-	0,46	-	-	
	BDE183	0,23	0,26	-	1,13	-	-	
	BDE209	36,2	5,79	-	0,16	-	-	
Süßkartoffel-Ranke (Blattgemüse, <i>Ipomoea batatas</i> L.), nach 28 Tagen	ΣPBDE	0,68	-	12,3-	-	18,1-	-	(Yang et al. 2018)
	BDE-209	0,6123	-	19,36	-	18,5	-	
	BDE-207	0,0387	-	11,54-	-	18,8-	-	
	BDE-206	0,0208	-	16,61	-	27,1	-	
	BDE-197	0,0025	-	0,332-	-	8,6-	-	
	BDE-196	0,0018	-	1,384	-	35,8	-	
	BDE-191	0,0001	-	0,369-	-	17,7-	-	
	BDE-184	0,0001	-	1,208	-	58,1	-	
	BDE-183	0,0024	-	0,012-	-	4,9-	-	
	BDE-154	0,0001	-	0,068	-	26,9	-	
	BDE-153	0,0005	-	0,015-	-	8,0-	-	
	BDE-100	-	-	0,060	-	32,7	-	
	BDE-99	0,0001	-	n.d.-	-	n.d.-	-	
	BDE-47	0,0003	-	0,004	-	56,9	-	
				0,001-		18,1-		
				0,002		28,5		
				0,014		5,7		
				0,001-		9,0-		
				0,002		14,2		
				0,002-		4,1-		
				0,004		7,8		
				n.d.-		-		
				0,001		14,2-		
				0,002-		27,1		
				0,004		7,1-		
				0,002-		31,7		
				0,009				

Pflanze (Lebensmittelgewinnung)	PBDE	Konz. Boden [ng/g TS]	Konz. Wurzel [ng/g TS]	Konz. Pfl./Triebe [ng/g TS]	C_{Wurzel}	$C_{Pflanze}$	C_{Triebe}	Quelle
					C_{Boden}	C_{Boden}	C_{Wurzel}	
Süßkartoffel-Ranke (Blattgemüse, <i>Ipomoea batatas</i> L.), nach 60 Tagen	ΣBDEs	19,83	9,96	30°	0,50	-	3,0°	(Wang et al. 2016a; Wang et al. 2016b)
	BDE28	0,18	0,66	-	3,68	-	-	
	BDE47	1,23	4,69	-	3,81	-	-	
	BDE99	0,16	1,14	-	7,15	-	-	
	BDE100	0,59	0,21	-	0,35	-	-	
	BDE154	0,24	0,20	-	0,85	-	-	
	BDE153	0,26	0,17	-	0,64	-	-	
	BDE183	0,67	0,08	-	0,12	-	-	
	BDE209	16,5	2,81	-	0,17	-	-	
Kai-lan / Chin. Brokkoli (<i>Brassica alboglabra</i> L.)	BDE-28	0,3-1,1	-	1,6	-	-	-	(Wang et al. 2011c)
	BDE-47	0,5-1,8	-	2,0	-	-	-	
	BDE-100	0,2-1,4	-	0,6	-	-	-	
	BDE-99	0,2-1,8	-	0,8	-	-	-	
	BDE-154	0,2-1,1	-	0,7	-	-	-	
	BDE-153	0,3-2,1	-	0,3	-	-	-	
	BDE-183	0,5-3,0	-	0,5	-	-	-	
	BDE-209	12,9-	-	13,4	-	0,298	-	
	ΣPBDE	44,9 17,0- 51,7	-	19,9	-	0,417	-	
Kai-lan (<i>Brassica alboglabra</i> L. H. Bailey), nach 60 Tagen	ΣBDEs	27,58	5,63	29°	0,20	-	5,2°	(Wang et al. 2016a; Wang et al. 2016b)
	BDE28	0,21	0,27	-	1,28	-	-	
	BDE47	1,46	1,94	-	1,33	-	-	
	BDE99	0,18	0,72	-	3,98	-	-	
