



Transfer von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) von belasteten Böden in Pflanzen

Marco Scheurer¹ (marco.scheurer@tzw.de), Lukas Lesmeister¹ (lukas.lesmeister@tzw.de), Jörn Breuer² (joern.breuer@ltz.bwl.de), Maren Schultheiß² (Maren.Schultheiss@ltz.bwl.de)

¹ TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruher Str.84, 76139 Karlsruhe

² Landwirtschaftliches Technologiezentrum Augustenberg (LTZ), Neßlerstraße 25, 76227 Karlsruhe

Die hohe Relevanz von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) ist nicht zuletzt aufgrund des Bekanntwerdens von Kontaminations-Hot-Spots in Nordrhein-Westfalen oder im Bereich Rastatt/Baden-Baden unstrittig. Im Zuge der Charakterisierung konkreter Schadensfälle durchgeführte Untersuchungen belegten eindeutig auch den Transfer verschiedener Vertreter dieser Stoffgruppe von Böden in Pflanzen und eine Belastung landwirtschaftlicher Produkte. Durch umfangreiche Gefäßversuche mit verschiedenen Testböden und Nutzpflanzen sollen u. a. die Fragen beantwortet werden, in welchem Ausmaß der Transfer von PFAS vom Boden in die Pflanze bzw. in bestimmte Pflanzenteile stattfindet und ob bisherige Erkenntnisse als fachliche Grundlage ausreichen, um Prüf- und Maßnahmenwerte abzuleiten.

1. Einleitung

Eine von der OECD zusammengetragene Liste von industriell hergestellten per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) umfasst 4730 Vertreter (OECD, 2018). Hinzu kommen ungewollte Nebenprodukte und Verunreinigungen sowie Transformationsprodukte, die in der abiotischen Umwelt (Ellis et al., 2003) wie auch durch biologischen Abbau (Dinglasan et al., 2004) entstehen können. Der Großteil dieser PFAS kann potentiell zu den extrem persistenten perfluorierten Alkylsäuren (PFAA) abgebaut werden.

Es liegen allerdings bislang keine bundeseinheitlichen Bewertungsmaßstäbe für die Ableitung von Prüf- und Maßnahmenwerten des Wirkungspfad Boden-Nutzpflanze gemäß BBodSchG und BBodSchV vor. In vorangegangenen Studien wurden sowohl auf Ebene der Pflanzenart als auch auf der des Pflanzenkompartimentes (z. B. Blatt vs. Korn) starke individuelle Belastungsunterschiede bei verschiedenen auf belastetem Boden kultivierten Pflanzen festgestellt (Sacher et al., 2019). Darüber hinaus wurden auch Vorläufer von PFAA in Pflanzenmaterial von belasteten Standorten nachgewiesen. Die bereits beobachteten Belastungsunterschiede sowie die Annahmen, dass höchstwahrscheinlich sowohl Standzeit der Pflanze als auch klimatische Bedingungen und Bewässerungsregime einen Einfluss auf die aufgenommene PFAS-Menge haben, verdeutlichen die Notwendigkeit der Entwicklung von repräsentativen Test- und Bewertungskonzepten. Dies ist auch aus Gründen des vorbeugenden Verbraucherschutzes geboten.

Das Ziel des vom Umweltbundesamtes geförderten Projekts FLUORTANSFER ist es, Grundlagen für die Bewertung von PFAS-Kontaminationen und für die Ableitung von Prüf- oder Maßnahmenwerten für PFAS im Pfad Boden-

Pflanze nach Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) zu erarbeiten.

