

KURZZUSAMMENFASSUNG

Fluorierte Verbindungen aus technischen Produkten der Papierindustrie – Evaluierung von Transformation, Verlagerung und Bildungspotential durch modernste analytische Methoden (FluorTECH)

von

Frank Sacher¹, Marc Guckert¹, Birgit Körner¹, Frank Thomas Lange¹, Lukas Lesmeister¹, Nadine Löffler¹, Michael Merklinger¹, Marco Scheurer¹, Heico Schell¹, Andreas Tiehm¹, Nicole Zumbülte¹, Christine Wernicke², Theresa Döring², Heidrun Paschke², Jan Michael Kaesler², Oliver Lechtenfeld², Urs Berger², Thorsten Reemtsma², Rebecca Bauer³, Boris Bugsel³, Oliver Nied³, Markus Schmitt³, Melanie Schüßler³, Jonathan Zweigle³, Christian Zwiener³, Ludwig Gruber⁴, Christoph Sonnert⁴, Jörn Breuer⁵, Runa Boeddinghaus⁵, Maren Schultheiß⁵, Daniel Beiser⁵, Melanie Mechler⁵

¹DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW), Karlsruhe

²Helmholtz Zentrum für Umweltforschung (UFZ), Leipzig

³Eberhard Karls Universität, Institut für Umweltanalytik, Tübingen

⁴Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung (IVV), Freising

⁵Landwirtschaftliches Technologiezentrum Augustenberg (LTZ), Karlsruhe

Zuwendungsnummern: BWPFC19007 bis BWPFC19011

Laufzeit: 01.12.2018 – 30.11.2021

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

Oktober 2022

Kurzzusammenfassung

Boden und Grundwasser im Raum Mittelbaden sind auf einer Fläche von weit über 1.000 Hektar mit per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) verunreinigt. Übergeordnetes Ziel des Projekts FluorTECH waren die Aufklärung der möglichen Quellen der PFAS-Belastung im Raum Mittelbaden sowie eine Vorhersage der zukünftigen Entwicklungen der Kontamination von Grundwasser und landwirtschaftlichen Erzeugnissen. Hierzu wurden Versuche mit Papierschlamm, die mit drei fluorhaltigen Papierhilfsmitteln dotiert worden waren, durchgeführt. Es wurde jeweils ein technisches Produkt auf Basis von polyfluorierten Alkylphosphaten (PAP), Polyacrylaten und Polyethern eingesetzt. Die Papierhilfsmittel wurden mit Papierschlamm gemischt, um die realen Verhältnisse möglichst gut abzubilden.

Die wesentlichen Erkenntnisse aus dem Projekt FluorTECH sind:

- Versuche mit technischen Produkten liefern gegenüber Ansätzen mit kommerziellen Standards von Einzelstoffen einen deutlichen Mehrwert; durch die Kombination beider Ansätze lassen sich praxisrelevante Informationen zum Verständnis des Verhaltens von kommerziellen Stoffmischungen in der Umwelt und der dabei ablaufenden Prozesse gewinnen.
- Vorläufersubstanzen aus technischen Produkten bilden im Boden perfluorierte Carbonsäuren (PFCA), die in Pflanzen aufgenommen werden. In Salat und Sommerweizen wurden insbesondere PFCA mit Kettenlängen zwischen C4 und C8 nachgewiesen, wobei die Konzentrationen eine hohe zeitliche Variabilität aufwiesen. Es fand eine stärkere Einlagerung von PFAS in die Blätter und die Spindel/Spelzen des Sommerweizens statt als in die Halme und Körner. Sowohl beim Salat als auch beim Sommerweizen wurden die höchsten Konzentrationen an PFCA in den Versuchen mit dem PAP-basierten Produkt gefunden, allerdings wurden auch bei dem Polyacrylat-basierten Produkt positive Befunde in den Pflanzen erhalten. Salat zeigte eine stärkere Anreicherung von PFCA als Sommerweizen. Aufgrund der Vielzahl an Einflussfaktoren ist die Vorhersage der PFAS-Belastung in landwirtschaftlichen Erzeugnissen anhand der PFAS-Gehalte im Boden schwierig, sodass das Vorernte-Monitoring weiterhin das beste Instrument zur Beurteilung von Risiken für die Nahrungskette darstellt.
- Säulenversuche zum Transport und zur Transformation von PFAS in der ungesättigten Zone zeigten eine signifikante Freisetzung von PFCA aus dem PAP-haltigen und dem Polyacrylat-haltigen Produkt über das Elutionswasser. Bei beiden Produkten wurden zunächst kurzkettenige PFCA (C4 und C5), später auch längerkettenige PFCA (bis C8) freigesetzt. Bei dem Polyether-haltigen Produkt konnten keine PFAS im Elutionswasser detektiert werden. Die Untersuchung der Böden nach Versuchsende zeigte, dass auch nach einer Versuchsdauer von nahezu drei Jahren noch ein großes Reservoir an Vorläuferverbindungen in den Böden enthalten ist. Aus diesem Ergebnis lässt sich eine lange Dauer der Belastung und PFAS-Freisetzung bei einer Kontamination der Böden mit den eingesetzten Produkten ableiten.
- Abbauprobeversuche mit simuliertem Sonnenlicht zeigten, dass Vorläuferverbindungen durch indirekte Photolyse auf Bodenpartikeln transformiert werden und deshalb der Photoabbau als Umweltprozess berücksichtigt werden sollte. Die Transformationsprodukte können sich von den Produkten des mikrobiellen Abbaus unterscheiden.