	BDE100	0,80	0,14	-	0,17	-	-	
	BDE154	0,19	0,19	-	1,01	-	-	
	BDE153	0,29	0,13	-	0,44	-	-	
	BDE183	0,25	0,07	-	0,27	-	-	
	BDE209	24,2	2,18	-	0,09	-	-	
Filderkraut (<i>Brassica oleracea var. capitata</i>), nach 60 Tagen	ΣBDEs	281,74	105,5	165°	0,37	-	1,6°	(Wang et al. 2016a; Wang et al. 2016b)
	BDE28	0,28	9	-	1,84	-	-	
	BDE47	1,79	0,52	-	1,36	-	-	
	BDE99	0,06	2,43	-	15,87	-	-	
	BDE100	0,86	0,95	-	0,19	-	-	
	BDE154	0,61	0,16	-	3,75	-	-	
	BDE153	1,15	2,29	-	4,53	-	-	
	BDE183	4,99	5,21	-	1,40	-	-	
	BDE209	272	6,99 87,04	-	0,32	-	-	
Chinakohl (<i>Brassica pekinensis</i>), nach 60 Tagen	ΣBDEs	28,10	11,04	10°	0,39	-	0,9°	(Wang et al. 2016a; Wang et al. 2016b)
	BDE28	0,50	0,30	-	0,60	-	-	
	BDE47	3,32	1,29	-	0,39	-	-	
	BDE99	0,38	0,35	-	0,92	-	-	
	BDE100	1,84	0,07	-	0,04	-	-	
	BDE154	0,41	0,11	-	0,27	-	-	
	BDE153	0,66	0,11	-	0,17	-	-	

Pflanze (Lebensmittelgewinnung)	PBDE	Konz. Boden [ng/g TS]	Konz. Wurzel [ng/g TS]	Konz. Pfl./Trie b [ng/g TS]	$\frac{C_{Wurzel}}{C_{Boden}}$	$\frac{C_{Pflanze}}{C_{Boden}}$	$\frac{C_{Trieb}}{C_{Wurzel}}$	Quelle
	BDE183	0,49	0,19	-	0,39	-	-	
	BDE209	20,5	8,61	-	0,42	-	-	
Wurzelgemüse								
Rettich (<i>Raphanus sativus</i> L.)	BDE-28	0,3-1,1	-	0,4	-	-	-	(Wang et al. 2011c)
	BDE-47	0,5-1,8	-	0,4	-	-	-	
	BDE-100	0,2-1,4	-	n.b.	-	-	-	
	BDE-99	0,2-1,8	-	0,3	-	-	-	
	BDE-154	0,2-1,1	-	n.b.	-	-	-	
	BDE-153	0,3-2,1	-	0,4	-	-	-	
	BDE-183	0,5-3,0	-	n.b.	-	-	-	
	BDE-209	12,9-	-	0,6	-	0,029	-	
	ΣPBDE	44,9	-	2,1	-	0,082	-	
Rettich (<i>Raphanus sativus</i> L.)	BDE-209	17,0-51,7	488-539	301-340	0,16-0,17	0,10-0,11	0,62-0,63	(Huang et al. 2010)
Rettich (<i>Raphanus sativus</i> L.), nach 60 Tagen	ΣBDEs	25,30	1,10	25°	0,04	-	22,7°	(Wang et al. 2016a; Wang et al. 2016b)
	BDE28	0,20	0,14	-	0,71	-	-	
	BDE47	1,49	0,16	-	0,11	-	-	
	BDE99	0,22	0,09	-	0,41	-	-	
	BDE100	0,69	0,01	-	0,02	-	-	
	BDE154	0,25	0,01	-	0,04	-	-	
	BDE153	0,32	0,02	-	0,05	-	-	
	BDE183	0,43	0,01	-	0,03	-	-	
	BDE209	21,7	0,65	-	0,03	-	-	
Weißer Rettich (<i>Raphanus sativus</i>) Rettich), nach 10 Tagen	BDE-3	4800	90-430	-	0,02-0,09	-	-	(Yang et al. 2017)