2. Material und Methoden

2.1 Aufwuchsversuche

Als Testpflanzen wurden Weidelgras, Sommerweizen und Soja eingesetzt. Weidelgras ist ein typischer Vertreter für Grünlandaufwüchse und zeigte in bisherigen Versuchen eine deutliche Anreicherung von PFAA in oberirdischen Pflanzenteilen. Weizen besitzt als ackerbauliche Kultur einen großen Anbauumfang und zeigte bspw. im Vorernte-Monitoring des Landes Baden-Württemberg eine deutliche Anreicherung von PFAS im Korn. Soja weist einen stark zunehmenden Anbau in Süddeutschland auf und wird als Futtermittel und zur Lebensmittelherstellung (Tofu, Sojamilch usw.) eingesetzt. In bisherigen Versuchen des Projektpartners LTZ konnte gezeigt werden, dass Soja im Vergleich zu anderen Vertretern der Körnerleguminosen eine wesentlich stärkere Bioakkumulation von PFAA in den Bohnen aufweist. Die drei vorgeschlagenen Kulturen stellen nach derzeitigen Erkenntnissen „Risikokulturen“ hinsichtlich des Transfers von PFAA in Pflanzen dar und erschienen daher als besonders geeignet für Versuche, um ein später zu erarbeitendes Test- und Bewertungskonzept in Hinblick auf den Wirkungspfad Boden-Nutzpflanze abzuleiten.



Abb.1: Versuchsansätze mit Weidelgras in der Vegetationshalle des LTZ Augustenberg (Foto: Schultheiß, LTZ)

Es wurden drei Testböden unterschiedlicher Bodenart eingesetzt: ein sandiger Lehm (Forchheim), ein schluffiger Lehm (Augustenberg) sowie ein schwerer toniger Lehm (Wendelsheim). Vor Ort wurde jeweils der Oberboden (Ap-Horizont) eines nicht mit PFAS belasteten Ackerstandorts bis auf etwa

15 cm Tiefe abgetragen. Die Dotierung der Böden erfolgte mit einem Gemisch aus acht kommerziell erhältlichen PFAA zu gleichen Anteilen (*Variante PFAA-Mischung*, 63 µg/kg je Einzelsubstanz entspricht 500 µg/kg in Summe). Es wurden die perfluorierten Carbonsäuren (PFCA) PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA und PFOA sowie die perfluorierten Sulfonsäuren (PFSA), PFBS, PFHxS und PFOS eingesetzt, da in bisherigen Untersuchungen ein Pflanzentransfer hauptsächlich bei diesen Verbindungen nachgewiesen wurde. Als wichtige PFCA-Präkursoren wurde auch die Gruppe der polyfluorierten Alkylphosphatester (PAP) berücksichtigt (*Variante Präkursor*). Als Vertreter wurde 6:2 diPAP ausgewählt, da die Substanz bereits auf mit PFAS belasteten Flächen in Nord- und

Mittelbaden in vergleichsweise hohen Konzentrationen nachgewiesen wurde.

Da es sich bei Weidelgras um eine mehrjährige und eine schnell wachsende Kultur handelt, waren mehrere Ernten aus dem gleichen Gefäß möglich. Neben den oben erwähnten Varianten *PFAA-Mischung* und *Präkursor* wurden Kontrollen mit unbelastetem Boden mitgeführt. Für die Ackerkulturen Weizen und Soja wurde ein ähnliches Konzept verfolgt, das sowohl eine Zwischenernte während der Aufwuchsphase der Pflanzen vorsieht als auch die Ernte bei Vollreife, um unterschiedliche Pflanzenkompartimente untersuchen zu können. Die Ansätze wurden nie über die Feldkapazität hinaus gegossen, um einen Austrag der dotierten Substanzen mit dem Sickerwasser auszuschließen.

