

Programm Lebensgrundlage Umwelt  
und ihre Sicherung (BWPLUS)

Zwischenbericht anlässlich des Statuskolloquiums  
Umweltforschung Baden-Württemberg 2019

18./19. März 2019  
Schwabenlandhalle Fellbach  
Guntram-Palm-Platz 1, 70734 Fellbach

## **Sorptions- und Transferverhalten von PFAA und ausgewählter Präkursoren im Wirkungspfad Boden-Pflanze für die Gefahrenabschätzung und –bewertung von PFC-Kontaminationen**

von

J. Kowalczyk  
Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR)

M. Bücking, B. Göckener  
Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie (IME)  
Abteilung Umwelt- und Lebensmittelanalytik

J. Breuer  
Landwirtschaftliches Technologiezentrum Augustenberg (LTZ)  
Abteilung Pflanzenproduktion und produktionsbezogener Umweltschutz  
Referat Agrarökologie

M. Gaßmann  
Universität Kassel  
Institut für Wasser, Abfall, Umwelt  
Fachbereich Bauingenieur- und Umweltingenieurwesen  
Fachgebiet Hydrologie und Stoffhaushalt

Förderkennzeichen: BWPFC19002-19006

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

**Inhaltsübersicht**

1. Einleitung .....	3
2. Projektziel.....	3
3. Methodik und Arbeitsablauf .....	4
4. Bisher durchgeführte Arbeiten zur Vorbereitung auf die Labor- und Feldversuche .....	4
5. Literatur .....	6
6. Zusammenfassung.....	7
7. Abstract.....	8

## 1. Einleitung

Hintergrund des Forschungsprojektes ist der aktuelle Schadensfall in der Region Rastatt/Baden-Baden und Mannheim in Baden-Württemberg bei dem mehrere hundert Hektar landwirtschaftliche Nutzfläche durch mit Per- und Polyfluoralkylsubstanzen (PFAS) enthaltene Papierschlämme kontaminiert wurden. Seit 2014 werden die auf den beaufschlagten Flächen angebauten Nutzpflanzen jährlich durch ein Vorerntemonitoring auf ihre Verkehrsfähigkeit geprüft. Neben den Futter- und Lebensmittelpflanzen werden zusätzlich Proben von Boden und Wasser gezogen und regelmäßig PFAS nachgewiesen. Bei den detektierten PFAS handelt es sich in erster Linie um Perfluorcarbonsäuren (PFCA). Zudem konnten in Böden betroffener Regionen Polyfluoralkyl Phosphatdiester (6:2 und 8:2 diPAP) identifiziert werden. Die zu den polyfluorierten Alkylsubstanzen zur Untergruppe der Fluortelomere gehörenden Substanzen können zu PFCA abgebaut werden und werden daher als Präkursoren bezeichnet (Bizkarguenaga et al. 2016, Lee et al. 2014).

Die seit 2014 in der Region Rastatt/Baden-Baden und Mannheim erhobenen Analysedaten in Grundwasser, Boden und verschiedenen Nutzpflanzen haben gezeigt, dass wissenschaftliche Grundlagen zum Umweltverhalten von Präkursoren fehlen. Der Wissenstand zum Transfer von PFAS aus dem Boden in die Pflanze ist lückenhaft und die Bedeutung von Präkursoren in den Wirkungspfaden Boden-Wasser und Boden-Nutzpflanze kaum untersucht. Diese Kenntnisse sind jedoch notwendig, um das Risiko der Ausbreitung von PFAS im Wirkungspfad Boden-Pflanze – am Beginn der Futter- und Lebensmittelkette - folgerichtig abzuschätzen damit sachgerechte Sanierungsmaßnahmen zur Schadensbeseitigung formuliert werden können.

## 2. Projektziel

Ziel des Forschungsprojektes PROSPeCT ist es, das Sorptions- und Transportverhalten von perfluorierten Alkylsäuren (englisch: perfluorinated alkyl acids, PFAA) einschließlich ausgewählter Präkursoren im Boden und deren Transfer in die Nutzpflanze zu untersuchen. Es werden die Mechanismen der Aufnahme von PFAA und Präkursoren aus dem Boden in die Wurzel und deren Verteilung in verschiedene Pflanzenkompartimente betrachtet. Auf Basis der in den Labor- und Feldversuchen erhobenen Daten wird ein Simulationsmodell erarbeitet mit dessen Hilfe das Umweltverhalten von PFAS analysiert und hervorgesagt werden kann. Des Weiteren sollen Transferfaktoren ermittelt und Vorschläge für die Ableitung von Bewertungsmaßstäben (Bodenwerten) gemacht werden. Diese stellen für alle mit PFAS kontaminierten Böden ein dringend erforderliches Instrument für den praktischen Vollzug dar.