Radieschen (<i>Raphanus sativus</i> L. red cherriette F1)	DE-71 (kommerzielle Br5-BDE-Mischung (hauptsächlich BDE-47, -99, -100))	4,2-32	1-1,2	0,75-1	0,04-0,24	-	0,75-0,83	(Mueller et al. 2006)
Karotte (<i>Daucus carota</i> L.)	BDE-28	0,3-1,1	-	0,5	-	-	-	(Wang et al. 2011c)
	BDE-47	0,5-1,8	-	0,7	-	-	-	
	BDE-100	0,2-1,4	-	0,3	-	-	-	
	BDE-99	0,2-1,8	-	0,4	-	-	-	
	BDE-154	0,2-1,1	-	0,3	-	-	-	
	BDE-153	0,3-2,1	-	0,3	-	-	-	
	BDE-183	0,5-3,0	-	0,3	-	-	-	

Pflanze (Lebensmittelgewinnung)	PBDE	Konz. Boden [ng/g TS]	Konz. Wurzel [ng/g TS]	Konz. Pfl./Triebe [ng/g TS]	$\frac{C_{Wurzel}}{C_{Boden}}$	$\frac{C_{Pflanze}}{C_{Boden}}$	$\frac{C_{Triebe}}{C_{Wurzel}}$	Quelle
	BDE-209 ΣPBDE	12,9- 44,9 17,0- 51,7	- -	5,1 7,8	- -	0,113 0,164	- -	
Karotte (<i>Daucus carota</i> L.), nach 90 Tagen	BDE-47	121,1- 268,4	ca. 47- 225	ca. 20- 96	ca. 0,18- 1,86	-	ca. 0,4- 0,429	(Xiang et al. 2018)
Karotte (<i>Daucus carota</i> L.), nach 90 Tagen	BDE-4 BDE-15 BDE-17 BDE-28 BDE-47 BDE-209	0,50- 1,00° 1,10- 1,20° 0,80- 0,90° 1,90- 6,90°	- - - - 46- 230° -	- - - - 24-100° -	- - - - 0,19- 1,96° -	- - - - 0,09- 0,82° -	- - - - 0,29- 0,61° -	(Xiang et al. 2019a)
Karotte (<i>Daucus carota</i> L.), nach 90 Tagen	BDE-4 BDE-15 BDE-17 BDE-28 BDE-47	66- 268° 1,90- 9,80° 0-0,68° 0-1,35° 0-0,97° 3,1- 9,3° 50- 125°	- - - - 66- 228°	- - - - 5-100°	- - - - 0,80- 1,82°	- - - - 0,10- 0,80°	- - - - 0,08- 0,44°	(Xiang et al. 2019b)
Taro-Wurzel (<i>Colocasia esculenta</i> L. Schott)	BDE-28 BDE-47 BDE-100 BDE-99 BDE-154 BDE-153 BDE-183 BDE-209 ΣPBDE	0,3-1,1 0,5-1,8 0,2-1,4 0,2-1,8 0,2-1,1 0,3-2,1 0,5-3,0 12,9- 44,9 17,0- 51,7	- - - - - - - - -	0,3 0,4 0,3 0,3 0,3 0,3 0,4 4,9 7,2	- - - - - - - - -	- - - - - - - 0,266 0,329	- - - - - - - -	(Wang et al. 2011c)
Taro-Wurzel (<i>Colocasia esculenta</i> L. Schott), nach 60 Tagen	ΣBDEs Deca-BDE Nona-BDEs Octa-BDEs	2914,9 2801,5 88 23,3	210,9 129,6 - -	59,4 11,8 - -	0,072 0,046 - -	- - - -	0,28 0,09 - -	(Deng et al. 2016)