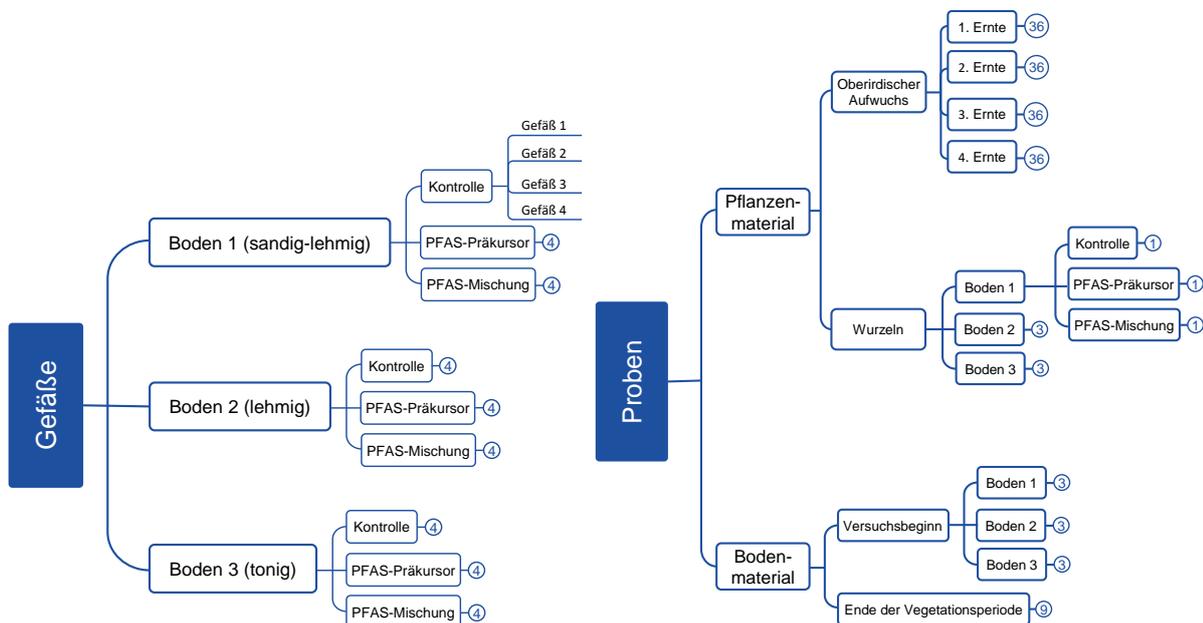


Abb. 2: Schematische Darstellung des Versuchsablaufs und der Probenahmestrategie für Weidelgras für die Vegetationsperiode 2019.

2.2 Analyseverfahren

Zur Bestimmung der PFAS-Einzelstoffkonzentrationen Böden und Pflanzen kam die klassische Einzelstoffanalytik per- und polyfluorierte Verbindungen gemäß den DIN-Normen DIN 38407-42:2011-03 und DIN 38414-14:2011-08 zum Einsatz. Die Extraktion der oben genannten Verbindungen aus Feststoffproben erfolgte mittels methanolischer Extraktion im Ultraschallbad und anschließender Aufreinigung mittels Festphasenextraktion. Die Messung wurde mittels Flüssigkeitschromatographie - Tandemmassenspektrometer (LC-MS/MS) durchgeführt. Zur rechnerischen Kompensation von Verlusten bei der Probenvorbereitung und von Matrixeffekten bei der Messung wurden für alle Zielsubstanzen entsprechende isotope markierte interne Standards eingesetzt.

3. Ergebnisse

Bei den bisher vorliegenden Ergebnissen zu Weidelgras (vier Schnitte, Abbildung 3) wird deutlich, dass der Transfer eine starke Abhängigkeit von der PFAS-Kettenlänge aufweist. Hierbei ist insbesondere das Verhalten von PFAS in Böden zu

berücksichtigen. Im Boden wirkt sich die unterschiedliche Adsorptionsneigung der Verbindungen unmittelbar auf ihren Transport aus und beeinflusst folglich deren Pflanzenverfügbarkeit. Krippner (2012) postulierte, dass die vermehrte Aufnahme von kurzkettigen PFCA in Pflanzen in deren guter Wasserlöslichkeit und in ihrer geringen Sorptionsneigung an Bodenpartikel begründet ist. Ihre verstärkte Aufnahme ist die Folge eines Konzentrationsgefälles hin zur Wurzel, das durch die Transpiration der Pflanze entsteht.