- Mittels elektrochemischer Oxidation kann das Bildungspotenzial von Vorläufersubstanzen ermittelt werden. Bei PAP-haltigen und polyacrylat-haltigen Produkten kommt es zur Bildung von PFCA.
- Mittels Non-Target-Screening konnte durch einen Vergleich von Verteilungsmustern für Homologe verschiedener Verbindungsklassen eine große Ähnlichkeit zwischen belasteten Bodenproben aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden und imprägnierten Papieren festgestellt werden, was einen wichtigen Hinweis auf die Ursache der Kontamination gibt.
- Die Anwendung der ¹⁹F-NMR-Spektroskopie auf Bodenproben aus dem Untersuchungsgebiet ergab, dass die Belastung mit organischen Fluorverbindungen deutlich höher ist als aufgrund der Ergebnisse der Einzelstoffanalytik oder anhand summarischer Parameter, die nach methanolischer Extraktion ermittelt wurden, anzunehmen war. In einem konkreten Anwendungsfall beträgt der nicht extrahierbare Organofluor-Anteil etwa 90 %. Über die Identität oder Relevanz dieses nicht-extrahierbaren Anteils liegen derzeit keine Erkenntnisse vor. Weitere Untersuchungen mit dieser zeit- und kostenintensiven Analysetechnik sollten folgen, um einen Überblick über die tatsächliche Belastung der Böden in der Region Mittelbaden zu erhalten und um die Relevanz der nicht-extrahierbaren Rückstände beurteilen zu können.
- Der TOP-Assay hat sich im FluorTECH-Projekt als wertvoller Parameter zur Beschreibung der Gehalte an Vorläuferverbindungen in Bodenproben erwiesen. Zur Analyse von Feststoffen wird standardmäßig zunächst ein methanolischer Extrakt hergestellt, der dann mit dem Oxidationsmittel in Kontakt gebracht wird. Diese Vorgehensweise hat den Nachteil, dass nur die mit Methanol extrahierbaren organischen Fluorverbindungen erfasst werden. Aus diesem Grund erfolgten Versuche zur direkten Oxidation der Feststoffproben. Diese zeigten allerdings, dass aufgrund der hohen Salzfracht, die bei der Anwendung des TOP-Assays entsteht, die Durchführung für jede Matrix und somit für jede Probe aufwendig angepasst werden muss, da ansonsten die Ergebnisse nicht miteinander vergleichbar sind. Aus diesem Grund wird derzeit die Verwendung des TOP-Assays nach methanolischer Extraktion bevorzugt. Aufgrund der Limitierungen, die sich aus der Extraktion mit Methanol ergeben, sollten allerdings weitere Untersuchungen zur Optimierung des direkten TOP-Assays folgen.
- Bei der Untersuchung von Bodenproben aus dem Raum Mittelbaden konnte der deutliche Einfluss des Probennahmezeitpunktes auf die im Boden detektierten PFAS-Gehalte gezeigt werden. Für vergleichbare Ergebnisse empfiehlt sich daher die Entnahme der Bodenproben zu ähnlichen Zeitpunkten. Ein Einfluss von Bodeneigenschaften wie pH-Wert oder Gehalt an Eisen-, Mangan- und Aluminiumoxiden auf die Verlagerung von PFAS in tiefere Bodenschichten war ebenfalls ersichtlich. Die Einflüsse scheinen abhängig von der Kettenlänge der PFAS zu sein.
- Methodische Untersuchungen zu PFAS-Gehalten in wässrigen Eluaten von Bodenproben zeigten, dass die Trocknung der Proben einen deutlichen Einfluss auf die PFAS-Gehalte hat. Häufig führt die Trocknung zu höheren PFAS-Gehalten im Eluat. Bei der Bestimmung der Feststoffgehalte nach methanolischer Extraktion treten vergleichbare Effekte nach derzeitigem Kenntnisstand nicht auf. Als mögliche Ursache kommen physikalisch-

chemische Prozesse bei der Trocknung der Böden in Frage. Die Ergebnisse belegen die Notwendigkeit zur Standardisierung der Probenvorbereitung bei der Herstellung wässriger Eluate.

