

Forschungsberichtblatt
zum Projekt „Sorptions- und Transferverhalten von
PFAA und ausgewählter Präkursoren im Wirkungspfad
Boden-Pflanze für die Gefahrenabschätzung und –
bewertung von PFC-Kontaminationen“
PROSPeCT

von

Kowalczyk J.¹, Just H.¹, Breuer J.², Boeddinghaus R. S.², Bücking M.³, Gökener B.³, Lämmer R.³,
Gaßmann M.⁴, Weidemann E.⁴

¹Abteilung Sicherheit in der Nahrungskette, Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR)

²Abteilung Pflanzenproduktion und produktionsbezogener Umweltschutz, Referat Agrarökologie,
Landwirtschaftliches Technologiezentrum Augustenberg (LTZ)

³Abteilung Umwelt- und Lebensmittelanalytik, Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und
Angewandte Oekologie, Fraunhofer IME (FHG IME)

⁴Fachgebiet Hydrologie und Stoffhaushalt, Institut für Wasser, Abfall, Umwelt, Fachbereich
Bauingenieur- und Umweltingenieurwesen, Universität Kassel (UK)

Förderkennzeichen: BWPFC 19002, 19004, 19005, 19006

Laufzeit: 05/19-05/22

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

Juli 2022

1. Kurzbeschreibung der Forschungsergebnisse

Die Ergebnisse aus den Experimenten von PROSPeCT erweitern den Kenntnisstand zum PFAS-Verhalten im Pfad Boden-Sickerwasser und Pfad Boden-Pflanze und erlauben somit Ableitungen und Handlungsempfehlungen für den Vollzug und tragen schlussendlich dazu bei, tragfähige Konzepte für kontaminierte Flächen zu erstellen. Dafür wurden unter Labor- und Feldbedingungen Elutionsexperimente und Pflanzversuche mit real kontaminierten Böden aus dem Schadensfall mit Papierschlämmen auf Ackerflächen in Mittelbaden sowie mit Reinsubstanzen dotierten Böden durchgeführt. Eine zentrale Erkenntnis betrifft das kettenlängenabhängige Verhalten von PFAS, das sich in den PFAS-Spektren im Sickerwasser und in den oberirdischen Maispflanzenkompartimenten widerspiegelt. Vor allem kurzkettige Substanzen neigen tendenziell zum Austrag aus dem Boden mit dem Sickerwasser und zum Eintrag in Pflanzen, wohingegen langkettige Substanzen einschließlich der Präkursoren 6:2, 8:2 und 6:2/8:2 diPAP in den oberen Bodenschichten verbleiben. Die Mobilität der Substanzen ist dabei wahrscheinlich abhängig von der Neigung zur Sorption und anschließenden Desorption im Boden. Dies zeigt sich in einem steilen Austragspeak zu Beginn der Sickerwasserstudien mit Elutionssäulen und Freilandlysimetern, der insbesondere kurzkettige Substanzen betrifft. Der Substanzaustrag wird durch die Durchflussrate und die Wassernachlieferung im Boden beeinflusst, d.h. mit steigendem Durchsatz werden auch länger-kettige Substanzen (z.B. PFOA) mobilisiert. DiPAPs, Präkursoren aus Papierschlämmen, die seit ca. 2004 auf Baden-Württembergischen Flächen aufgebracht worden sind, werden zu stabilen Perfluorcarbonsäuren (PFCAs) abgebaut. Es wurden zwei diPAPs auf ihr Abbauverhalten untersucht, 6:2 und 8:2 diPAP. Es wurde festgestellt, dass 6:2 diPAP hauptsächlich zum kurzkettigen PFPeA und 8:2 diPAP zum langkettigen PFOA abgebaut werden. Das bedeutet, dass die Abbauprodukte aus 6:2 diPAP leichter mit dem Sickerwasser eluieren und in Pflanzen eingetragen werden. Zudem konnte festgestellt werden, dass sich 6:2 diPAP schneller abbaut und vermehrt zur Sorption im Boden bzw. Bildung von nicht extrahierbaren Rückständen (NER) neigt als 8:2 diPAP. Es wird angenommen, dass dauerhafte Sorption an Bodenpartikel, die Bildung von NER sowie die Bildung von Zwischenabbauprodukten und anderen nicht identifizierten Verbindungen Gründe dafür sind, dass in keinem der Versuche die Massenbilanz in der Versuchslaufzeit geschlossen werden konnte. Diese nicht wiederauffindbaren Anteile der Substanzmassen wurden als blinder Fleck in die Massenbilanzen aufgenommen und es bedarf weiterer Untersuchungen, um die Vorgänge im Boden und den Verbleib der Substanzen nachzuvollziehen.