Die Verfügbarkeit wird aber auch deutlich von der Bodenart beeinflusst. Über alle Kulturen hinweg zeigte sich, dass die Aufnahme aus Ansätzen mit sandigem sowie schluffigem Lehm stets vergleichbar war und deutlich über der aus dem schweren tonigen Lehm aus Wendelsheim lag.

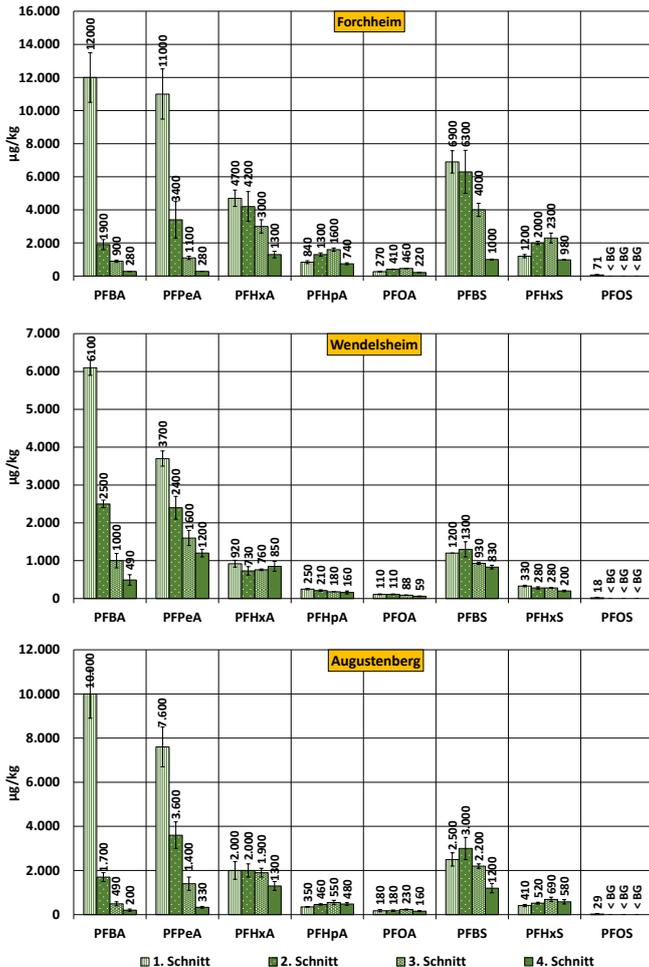


Abb. 3: PFAS-Konzentrationen in Weidelgras, das in drei unterschiedlichen Böden kultiviert wurde. Die vier Schnitte wurden alle während der Vegetationsperiode 2019 getätigt und entstammen jeweils demselben Ansatz. Mittelwert einer Doppelbestimmung aus zwei Versuchsansätzen.

Aus Abbildung 4 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, kultiviert in Böden des Standorts Augustenberg, wurden die unterschiedlichen PFAS in um Faktor 10^1 bis 10^3 (für PFBS) höheren Konzentrationen im Stroh nachgewiesen als in den korrespondierenden Körnern. 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. 2013; Liu et al. 2019). Der verstärkte Transfer in vegetative Kompartimente wurde generell vor allem für Futterpflanzen als problematisch betrachtet und als möglicher Haupteintragspfad für PFAS in die Nahrungskette identifiziert (Lechner und Knapp 2011).