Taro-Wurzel (<i>Colocasia esculenta</i> L. Schott), nach 60 Tagen	ΣBDEs BDE28 BDE47 BDE99	76,80 0,80 3,88 0,37	1,59 0,08 0,04 0,03	30° - - -	0,02 0,10 0,01 0,07	- - - -	18,9° - - -	(Wang et al. 2016a; Wang et al. 2016b)

Pflanze (Lebensmittelgewinnung)	PBDE	Konz. Boden [ng/g TS]	Konz. Wurzel [ng/g TS]	Konz. Pfl./Triebe [ng/g TS]	$\frac{C_{Wurzel}}{C_{Boden}}$	$\frac{C_{Pflanze}}{C_{Boden}}$	$\frac{C_{Triebe}}{C_{Wurzel}}$	Quelle
	BDE100 BDE154 BDE153 BDE183 BDE209	2,11 0,59 0,69 0,76 67,6	0,02 0,02 0,03 0,02 1,35	- - - - -	0,01 0,04 0,04 0,03 0,02	- - - - -	- - - - -	
Taro-Wurzel (<i>Colocasia esculenta</i> L. Schott)	ΣPBDE	45°	13°	0,88	0,29	-	0,07	(Wang et al. 2014)
Schalotte (<i>Allium ascalonicum</i> L.)	BDE-28 BDE-47 BDE-100 BDE-99 BDE-154 BDE-153 BDE-183 BDE-209 ΣPBDE	0,3-1,1 0,5-1,8 0,2-1,4 0,2-1,8 0,2-1,1 0,3-2,1 0,5-3,0 12,9- 44,9 17,0- 51,7	- - - - - - - - -	1,0 1,5 0,5 0,8 0,5 0,6 0,6 4,4 9,9	- - - - - - - - -	- - - - - - - 0,098 0,207	- - - - - - - - -	(Wang et al. 2011c)
Winterzwiebel (<i>Allium fistulosum</i>), nach 60 Tagen	ΣBDEs BDE28 BDE47 BDE99 BDE100 BDE154 BDE153 BDE183 BDE209	15,31 0,30 1,73 0,18 0,88 0,18 0,29 0,25 11,5	10,91 0,48 3,79 2,36 0,29 0,31 0,22 0,12 3,34	28° - - - - - - - -	0,71 1,61 2,19 13,10 0,33 1,71 0,77 0,49 0,29	- - - - - - - - -	2,6° - - - - - - - -	(Wang et al. 2016a; Wang et al. 2016b)
Sellerie (<i>Apium graveolens</i>), nach 60 Tagen	ΣBDEs BDE28 BDE47 BDE99 BDE100 BDE154 BDE153 BDE183 BDE209	13,99 0,31 1,66 0,18 0,95 0,19 0,32 0,28 10,1	17,77 2,43 7,75 2,08 0,35 0,31 0,27 0,13 4,44	39° - - - - - - - -	1,27 7,83 4,67 11,56 0,37 1,65 0,85 0,45 0,44	- - - - - - - - -	2,2° - - - - - - - -	(Wang et al. 2016a; Wang et al. 2016b)
Süßkartoffel (<i>Ipomoea batatas</i> L.)	ΣPBDE	735	4°	2,2°	0,01	-	0,55	(Wang et al. 2014)
Hülsenfrüchtler								
Erbse (<i>Pisum sativum</i> L.)	BDE-28 BDE-47 BDE-100 BDE-99	0,3-1,1 0,5-1,8 0,2-1,4 0,2-1,8	- - - -	1,7 1,7 0,6 0,7	- - - -	- - - -	- - - -	(Wang et al. 2011c)