In den Versuchen mit Maispflanzen konnten erstmals Transferfaktoren für einzelne Pflanzenkompartimente berechnet und ein präferentieller Transfer von kurzkettigen Perfluoralkylsäuren in die Blätter und Stängel beobachtet werden. In generativen Organen wie dem Korn wurden lediglich sehr geringe PFAS-Gehalte nachgewiesen. Ein breites Spektrum an PFAAs und Vorläufern konnte hingegen in bzw. an den Wurzeln nachgewiesen werden. Es wird vermutet, dass Wurzelexsudate und der damit einhergehende Einfluss auf die mikrobielle Aktivität im Boden wiederum Einfluss auf den diPAP-Abbau und somit auf die Pflanzenaufnahme haben. Eine Aufnahme von diPAPs in die Pflanze kann nicht ausgeschlossen werden, da in den Blättern einiger Versuche Spuren zu finden waren, es wird jedoch von einer Verunreinigung durch diPAP-belastete Bodenpartikel ausgegangen.

In real kontaminierten Böden aus dem Schadensfall und den darauf gewachsenen Pflanzen konnte das gleiche Substanzverhalten festgestellt werden, wie es in den Applikationen mit PFAAs und diPAPs beobachtet worden ist. Aus den Bodenanalysen mit dem directTOP-Assay konnte zudem abgeleitet werden, dass wahrscheinlich unbekannte Präkursoren im Boden ein unvorhersagbares PFCA-Reservoir bilden, das nachhaltig und unter Einfluss von biotischen und abiotischen Faktoren unter anderem weitere langkettige PFCAs sowie PFOS in den Boden und nachfolgend in Sickerwasser und Pflanzen entlässt. Unterschiedliche Niederschlagsmengen zwischen den Erntejahren der Feldversuche lassen darauf schließen, dass ein gutes Pflanzenwachstum und ein damit verbundener starker Transpirationssog zu

vermehrter PFAS-Aufnahme der Pflanzen und somit die Akkumulation in den grünen Pflanzenteilen führt.

Die Daten aus PROSPeCT wurden in ein Modellierungstool für Pestizide (MACRO) eingespeist, das auf die Anwendung für PFAS angepasst wurde. Die Austragsdynamik von PFAAs ins Sickerwasser konnte mit MACRO nachgestellt werden und anhand dieser Daten wurde der diPAP-Abbau unter Einbezug der Bodenfeuchte modelliert. Eine Abbildung der Daten aus den Feldversuchen ist aufgrund von Unsicherheiten bisher noch nicht möglich und bedarf weiterer Modellanpassungen.

2. Fortschritt für die Wissenschaft durch die Forschungsergebnisse

Die Forschungsergebnisse von PROSPeCT erweitern den Wissensstand zum Substanzverhalten von PFAS im Boden und deren Transfer in Pflanzen. Aufgrund der Gegenüberstellung von Labor- und Feldversuchen mit und ohne Bepflanzung werden Gemeinsamkeiten und Unterschiede und somit ggf. bestehende Einflussfaktoren aufgezeigt. Es wird das Substanz- und Abbauverhalten von Präkursoren im Boden beschrieben und das PFAA-Nachlieferungspotential bilanziert, welches durch unterschiedliche Bedingungen beeinflusst zu sein scheint. Insbesondere 6:2 diPAP scheint im Vergleich zu 8:2 diPAP anfälliger für unterschiedliche Einflussfaktoren zu sein. Die Unberechenbarkeit des Nachlieferungspotentials von Präkursoren im Feld spricht für die Komplexität der Stoffvorgänge und zeigt somit die Notwendigkeit weiterer Forschungen zu den Themen Einfluss von Bodeneigenschaften, mikrobieller Aktivität und Bepflanzung auf. In PROSPeCT konnten Abbauraten für diPAPs berechnet werden, die jedoch anhand der Größenunterschiede zwischen den Versuchen ausschließlich als Referenz dienen. Die Verwendung von Halbwertszeiten ist aufgrund des inkonsistenten diPAP-Abbauverlaufs nicht aussagekräftig, was die hohen Unterschiede zwischen den Versuchen in PROSPeCT aber auch der Vergleich zu früheren Studien zeigt. Da alle Matrices zusätzlich zur Targetmethode auch mittels directTOP-Assay (dTOP) analysiert worden sind, konnten Rückschlüsse auf die Präkursorengehalte und das Präkursorenabbaupotential gezogen werden. Anhand der dTOP-Ergebnisse kann abgeleitet werden, dass zusätzlich zu 6:2, 8:2 und 6:2/8:2 diPAP weitere Präkursoren in den real kontaminierten Feldböden vorhanden sein müssen (vermutet werden u.a. triPAPs). Außerdem kann durch das dTOP nachgewiesen werden, dass diPAPs hauptsächlich im Oberboden verbleiben und nicht in Sickerwasser oder Pflanzen eingetragen werden. Erstmals wurden Stoffbilanzierungen im gesamten Boden-Sickerwasser- bzw. Boden-Pflanze-Kosmos durchgeführt. Dabei wird deutlich, dass die Anteile an nicht wiedergefundenen Substanzen in den Versuchen von bis zu 86 mol-% eine große Unsicherheit darstellen. Es wird die Komplexität und der weitere Forschungsbedarf insbesondere in Bezug auf die unbekannte Größe der NER deutlich, die einen großen Einfluss auf Vorhersage zum Präkursorenabbau, zum Sickerwasseraustrag und zum Transfer in die Pflanzen haben. Eine Kernfrage dabei ist, ob es sich bei Sorption bzw. Bildung von NER im Boden um reversible Prozesse handelt oder ob die Substanzen fest und irreversibel in den Boden eingebettet werden. Im Rahmen der Stoffbilanzierung konnten zudem erstmals Transferraten von PFAS in einzelne Kompartimente der Maispflanzen berechnet werden, die zwar ausschließlich für die gegebenen Versuchsbedingungen anwendbar sind, dennoch als Referenzwerte für zukünftige Pflanzversuche wirken können. Abhängig von der Ausgangskonzentration und der (applizierten) Substanz (PFAA, diPAP, Reinsubstanz oder real kontaminierter Boden) konnte festgestellt werden, dass Pflanzen ein hohes Aufnahmepotential gegenüber kurzkettigen PFAAs in Reinsubstanz haben, welches jedoch durch Abbauprodukte aus Präkursoren nicht ausgeschöpft wurde. Insgesamt ist deshalb die Akkumulation in Feldpflanzen, die auf PAP-haltigen Böden wuchsen, vergleichsweise gering.