Bei den für das Forschungsprojekt ausgewählten Präkursoren handelt es sich um die Substanzen 6:2 und 8:2 diPAP. Diese Substanzen sind in nennenswerten Mengen in den kontaminierten Böden nachgewiesen worden und werden dem Projekt in ausreichender Menge zur Verfügung stehen.

Um die in Baden-Württemberg gegebenen Bodenbedingungen im Projekt möglichst nah abzubilden, werden neben dem gut charakterisiertem Standardboden RefeSol 01\_A zur Dotierung der Testsubstanzen mit PFAS kontaminierte Böden aus der Region Rastatt/Baden-Baden für die Labor- und Feldversuche verwendet. Vorteil ist dabei, dass ein

Simulationsmodell erarbeitet werden kann, das die Belastungssituation in Baden-Württemberg abbildet.

### 3. Methodik und Arbeitsablauf

Das Forschungsprojekt PROSPeCT ist gegliedert in fünf Arbeitspakete (APs). Eine Übersicht zur Organisationsstruktur des Verbundprojektes PROSPeCT gibt Abbildung 1. Die zentrale „Projektkoordination“ des Verbundprojektes findet durch das AP 1 statt. Das AP 1 ist zuständig für die zeitliche Abstimmung der experimentellen APs zur Untersuchung des Sorptions- und Transportverhalten von PFAAs und ausgewählten Präkursoren im Boden (AP 2 „Boden“) und dessen Transfer und Verteilung in die Pflanze (AP 3 „Pflanze“) mit den Arbeitspaketen für „Analytik“ (AP 4) sowie „Modellierung und Simulation“ (AP 5). Die experimentellen APs 2 und 3 sind jeweils unterteilt in einen Laborversuch (Boden: AP 2.1 „Bodensäulenversuch“, Pflanze: AP 3.1 „Transferversuch“ mit Mitscherlich-Gefäßen) und einen Freilandversuch (Boden: AP 2.2 „Lysimeterversuch“, Pflanze: AP 3.2 „Pflanzenbaul. Feldversuche“). Die im AP 2 und 3 gewonnenen Proben werden im AP 4 „Analytik“ mittels TOP-Assay und Targetanalyse auf dessen Gehalt an PFAA und den Präkursoren 6:2 und 8:2 diPAP untersucht. Alle Analyseergebnisse und erhobenen Versuchsparameter fließen in das AP 5 „Modellierung und Simulation“ ein. Ziel des AP 5 ist die Erarbeitung eines Simulationsmodells zur Analyse und Beschreibung des Verhaltens von PFAS im Wirkungspfad Boden-Pflanze.

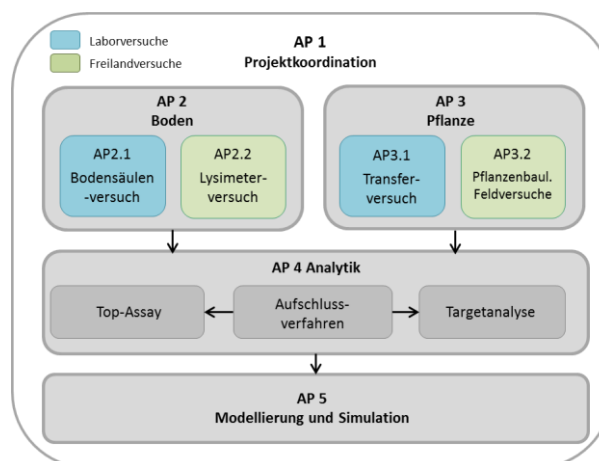


Abbildung 1 Organisationsstruktur PROSPeCT

### 4. Bisher durchgeführte Arbeiten zur Vorbereitung auf die Labor- und Feldversuche

Kurz nach dem BWPLUS-Projektstart am 01.12.2018 fand ein Treffen mit den Kollegen der Projekte FluorTECH und SiWaPFC statt mit dem Ziel, alle im Rahmen der BWPLUS-Fördermaßnahme „Entwicklung von Grundlagen zum Umgang mit PFC-belasteten Flächen“ bewilligten Projekte und deren Partner kennenzulernen sowie Projekte vorzustellen. Die ersten Maßnahmen einer projektübergreifenden Zusammenarbeit erfolgten mit der gemeinsamen Abstimmung zur Durchführung einer harmonisierten PFAS-Analyse.