- Eine Vergleichsuntersuchung mit 14 Laboren zeigte, dass die Bestimmung der PFAS in Wasser- und Bodenproben inzwischen ein etabliertes Verfahren ist, das viele Labore durchführen und bei dem eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse erzielt wird. Unterschiede zwischen Laboren betreffen die Palette der analysierten Einzelstoffe. Während perfluorierte Carbon- und Sulfonsäuren von fast allen teilnehmenden Laboren analysiert wurden, wird die Analytik der Vorläufer und Zwischenabbauprodukten nur von einer begrenzten Anzahl an Laboren durchgeführt. Dasselbe gilt für die PFAS-Analytik in pflanzlichem Material, die auch nur von wenigen Laboren angeboten wird. Hier kommen keine „Routine-Verfahren“ zur Anwendung und die Standardabweichungen liegen mit Werten zwischen 50 und 100% deutlich über den Werten, die für Wasser- oder Bodenproben erhalten werden. Die Anwendung des TOP-Assays ist noch weit davon entfernt routinemäßig von einer größeren Anzahl an Laboren angeboten zu werden. Die Standardabweichungen zwischen den Werten verschiedener Labore liegen auch hier im Bereich von 50 bis 100%.

Als Fazit des Projekts FluorTECH lässt sich festhalten: Die Ursache für die Belastung der Flächen im Raum Mittelbaden mit PFAS lässt sich auch nach Abschluss des Projekts nicht eindeutig und zweifelsfrei benennen. Es gibt deutliche Hinweise, dass PAP-haltige Produkte, die in der Vergangenheit als Papierhilfsmittel eingesetzt wurden, eine wesentliche Ursache der Kontamination darstellen. Sowohl die Versuche mit Mikrokosmen und Bodensäulen als auch die Laborexperimente zur Bestrahlung und zur elektrochemischen Oxidation sowie Aufwuchsversuche mit Salat und Sommerweizen liefern eindeutige Belege, dass eine Kontamination des Bodens mit PAP-haltigen technischen Produkten zu einer Freisetzung von perfluorierten Carbonsäuren und in der Folge zu einem Eintrag in das Grundwasser und in die landwirtschaftlichen Erzeugnisse führt. Dieses Ergebnis wird durch einen Vergleich der Belastungsmuster von Boden und imprägnierten Papieren mittels Non-Target-Analytik weiter bestätigt.

Die Versuche haben auch gezeigt, dass nicht nur Produkte auf Basis von PAP, sondern auch technische Produkte, die fluorierte Polyacrylate enthalten, zu einer Freisetzung und einem Transfer von perfluorierten Carbonsäuren führen. Die Umwandlung verläuft zwar deutlich langsamer als bei den PAP-basierten Produkten, kann aber dennoch in der Region Mittelbaden nicht ausgeschlossen werden. Für Polyether-basierte Produkte wurde eine entsprechende Transformation nicht festgestellt. Aus diesem Ergebnis kann allerdings nicht geschlussfolgert werden, dass eine Belastung des Bodens mit Vertretern dieser Substanzklasse nicht vorliegt.

Das Projekt FluorTECH konnte eine Reihe wichtiger Fragen in Zusammenhang mit der PFAS-Belastung im Raum Mittelbaden beantworten. Dennoch besteht auch nach Abschluss des Projekts noch Forschungsbedarf. Dies betrifft die Weiterentwicklung der Analyseverfahren zur Erfassung der Vorläuferverbindungen sowie zur summarischen Erfassung der PFAS-Belastung von Boden und landwirtschaftlichen Erzeugnissen ebenso wie den Einfluss der Probenahme und der Probenvorbereitung auf die Analyseergebnisse. In Zusammenhang mit den nicht-extrahierbaren Rückständen werden weitergehende Untersuchungen benötigt, um ihre

FluorTECH

Identität und ihre Relevanz besser beurteilen zu können. Darüber hinaus bestehen Lücken hinsichtlich des Prozessverständnisses bei der PFAS-Freisetzung durch die Transformation von Vorläuferverbindungen und den Transfer Boden-Pflanze.