Im Rahmen der Modellierung mit MACRO wurde ein erster Schritt zur Vorhersage des Substanzverhaltens gemacht, in dem das ursprünglich für Pestizide entwickelte Modell für PFAS umgestellt wurde. Die Austragsdynamiken von PFAAs und das Abbauverhalten von diPAPs konnten

gut abgebildet werden. Für eine künftige Anwendung in Bezug auf real kontaminierte Flächen benötigt es weitere Daten und mehr Verständnis der Vorgänge von PFAS im Boden.

3. Nutzen, insbesondere praktische Verwertbarkeit und Erfahrungen

PROSPeCT wurde ins Leben gerufen, um wissenschaftliche Grundlagen zum Verhalten von PFAAs und ausgewählten Präkursoren im Boden und deren Transfer in die Nutzpflanzen zu erarbeiten und auf dessen Basis Handlungsoptionen für den praktischen Vollzug abzuleiten. Im Rahmen der Versuche konnten folgende Handlungsempfehlungen abgeleitet werden:

- (1) Die PFAA-Aufnahme aus Präkursoren in die oberirdische Maispflanze ist gering (0,5 bis 1,4 % für 6:2 und 8:2 diPAP) und hauptsächlich kurzkettenige Substanzen werden in den Blättern akkumuliert, weshalb Maispflanzen zur Bindung von PFAAs nur geringfügig beitragen können. Die generativen Pflanzenteile (Kolben) weisen nur niedrige PFAS-Gehalte auf, weshalb die für Lebensmittel verwendeten Teile kaum zur Exposition des Verbrauchers beitragen. Werden jedoch Ganzpflanzen als Futter für Nutztiere verwendet (z.B. für Maissilage) kann von einem Transfer ins tierische Lebensmittel ausgegangen werden.
- (2) 6:2 diPAP baut sich vornehmlich zu kurzkettenigen PFCAs (PFPeA und PFHxA) ab und da sich die Abbauraten von 6:2 diPAP zwischen den Versuchsbedingungen stark unterscheiden, wird davon ausgegangen, dass 6:2 diPAP stärker auf Umweltbedingungen reagiert als 8:2 diPAP. Daher wird abgeleitet, dass auf Flächen mit vorrangig 6:2 diPAP von höheren PFAA-Pflanzengehalten ausgegangen werden kann, auch in Hinblick auf den schnelleren Abbau im Vergleich zu 8:2 diPAP. Es wurde jedoch auch festgestellt, dass in Versuchen mit 6:2 diPAP Applikationen weniger Substanzen in der Bilanz wiedergefunden wurden und so von höheren Anteilen an NER ausgegangen werden kann. 8:2 diPAP scheint sich dagegen unabhängiger von Einflussfaktoren konstant zu hauptsächlich PFOA abzubauen und weniger zum Eintrag in die Pflanzen beizutragen.
- (3) Es wird vermutet, dass die PFAS-Aufnahme in die Pflanze abhängig vom Pflanzenwachstum und Transpirationsstrom ist. Deshalb ist es denkbar, dass die Frequenz des Monitorings von Pflanzenzustand und von Vorbelastung der Fläche (Präkursorspektrum, siehe Punkt (2)) abhängig gemacht werden kann. Die Beprobungen sollten zum Erntezeitpunkt erfolgen.
- (4) Es wurde festgestellt, dass es nach Niederschlagsereignissen zeitversetzt zu höheren PFOA-Gehalten im Sickerwasser kommt. Es wird deshalb empfohlen, nach Starkwetterereignissen das Grundwassermonitoring anzupassen, um einen Eintrag von langkettigen Substanzen ins Trinkwasser vorzubeugen.
- (5) Halbwertszeiten für diPAPs werden nicht als Maß zur Abbauvorhersage empfohlen, da die Halbwertszeit von einer Vielzahl von Faktoren abhängig ist, insbesondere von der Abbaudauer.