Zur Vorbereitung auf die experimentellen Untersuchungen des Projektes PROSPeCT folgte eine Auftaktsitzung sowie zwei Telefonkonferenzen mit den Verbundpartnern, um die Herkunft und die Bedarfsmenge der Versuchsböden aus Baden-Württemberg für die Labor- und Feldversuche der Teilarbeitspakete 2.1, 2.2 und 3.1 festzulegen, den Transport zu organisieren und die Beschaffung der Testsubstanzen zu klären.

Ein wichtiger Aspekt für die Erarbeitung des Simulationsmodells zum Umweltverhalten von PFAS im Wirkungspfad Boden-Pflanze ist, dass die experimentellen Daten aus den Laborversuchen vergleichbar sind mit den Messdaten der Freilandversuche. Aus diesem Grund empfiehlt es sich den Versuchsaufbau der experimentellen APs zu vereinheitlichen.

Entsprechend werden für die Versuche in AP 2.1, 2.2 und 3.1 Bodensäulen bzw. Pflanzengefäße angesetzt, die entweder PFAS-kontaminierten (Steinbach/Hügelsheim) oder PFAS-freien (Forchheim/RefeSol 01\_A) Oberboden zweier unterschiedlicher Bodenarten enthalten. Die Wahl des Unterbodens ist für alle Ansätze des Bodensäulen- (AP 2.1) und Lysimeterversuchs (AP 2.2) gleich. Als Unterboden wird ein lehmiger Sand (Forchheim) eingesetzt, um eine schnelle Verlagerung der Substanzen zu ermöglichen. Zur Durchführung der Transferversuche (AP 3.1) in den Mitscherlich-Gefäßen wird lediglich Oberboden eingesetzt. Auf die Verwendung von Unterboden wird in den Mitscherlich-Gefäßen aus folgenden Gründen verzichtet: i) der auf dem Feld stehende Mais wurzelt üblicherweise nicht in den Unterboden, ii) der im AP 3.1 als Modelnpflanze eingesetzte Mais wird das Mitscherlich-Gefäß bis zur Ernte nahezu vollständig durchwurzeln und iii) der Transfer von PFAS in die Pflanze ist abhängig von der PFAS-Konzentration im Oberboden nicht jedoch vom PFAS-freien Unterboden. Die in Tabelle 1 gezeigten Bodenparameter zur Charakterisierung der Bodenarten wurden in Vorbereitung auf die Boden- und Pflanzenversuche durch den Verbundpartner LTZ bestimmt.

Tabelle 1. Die in AP 2.1, 2.2 und 3.1 verwendeten Böden mit ihre Eigenschaften

Standort	Bodenart [-]	Ackerzahl [-]	pH-Wert [-]	C org [% i. TM]	PFAS belastet	geplanter Einsatz
Hügelsheim	Lehmiger Sand	31/33	6,7	1,5	X	Oberboden
Steinbach	Lehmiger Schluff	78	6,2	3,5	X	Oberboden
Forchheim (Reinstetten)	Lehmiger Sand		5,4	1,4	-	Ober- /Unterboden
RefeSol 01_A*	Schwach lehmiger Sand		5,6	0,9	-	Oberboden

\* Analysedaten: <http://www.refesol.de/analysedaten.shtml>

Die Böden der PFAS-belasteten Standorte Hügelsheim und Steinbach weisen mittels Einzelstoffanalytik in Summe ca. 250 µg/kg (Summe aus 13 einzelnen PFAS) auf. Bisherige Ergebnisse, die mittels der EOF-Methode ermittelt wurden, geben Hinweise, dass die Gesamt-PFAS-Belastung ca. 4- bis 5-fach höher liegt. Als PFAS-freier Oberboden (Kontrolle) mit vergleichbaren Eigenschaften wie Oberboden aus Hügelsheim dient Boden vom Standort Forchheim. Eine Überprüfung der PFAS-Konzentrationen in den eingesetzten Böden findet durch den Partner FHG IME mittel TOP-Assay und nachfolgender Targetanalyse statt.