Pflanze (Lebensmittelgewinnung)	PBDE	Konz. Boden [ng/g TS]	Konz. Wurzel [ng/g TS]	Konz. Pfl./Triebe [ng/g TS]	$\frac{C_{Wurzel}}{C_{Boden}}$	$\frac{C_{Pflanze}}{C_{Boden}}$	$\frac{C_{Triebe}}{C_{Wurzel}}$	Quelle
	BDE-154	0,2-1,1	-	0,5	-	-	-	
	BDE-153	0,3-2,1	-	0,6	-	-	-	
	BDE-183	0,5-3,0	-	n.b.	-	-	-	
	BDE-209	12,9-	-	3,9	-	0,090	-	
	ΣPBDE	44,9	-	9,7	-	0,210	-	
		17,0- 51,7						
Erbse (<i>Pisum sativum</i> L.), nach 60 Tagen	ΣBDEs	104,18	14,14	32°	0,14	-	2,3°	(Wang et al. 2016a; Wang et al. 2016b)
	BDE28	0,50	0,66	-	1,32	-	-	
	BDE47	2,79	2,85	-	1,02	-	-	
	BDE99	0,31	1,10	-	3,56	-	-	
	BDE100	1,75	0,23	-	0,13	-	-	
	BDE154	0,51	0,29	-	0,57	-	-	
	BDE153	0,65	0,15	-	0,23	-	-	
	BDE183	0,87	0,15	-	0,17	-	-	
	BDE209	96,8	8,71	-	0,09	-	-	
Luzerne (<i>Medicago sativa</i> L. cv. Chaoren)	BDE-209	3878-4336	538-595	461-520	0,14	0,12	0,86-0,87	(Huang et al. 2010)
Luzerne (<i>Medicago sativa</i> L.), nach 90 Tagen	BDE-209	310-3165	<25	-	-	-	-	(He et al. 2015)
Erdnuss (<i>Arachis hypogaea</i> L.)	BDE-15	0,67	-	0,68	-	1,01	-	(Wang et al. 2015)
	BDE-28	0,29	-	0,41	-	1,41	-	
	BDE-47	1,12	-	1,13	-	1,01	-	
	BDE-100	0,84	-	0,37	-	0,44	-	
	BDE-99	1	-	1,66	-	1,66	-	
	BDE-154	0,32	-	0,4	-	1,25	-	
	BDE-153	0,59	-	0,73	-	1,24	-	
	BDE-183	0,24	-	n.d.	-	-	-	
	BDE-203	0,12	-	n.d.	-	-	-	
	BDE-208	0,12	-	n.d.	-	-	-	
	BDE-207	1,48	-	n.d.	-	-	-	
	BDE-206	0,25	-	n.d.	-	-	-	
	BDE-209	162,43	-	16,28	-	0,10	-	
	ΣPBDE	115,81	-	21,66	-	0,19	-	
Erdnuss (<i>Arachis hypogaea</i> L.)	ΣPBDE	4°	0,97°	1,6°	0,24	-	1,65	(Wang et al. 2014)
Erdnuss (<i>Arachis hypogaea</i> Linn., 105 Tage)	BDE-28	-	-	-	°1	-	°0,32	(Fan et al. 2020)
	BDE-47	-	-	-	°0,21	-	°0,27	
	BDE-66	-	-	-	-	-	-	
	BDE-85	-	-	-	-	-	-	
	BDE-99	-	-	-	°0,29	-	°0,19	
	BDE-100	-	-	-	°1,3	-	°0,19	
	BDE-153	-	-	-	°0,29	-	°0,35	
	BDE-154	-	-	-	°0,53	-	°0,21	
	BDE-183	-	-	-	-	-	-	

Pflanze (Lebensmittelgewinnung)	PBDE	Konz. Boden [ng/g TS]	Konz. Wurzel [ng/g TS]	Konz. Pfl./Triebe [ng/g TS]	$\frac{C_{Wurzel}}{C_{Boden}}$	$\frac{C_{Pflanze}}{C_{Boden}}$	$\frac{C_{Triebe}}{C_{Wurzel}}$	Quelle
	BDE-196	-	-	-	-	-	-	
	BDE-197	-	-	-	-	-	-	