- (6) Im Falle von Bodensanierungsmaßnahmen können diese sich gegebenenfalls auf den Oberboden beschränken, da Präkursoren und langkettige PFAAs kaum ausgewaschen oder in Pflanzen transferiert werden. Eine Bodensanierung ist jedoch aufgrund des Ausmaßes der Kontamination in Mittelbaden und der dadurch entstehenden Kosten nicht verhältnismäßig.
- (7) Das dTOP-Assay sollte hauptsächlich für den Boden angewendet werden, nicht für Wasser oder Pflanzenmaterial, da keine Präkursoren ausgetragten werden.
- (8) Das dTOP-Assay gibt lediglich eine Abschätzung zum Vorkommen von Präkursoren, jedoch nicht zum Abbaupotential.
- (9) Durch die Bildung von NER werden die Substanzen im Boden gebunden. Dabei sind weitere Untersuchungen zur Nachhaltigkeit dieses Phänomens und zur Oxidierbarkeit von NER im dTOP-Assay notwendig.
- (10) Im Schadensfall von Rastatt ist im Boden eine Vielzahl von Präkursoren anzunehmen. Die Kenntnis der Ausgangslage ist Voraussetzung für eine Abschätzung der Gehalte in Sickerwasser

und Pflanzen. Für eine Bilanzierung der Substanzen vor und nach dTOP-Assay werden weitere Informationen zu den Gehalten an ultrakurzkettigen Substanzen und zu möglichst allen messbaren Präkursoren sowie deren Transformationsverhalten benötigt. Eine Normung des Verfahrens ist weiterhin anzustreben um ein einheitliches Verfahren zu gewährleisten, das Messfehler bspw. hinsichtlich der Probenlagerdauer und von Analytverlusten durch Adsorption oder Verflüchtigung berücksichtigt. Zur Ermittlung verbindlicher Grenzwerte und Transferraten bedarf es weiterer Untersuchungen hinsichtlich der Umweltfaktoren, die das Substanzverhalten im Pfad Boden-Wasser-Pflanze beeinflussen.

4. Konzept zum Ergebnis- und Forschungstransfer auch in projektfremde Anwendungen und Branchen

Das Modell MACRO wurde aus dem projektfremden Bereich der Pestizide an die PFAS-Thematik angepasst. Während der Versuchslaufzeit von PROSPeCT konnte die Anwendbarkeit, die bereits für PFOA und PFOS festgestellt wurde, auch für andere PFAAs und diPAP gezeigt werden. Für eine allgemeine Anwendbarkeit des Modells, sind weitere Daten notwendig, insbesondere zu dem Verhalten von Präkursoren unter verschiedenen Umweltfaktoren (Temperatur, Bodenfeuchte), aber auch generell für PFAS unter verschiedenen Konzentrationen. Mit diesen Informationen könnten die Hypothesen, die in dem Projekt erstellt wurden, validiert werden. Falls die Hypothese, dass bei einem hohen Bodenwassergehalt der Präkursorenabbau sehr gering ist, und nicht wie in den meisten Pestizidsoftwares, auch MACRO, optimal, müsste der Quellcode geändert werden, um diese Abhängigkeit zu implementieren, welcher nicht öffentlich zugänglich ist. Die Einspeisung von Daten aus anderen Forschungsvorhaben in das Modell MACRO kann ebenfalls dazu führen, dass das Modellsetup und die zugrundeliegenden Hypothesen überprüft werden können und zu einer Abschätzung von zukünftigen Stoffein- und -austrägen bzw. Abbaupotentialen beitragen kann. Zusammenfassend war das Hauptziel von PROSPeCT jedoch, wissenschaftliche Grundlagen und ein Prozessverständnis zu schaffen.