Die vom LTZ bestimmten Korngrößenverteilungen der Böden aus Hügelsheim (belastet) und Forchheim (unbelastet) sind zusammen mit den Analysewerten des Referenzbodens RefeSol 01\_A (unbelastet) in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2. Korngrößenverteilung der Böden Hügelsheim und Forchheim in jeweils drei Schichten (0-30, 30-60 und 60-90 cm) sowie des Referenzbodens (RefeSol 01\_A)

	Massenanteile in % an		
	Ton (<2µm)	Schluff (2-63 µm)	Sand (0,06-2 mm)
Hügelsheim 0-30	5,8	11,2	83,0
30-60	5,9	9,4	84,7

60-90	3,6	3,5	92,9
Forchheim 0-30	7,7	16,5	75,8
30-60	4,5	7,2	88,3
60-90	4,4	2,4	93,2
RefeSol 01_A*	6,1	17,2	73,1

\* Analysedaten: <http://www.refesol.de/analysedaten.shtml>

Zur Klärung der Frage der Substanzauswahl wurde die PFC Geschäftsstelle in Baden Württemberg kontaktiert und anschließend die kommerzielle Verfügbarkeit der Substanzen geprüft. In Abwägung der im Schadensfall von Baden-Württemberg relevanten PFAS wird das Konsortium für die experimentellen Untersuchungen neben PFAA der Kettenlänge C4-C14 die Präkursoren 6:2 und 8:2 diPAP verwenden. Aufgrund des Bedarfs großer Mengen an 6:2 und 8:2 diPAP für das AP 2 und AP 3 (30 g je Substanz) und den damit verbundenen hohen Kosten für den Einkauf dieser Substanzen, hat sich das Konsortium entschieden, die diPAP-Synthese dem Fachbereich der Organischen Chemie der Justus-Liebig-Universität in Gießen in Auftrag zu geben.

Der Beginn der Labor- und Feldversuche des AP 2 „Boden“ und AP 3 „Pflanze“ ist geplant für das Frühjahr (März/April) 2019. Bis zu diesem Zeitpunkt sind der Bodentransport aus Baden-Württemberg an die verschiedenen APs, die Präparation der Versuchsanlagen und die diPAP-Synthese erfolgt.

## 5. Literatur

- Bizkarguenaga, E.; Zabaleta, I.; Prieto, A.; Fernandez, L. A.; Zuloaga, O., Uptake of 8:2 perfluoroalkyl phosphate diester and its degradation products by carrot and lettuce from compost-amended soil. *Chemosphere* 2016, 152, 309-17.
- Lee, H.; Tevlin, A. G.; Mabury, S. A.; Mabury, S. A., Fate of Polyfluoroalkyl Phosphate Diesters and Their Metabolites in Biosolids-Applied Soil: Biodegradation and Plant Uptake in Greenhouse and Field Experiments. *Environ Sci Technol* 2014, 48 (1), 340-349

## 6. Zusammenfassung

Hintergrund des Forschungsprojektes PROSPeCT ist der Schadensfall in Baden-Württemberg bei dem mehrere hundert Hektar landwirtschaftliche Nutzfläche durch poly- und perfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) enthaltene Papierschlämme kontaminiert wurden. In den auf den kontaminierten Flächen gewonnenen Proben an Nutzpflanzen, Boden- und Wasserproben können regelmäßig Perfluoralkylcarbonsäuren (PFCA) detektiert werden. Zusätzlich lassen sich in Bodenproben Polyfluoralkyl Phosphatdiester (6:2 und 8:2 diPAP) oder auch Fluortelomeractrylate (FTA) nachweisen; zwei Substanzgruppen der PFAS, die zu PFCA abgebaut werden können und daher als Präkursoren bezeichnet werden.

