

Kurzzusammenfassung der Projektergebnisse von PROSPeCT

Hintergrund des Forschungsprojektes PROSPeCT ist der Schadensfall in der Region Rastatt/Baden-Baden und Mannheim in Baden-Württemberg (BW), bei dem mehrere hundert Hektar landwirtschaftliche Nutzfläche durch mit Per- und Polyfluoralkylsubstanzen (PFAS) enthaltene Papierschlämme kontaminiert wurden. In Orientierung an die in BW gemessenen Substanzen (Perfluoralkylcarbon- und -sulfonsäuren [PFCA und PFSA] sowie Polyfluoralkylphosphatdiester [6:2 und 8:2 diPAP]) wurden Sickerwasserversuche mit PFAS-haltigen Böden und Transferversuche mit Maispflanzen in Labor und Freiland durchgeführt. Die Ergebnisse der Bodenuntersuchungen zeigen einen fast vollständigen Austrag von kurzkettigen PFCAs (Kettenlänge C4-C6) sowie von 75 % für die Perfluorooctansäure (PFOA) aus dem Oberboden in Sickerwasser innerhalb der Versuchslaufzeit von zwei Jahren. Im Vergleich dazu verblieben die längerkettigen PFCAs (Kettenlänge $C \geq 7$) und diPAPs in der oberen Bodenschicht. Im Lysimeterversuch kam es Ende Herbst mit Beginn der Sickerwasserneubildung zu vermehrten Austrägen von PFAS, vor allem von PFOA. In den Sickerwasserproben der Bodensäulen im Laborversuch sowie den Lysimetern im Freilandversuch, welche 6:2 oder 8:2 diPAP-dotierte Böden sowie mit PFCA-, PFSA- und diPAP-kontaminierten Boden aus Hügelsheim oder Steinbach enthielten, wurden nach diPAP-Abbau die PFCAs unterschiedlicher Kettenlänge detektiert. Das kürzerkettige 6:2 diPAP trug in höherem Maße zur Nachlieferung kurzkettiger mobiler PFCAs (C4-C6) im Vergleich zu 8:2 diPAP bei (Halbwertszeit $T_{1/2}$ Säule 182 Tage, $T_{1/2}$ Lysimeter 540 Tage). Für 8:2 diPAP wurde ein langsamer Abbau und damit eine langfristige Nachlieferung von längerkettigen PFCAs (C4-C8) festgestellt ($T_{1/2}$ Säule 630 Tage, $T_{1/2}$ Lysimeter 769 Tage). Die Auswertung der Stoffbilanzen im Bodenversuch zeigte, dass es sowohl bei 6:2 diPAP (Säule 51 mol-%, Lysimeter 36,1 mol-%) als auch 8:2 diPAP (Säule 31,6 mol-%, Lysimeter 16,8 mol-%) zur Bildung von nicht extrahierbaren Rückständen (NER) kam. Hierbei handelt es sich um einen nicht wiederauffindbaren Anteil an Substanzen durch bspw. Sorption an Bodenpartikeln. Der Reaktionsmechanismus für die Bildung der NER im Boden und deren Irreversibilität bleibt eine offene Fragestellung, die in zukünftigen Projekten näher untersucht werden sollte.

Die Ergebnisse der Transferversuche mit Maispflanzen bestätigten die gute Löslichkeit der kurzkettigen PFCAs in Wasser, welche über die Wurzel in die Pflanzen aufgenommen und angereichert wurden. Die höchsten PFAS-Gehalte wiesen Blätter auf, gefolgt von Stängeln und mit deutlich geringerem Gehalt das Korn. Die einzelnen in den Wurzeln gemessenen PFAS entsprachen tendenziell denen im Boden. Im Feldversuch führten hohe Niederschläge im Mai 2019 verbunden mit einem vermehrten Biomassezuwachs der Jungmaispflanzen zu einer deutlich stärkeren PFAS-Aufnahme als im gleichen Jahreszeitraum 2020 bei unterdurchschnittlichem Niederschlag. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Wasserverfügbarkeit die Löslichkeit der PFAS im Boden und Aufnahme in die Pflanzen entscheidend beeinflusste.