	BDE-203	-	-	-	-	-	-	
	BDE-206	-	-	-	-	-	-	
	BDE-207	-	-	-	-	-	-	
	BDE-208	-	-	-	-	-	-	
	BDE-209	°450	°57	°0-132	°0,13	-	°2,29	
	Σde-BDE	°32	°5,5	°0-4,4	-	-	-	
Augenbohne (<i>Vigna unguiculata</i> L. Walp)	ΣPBDE	20°	2°	3,2°	0,10	-	1,60	(Wang et al. 2014)
Kürbisgewächse								
Kürbis (<i>Cucurbita pepo</i> ssp. <i>Pepo</i> cv. Lvjinli)	BDE-209	3221-3583	1849-2044	212-239	0,57	0,06-0,07	0,11-0,12	(Huang et al. 2010)
Sommerkürbis (<i>Cucurbita pepo</i> ssp. <i>Pepo</i> cv. Cuiyu-2)		4076-4710	1948-2193	231-261	0,46-0,48	0,05-0,06	0,12	(Huang et al. 2010)
Kürbis (<i>Cucurbita pepo</i> ssp. <i>Pepo</i> cv. Lvjinli)	BDE-3	2,5-5,8	n.d.	-	-	-	-	(Huang et al. 2011)
	BDE-7	1-1,7	n.d.	-	-	-	-	
	BDE-17	0,8-8	1,2-	-	0,78-	-	-	
	BDE-28	1,5-	6,2	-	1,50	-	-	
	BDE-49	12,2	7,1-	-	0,58-	-	-	
	BDE-47	4-15,3	7,1	-	4,73	-	-	
	BDE-66	5,9-	0,4-	-	0,10-	-	-	
	BDE-100	58,1	5,9	-	0,39	-	-	
	BDE-99	13,8-	9-	-	1,14-	-	-	
	BDE-85	37,8	66,1	-	1,53	-	-	
	BDE-154	4,4-8,6	1,1-	-	0,08-	-	-	
	BDE-153	8,6-	23,4	-	0,62	-	-	
	BDE-156	82,7	1,5-7	-	0,34-	-	-	
	BDE-183	15,4-	10,2-	-	0,81	-	-	
	BDE-191	20,5	83,4	-	1,01-	-	-	
	BDE-197	7,5-9,7	7,2-	-	1,19	-	-	
	BDE-196	3,5-	14,1	-	0,47-	-	-	
	BDE-208	15,5	3,8-	-	0,69	-	-	
	BDE-207	1-1,2	6,6	-	0,51-	-	-	
	BDE-206	4,5-	0,4-	-	0,68	-	-	
	BDE-209	40,8	13,1	-	0,11-	-	-	
	ΣPBDE	18,9-58,8	n.d.1,2-	-	0,85-	-	0,21-0,5	
		6,4-	10,6		0,26-			
		10,6	16-		0,27			
		1,3-	31,5		0,54-			
		10,5	3,6-		0,85			
		1,1-	5,1		0,48-			
		37,7	2,1-6		0,56			

Pflanze (Lebensmittelgewinnung)	PBDE	Konz. Boden [ng/g TS]	Konz. Wurzel [ng/g TS]	Konz. Pfl./Triebe [ng/g TS]	$\frac{C_{Wurzel}}{C_{Boden}}$	$\frac{C_{Pflanze}}{C_{Boden}}$	$\frac{C_{Triebe}}{C_{Wurzel}}$	Quelle
		2,3-48,9 1,8-44,1 69,7-525,4 201-997,4	0,1-1,8 0,6-4,6 1,3-5,3 35,1-110,4 132,2 -		0,57-1,62 0,05-0,09 0,09-0,26 0,12-0,72 0,21-0,50 0,35-0,66			
Kürbis, nach 60 Tagen	BDE-138	-	1,8-	0,03-7,2	-	-	0,015	(Lu et al. 2013)
	BDE-183	-	10,1	0,02-4,0	-	-	-0,80	
	BDE-191	-	3,3-	0,06-	-	-	0,005	
	BDE-196	-	16,9	12,1	-	-	-0,25	