Der Wissenstand zum Transfer von PFAS aus dem Boden in die Pflanze ist bislang lückenhaft und die Bedeutung von Präkursoren in den Wirkungspfaden Boden-Wasser und Boden-Nutzpflanze kaum erforscht. Im Rahmen des Verbundprojektes PROSPeCT soll daher das Sorptions- und Transferverhalten von PFAS einschließlich ausgewählter Präkursoren im Wirkungspfad Boden-Pflanze untersucht und anschließend in ein Simulationsmodell zum Umweltverhalten von PFAS überführt werden. Es werden wissenschaftliche Grundlagen zum Umweltverhalten von PFAS unter Berücksichtigung der aktuellen Situation in Mittelbaden erarbeitet, auf dessen Basis Handlungsoptionen für den praktischen Vollzug abgeleitet werden können.

In Vorbereitung zu den geplanten Labor- und Feldversuchen mit Boden und Pflanzen hat das Konsortium zum Zwecke der Vergleichbarkeit einen einheitlichen Versuchsaufbau für alle Teilarbeitspakete festgelegt. Es werden für die Elutions- und Sorptionsuntersuchungen Bodensäulen mit sowohl Ober- als auch Unterboden befüllt. Ausnahme sind die Mitscherlich-Gefäße zur Untersuchung des Transfers in die Pflanze, da die ausschließliche Verwendung von Oberboden vergleichbar den Praxisbedingungen ist.

Um das Verhalten der PFAS im Boden vergleichend abbilden zu können, werden für die Versuche neben einem Referenzboden, mit PFAS-belastete und unbelastete Böden aus Baden-Württemberg eingesetzt. Die Analyse der Bodenarten für die aus Baden-Württemberg stammenden Böden wurde bereits durchgeführt. Die Ergebnisse sind in die Auswahl der Testböden einbezogen worden.

Die Auswahl der Testsubstanzen erfolgte gemäß ihrer Bedeutung im Schadensfall Baden-Württemberg und betrifft die Perfluoralkylsäuren (PFAA) der Kettenlänge C4 bis C14 sowie die Präkursoren 6:2 und 8:2 diPAP.

Der Beginn der experimentellen Versuchsdurchführung ist geplant für das Frühjahr (März/April) 2019. Bis zu diesem Zeitpunkt finden die noch notwendigen Versuchsvorbereitungen statt.

## 7. Abstract

Background of the research project PROSPeCT is the pollution case in Baden-Württemberg in which several hundred hectares of agricultural land were contaminated with paper sludge containing poly- and perfluorinated alkyl substances (PFAS). PFAS analyses of feed and food plants as well as soil and water taken in the area of the PFAS contaminated agricultural land indicate highest concentration of perfluoralkylcarboxylic acids (PFCA). In addition, polyfluoroalkyl phosphate diesters (6:2 and 8:2 diPAP) and fluorotelomer acrylates (FTA) were detected in soil samples; both PFAS subgroups have shown to transform into PFCA and are therefore referred to as precursors.

So far, the knowledge about the transfer of PFAS from the soil into the plant has been incomplete and the importance of precursors in the soil-water and soil-plant pathway is poorly understood. Within the framework of the joint project PROSPeCT, the sorption and transfer behavior of PFAS, including selected precursors in the soil-plant pathway, will be investigated and subsequently transferred to a simulation model on the environmental fate of PFAS. Based on the current situation in Mittelbaden, scientific foundations for the environmental behavior of PFAS are developed on the basis of which action options for the practical implementation can be derived.

In preparation of the planned laboratory and field trials with soil and plants, the consortium has defined a uniform test setup for the purpose of comparability. Thus, soil columns and lysimeters are filled with both topsoil and subsoil for the elution and sorption studies. The exception is the experiment with the Mitscherlich vessels for studying the PFAS transfer from soil into the plant. Here, only topsoil will be used to better reflect the practical conditions.

In order to enable a comparative analysis of PFAS behavior in soil, PFAS-contaminated and uncontaminated soil from Baden-Württemberg are used for the laboratory and field trials next to the reference soil RefeSol. The soil type analysis of the soils coming from Baden-Württemberg has already been carried out. The results have been included in the selection of test soils.

The selection of the test substances were done according to their importance of the pollution case in Baden-Württemberg and comprise the perfluoroalkyl acids (PFAA) of chain length C4 to C14 and the precursors 6:2 and 8:2 diPAP.

The beginning of the experimental test procedure is planned for spring (March / April) 2019. Until this time the experimental preparations take place.