Parallel zu den experimentellen Untersuchungen wurde ein Simulationsmodell zum Verhalten von PFAS im Pfad Boden-Sickerwasser mit dem Leaching-Modell MACRO erarbeitet. Die Modellierungen konnten die Dynamik des Sickerwasserflusses und der Substanzverläufe in der Realität gut abbilden, insbesondere unter Einbezug der Bodenfeuchte und der Bildung von NER. Damit ist das MACRO-Modell als Simulationsmodell im Pfad Boden-Sickerwasser gut geeignet für die in PROSPeCT getesteten Substanzen. Für eine anwendbare Modellversion sind jedoch weitere Daten notwendig.

Mithilfe des direkten TOP-Assays konnte nachgewiesen werden, dass die kontaminierten Böden aus BW neben 6:2 und 8:2 diPAP weitere Präkursoren in hoher Menge enthalten, die jedoch mittels Targetanalytik derzeit nicht vollständig identifiziert werden können. Eine standardmäßige Anwendung des dTOP-Assays wird daher empfohlen, um den tatsächlichen Gehalt von PFAS im Boden abschätzen zu können. Aufgrund der unbekanntem Präkursoren in den kontaminierten Feldböden und der Vielzahl weiterer Einflussfaktoren auf das Substanzverhalten im Boden sind die im Transferversuch ermittelten Transferraten für PFAS in die Maispflanzen (0,5 mol-% – 24 mol-%) lediglich als Richtwerte zu bewerten. Die Vorhersage des Substanzverhaltens im Pfad Boden-Sickerwasser/Pflanze und eine daraus folgende Ableitung von Prüf- und Maßnahmenwerten stellen weiterhin eine Herausforderung dar und bedürfen weiterer Untersuchungen.

Die Kernaussagen des Projektes können wie folgt zusammengefasst werden:

- (1) Die Kettenlänge und die Löslichkeit der untersuchten PFAAs bestimmen das Substanzverhalten im Boden und den Transfer in die Pflanze. Kurzkettige Substanzen werden präferiert ins Sickerwasser ausgetragen und in die Maispflanze aufgenommen, wo sie insbesondere in Blättern akkumulieren.
- (2) Die Bildung von NER durch z.B. die Sorption von PFAS an Bodenpartikeln erfordert weiteren Forschungsbedarf hinsichtlich Reversibilität und chemisch-physikalischen Vorgängen im Boden.
- (3) DiPAPs bauen sich zu PFCAs verschiedener Kettenlängen ab, wobei 6:2 diPAP schneller abgebaut wird und höhere Anteile an NER bildet als 8:2 diPAP. Die Halbwertszeit eignet sich nicht als Maß zur Vorhersage des Präkursorenabbaus, da dieser nicht linear abläuft und sie somit abhängig von der Abbaudauer ist. Die Dynamik der Transformationsprodukte im Boden wird weniger durch die Transformationsmenge als durch das Wechselspiel von Sorption und Desorption im Boden bestimmt.
- (4) Niederschlagsereignisse haben Einfluss auf die Wasserverfügbarkeit der Pflanzen und auf die Durchflussraten im Boden. Es wurde gezeigt, dass hohe Durchflussraten das PFAS-Spektrum im Sickerwasser zugunsten der langkettigen PFAAs (insbesondere PFOA) verändern können und dass die PFAA-Transferraten in die Maispflanzen mit zunehmendem Biomassezuwachs und steigendem Transpirationssog ansteigen.
- (5) Die Anwendung des dTOP-Assays zeigt das Vorhandensein von unbekanntem Präkursoren, ultrakurzkettigen PFAS und nicht quantifizierbaren Zwischenmetaboliten auf. Der Vergleich der Ergebnisse der Einzelstoffanalytik und des dTOP-Assays der kontaminierten Feldböden aus dem Schadensfall lassen unbekanntem Präkursoren in den Böden vermuten, in Sickerwässern und Pflanzen jedoch nicht.
- (6) Die Anwendung des Pestizidmodells MACRO konnte die in PROSPeCT untersuchten PFAS gut im Pfad Boden-Sickerwasser abbilden.