	BDE-197	-	8,2-	0,03-	-	-	0,007	
	BDE-206	-	30,9	23,0	-	-	-0,45	
	BDE-207	-	14,8-	0,04-	-	-	0,002	
	BDE-208	-	42,8	10,6	-	-	-0,61	
	BDE-209	4743-4850	5,3-25,3	1,43-30,4	0,25-0,49	0,001-0,071	0,008-0,45	
	BDE-209	420 ^e	135-227	1,28-47,8	-	0,027-0,113 ^e	0,009-0,15	
Kürbis (<i>Cucurbita moschata</i>), nach 25 Tagen	BDE-209	261-3995	55,2-93,0 31,9-75,9	0,20-14,4 5,63-342	-	-	0,023-0,58 0,006-0,19	(Wu et al. 2018b)
Kürbis (<i>Cucurbita pepo</i> L.), nach 90 Tagen			1164-2354 -	11,4-47,4*** -			0,004-0,20 -	(He et al. 2015)
			<25				-	
Gelbe Zucchini (<i>Cucurbita pepo</i> L.)	DE-71 (kommerzielle Br5-BDE-Mischung (hauptsächlich BDE-47, -99, -100))	3,4-32	2,2-2,5	4	0,08-0,22	-	1,6-1,8	(Mueller et al. 2006)
Gurke (<i>Cucumis sativus</i> L.), nach 25 Tagen	BDE-209	420 ^e	-	7,65-39,1***	-	0,018-0,093 ^e	-	(Wu et al. 2018b)

Pflanze (Lebensmittelgewinnung)	PBDE	Konz. Boden [ng/g TS]	Konz. Wurz el [ng/g TS]	Konz. Pfl./Trie b [ng/g TS]	$\frac{C_{Wurzel}}{C_{Boden}}$	$\frac{C_{Pflanze}}{C_{Boden}}$	$\frac{C_{Trieb}}{C_{Wurzel}}$	Quelle
Sonstige								
Tabak (<i>Nicotiana tabacum</i>)	BDE-47 ΣPenta-BDE BDE-99 BDE-100 BDE-209	139,4 568 166,3 28,7 400,3	0,5 n.d. n.d. n.d. n.d.	38,5- 61,6 68,4 10,5- 22,6 4,5- 7,3,0 n.d.- 116,8	0,004 - - - - - - - -	0,29 0,12 0,12 0,23 0,04 - - - -	- - - - - - - -	(Vrkošlavová et al. 2010)
Salatchrysantheme (<i>Chrysanthemum coronarium</i> L.)	BDE-28 BDE-47 BDE-100 BDE-99 BDE-154 BDE-153 BDE-183 BDE-209 ΣPBDE	0,3-1,1 0,5-1,8 0,2-1,4 0,2-1,8 0,2-1,1 0,3-2,1 0,5-3,0 12,9- 44,9 17,0- 51,7	- - - - - - - - -	2,4 2,0 0,6 0,8 0,6 0,6 0,8 5,3 13,0	- - - - - - - - -	- - - - - - - 0,145 0,313	- - - - - - - - -	(Wang et al. 2011c)
Salatchrysantheme (<i>Chrysanthemum coronarium</i> L.), nach 60 Tagen	ΣBDEs BDE28 BDE47 BDE99 BDE100 BDE154 BDE153 BDE183 BDE209	108,93 0,60 3,02 0,28 1,72 0,49 0,56 0,26 102	87,96 1,61 4,05 1,65 0,26 0,43 0,27 0,14 79,56	28° - - - - - - - -	0,81 2,69 1,34 5,89 0,15 0,88 0,48 0,52 0,78	- - - - - - - - -	0,32° - - - - - - - -	(Wang et al. 2016a; Wang et al. 2016b) (Wang et al. 2015)