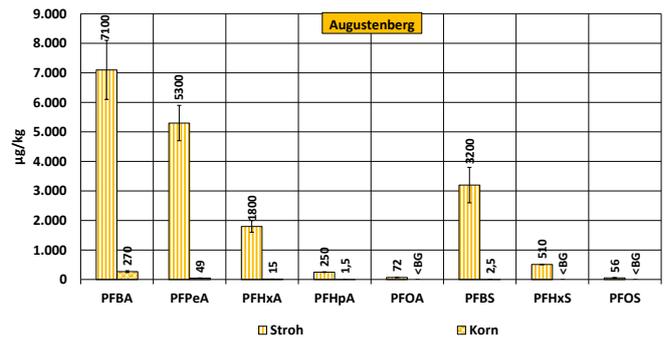


Abb. 4: PFAS-Konzentrationen in Stroh und Körnern von Sommerweizen zum Zeitpunkt der Vollreife. Dargestellt sind die Ergebnisse für die Versuchsansätze mit einem schluffigen Lehm der ausschließlich mit den acht aufgeführten PFAA dotiert wurde.

In Abbildung 5 sind die Konzentrationen der gemessenen PFCA der mit 6:2 diPAP dotierten Ansätze für Sommerweizen für den Ansatz mit schluffigem Lehm sowohl für die vegetativen Pflanzenkompartimente zum Zeitpunkt der Zwischenernte als auch für das Stroh zur Vollreife dargestellt. Das dotierte 6:2 diPAP wurde nur in sehr geringen Konzentrationen nachgewiesen. Auch für andere Böden bzw. bei anderen Kulturen lagen nachgewiesene Befunde nahe der analytischen Bestimmungsgrenze oder sogar darunter. Der erste Schritt des Abbaus der Präkursoren aus der Stoffklasse der PAP ist die Hydrolyse zum entsprechenden Alkohol (x:2 FTOH). Der weitere mikrobielle Abbau verläuft über eine Reihe von Zwischenprodukten bis zu PFCA verschiedener Kettenlänge. Lee und Mabury (2014) führten aus, dass hierbei im Allgemeinen aus x:2 FTOH durch eine β -Oxidation die entsprechende C_x -PFCA gebildet wird; aus 6:2 FTOH (als Hydrolyseprodukt des 6:2 diPAP) würde folglich PFHxA entstehen. Als Nebenprodukte mit i. d. R. deutlich geringeren Ausbeuten können darüber C_{x+1} - und, durch eine Kettenlängenverkürzung, C_{x-1} - und C_{x-2} -PFCA entstehen.

Im hier vorliegenden Fall wurde 6:2 diPAP in allen eingesetzten Böden und Kulturen hauptsächlich zu PFPeA (gefolgt von PFHxA und PFBA) umgesetzt, das entsprechend auch in den höchsten Konzentrationen in den Testpflanzen nachgewiesen wurde (Abbildung 5). 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. Insgesamt ist die Anzahl der Studien zum Abbau von PAP in Böden allerdings noch zu gering, um Aussagen darüber treffen können, was die unterschiedlichen Metabolitenmuster erklären könnte.

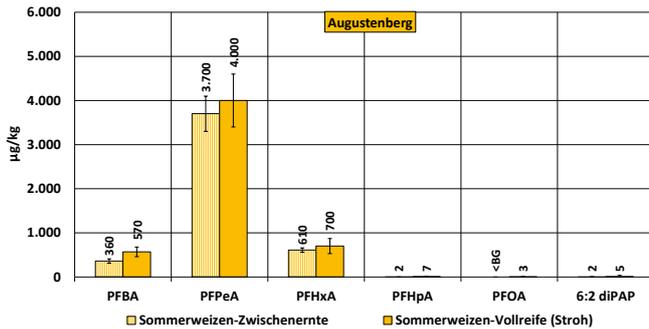


Abb 5: PFAS-Konzentrationen in Sommerweizen zum Zeitpunkt der Zwischenenernte sowie zur Vollreife der Pflanzen. Dargestellt sind die Ergebnisse für PFCA und 6:2 diPAP für die Versuchsansätze mit einem schluffigen Lehm, der ausschließlich mit der Vorläuferverbindung dotiert wurde.