Aubergine (<i>Solanum melongena</i> L.)	ΣPBDE	620°	5,9°	5,69	0,01	-	0,96	(Wang et al. 2014)
Tomate (<i>Solanum lycopersicum</i> L.), nach 6 Monaten	BDE-17 BDE-28 BDE-47 BDE-66 BDE-99 BDE-100 BDE-153 BDE-154 BDE-183 BDE-184 BDE-191 BDE-196 BDE-197	- 0-0,01 0,12- 0,23 0,01 0,22- 0,54 0,05- 0,08 0,07- 0,10 0,06- 0,07	0,00- 0,01 0,01- 0,04 0,27- 0,36 0,00- 0,01 0,37- 0,55 0,04- 0,07	0,01 0,01- 0,03 0,31- 0,49 - 0,06- 0,17 0,02- 0,06 0,00- 0,01	0,00- 8,00 3,21- 33,3 1,77- 2,64 0,00- 3,20 1,58- 2,93 0,97- 1,31	0,00- 2,36 0,00- 16,7 0,00- 2,48 0,00- 0,12 0,00- 0,66 0,00- 1,14	1,00 0,00- 3,00 0,00- 1,81 0,00 0,00- 0,41 0,00- 1,00 0,00- 1,00	(Navarro et al. 2017)

TEXTE Erarbeitung von fachlichen Grundlagen für die Ableitung von Bewertungsmaßstäben für weitere bodenrelevante, bisher nicht in der BBodSchV enthaltenen Schadstoffe und Schadstoffgruppen in Böden (Schwerpunkt PFAS) im Wirkungspfad Boden-Pflanze (FLUORTRANSFER)

Pflanze (Lebensmittelgewinnung)	PBDE	Konz. Boden [ng/g TS]	Konz. Wurzel [ng/g TS]	Konz. Pfl./Triebe [ng/g TS]	$\frac{C_{Wurzel}}{C_{Boden}}$	$\frac{C_{Pflanze}}{C_{Boden}}$	$\frac{C_{Trieb}}{C_{Wurzel}}$	Quelle
	BDE-206	0,14-	0,01-	0,00-	0,00-	0,00-	0,00-	
	BDE-207	0,28	0,04	0,11	0,52	0,10	1,00	
	BDE-209	0,02-	0,01-	0,00-	0,00-	0,00-	0,00-	
	ΣPBDE	0,03	0,04	0,02	0,59	4,47	0,14	
		0,02-	0,06-	-	0,00-	0,00-	0,00	
		0,03	0,07	-	1,16	0,21	-	
		0,20-	0,00-	0,00-	0,00-	-	0,00-	
		0,25	0,01	0,04	0,21	-	0,67	
		0,12-	-	0,00-	-	0,00-	0,00-	
		0,31	0,00-	0,02	0,00-	0,16	0,67	
		0,57-	0,03	0,00-	0,22	0,00-	0,00-	
		0,89	0,00-	0,58	0,00-	0,11	1,00	
		0,60-	0,03	0,00-	0,19	0,00-	0,00-	
		1,05	0,00-	0,50	0,00-	0,80	0,69	
		6,54-	0,13	0,00-	0,20	0,00-	0,00-	
		10,5	0,00-	10,4	0,00-	0,62	1,63	
		8,99-	0,16	0,002-	0,27	0,00-	-	
		13,0	0,00-	11,6	0,00-	1,58		
			2,92		0,34	-		
			0,88-		-			
			4,26					

* Alle Angaben bezogen auf g Lipid. °aus Graphik abgelesen. *** gesamte Pflanze inkl. Wurzel. # nur Körner. ° bezogen auf die Boden-Eingangskonzentration