In Abbildung 5 fällt auf, dass die Konzentration in Sommerweizen für PFBA, PFPeA, und PFHxA bei der Zwischenenernte und bei der Ernte zur Vollreife auf einem sehr ähnlichen Niveau liegen, mit durchweg leicht höheren Werten bei Vollreife. Dies erscheint im ersten Moment plausibel, wenn von einer konstanten Aufnahme, also einer positiven Korrelation mit dem Pflanzenwachstum, ausgegangen wird. Sowohl in Feldversuchen des LTZ als auch in den hier durchgeführten Versuchen, bei denen PFCA und PFSA direkt dotiert wurden, war die Konzentration der kurzkettigen PFAS bei der Zwischenenernte bis um den Faktor 2 höher als bei Vollreife. Allgemein kann davon ausgegangen werden, dass bei der initialen Wachstumsphase der Pflanzen eine verstärkte PFAS-Aufnahme stattfindet, die aufgenommenen Verbindungen sich aber bei der Ernte auf mehr Pflanzenmasse verteilen und so „verdünnt“ werden. Im hier dargestellten Versuchsansatz kommt als weitere Variable die anfängliche „Nichtverfügbarkeit“ der PFCA hinzu, die erst durch den Abbau von 6:2 di-PAP und weiterer Intermediate verfügbar werden. Eine direkte Aufnahme der Vorläuferverbindung und deren Abbau innerhalb der Pflanze kann nicht ausgeschlossen werden, spielt nach bisherigem Kenntnisstand allerdings eine untergeordnete Rolle.

Um den Umfang dieses Beitrags zu begrenzen, muss an dieser Stelle leider auf die Darstellung zahlreicher weiterer Ergebnisse verzichtet werden und es wird auf zukünftige Publikationen, den Abschlussbericht sowie den Abschlussworkshop zum Projektende im Jahr 2021 verwiesen.

4. Ausblick

Im Jahr 2020 werden die Versuche mit Weidelgras fortgeführt, sodass am Projektende bis zu acht Schnitte vorliegen werden. Die Versuche mit der Vorläuferverbindung 6:2 di-PAP werden für alle Kulturen weitergeführt. Im zweiten Versuchsjahr wird außerdem ein Versuchsansatz mit Sommerweizen und drei Böden durchgeführt, der PFAA in fünf unterschiedlichen Summenkonzentrationen enthält. Hierdurch wird versucht, sich der Fragestellung anzunähern, ab welcher PFAS-Konzentration im Boden kein wesentlicher Transfer in das Korn mehr zu erwarten ist.

Die Ergebnisse des Vorhabens werden in einer offenen Abschlusspräsentation am UBA in Dessau zum Projektende (voraussichtlich Frühjahr 2021) vorgestellt.

Danksagung

Die Autoren danken dem Umweltbundesamt für die finanzielle Förderung des Projekts *Erarbeitung von fachlichen Grundlagen für die Ableitung von Bewertungsmaßstäben für weitere bodenrelevante, bisher nicht in der BBodSchV enthaltenen Schadstoffen und Schadstoffgruppen in Böden (Schwerpunkt PFAS) im Wirkungspfad Boden-Pflanze (FLUORTRANSFER)*; FKZ 3718 74 210 0.

Literaturverzeichnis

- 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. *Environ. Sci. Technol.* 47, 14062-14069.
- Ellis, D. A.; Martin, J. W.; Mabury, S. A.; Hurley, M. D.; Sulbaek Andersen, M. P.; Wallington, T. J. (2003) Atmospheric lifetime of fluorotelomer alcohols. *Environ. Sci. Technol.* 37, 3816-3820.
- Dinglasan, M. J. A.; Yun, Y.; Edwards, E. A; Mabury, S. A. (2004) Fluorotelomer alcohol biodegradation yields poly- and perfluorinated acids. *Environ. Sci. Technol.* 38, 2857-2864.
- Krippner, J. (2012): Aufnahme und Verteilung von perfluorierten Chemikalien (PFC) in Mais (*Zea mays*) in Abhängigkeit von pH-Wert und Kettenlänge. Masterarbeit. Justus-Liebig-Universität Gießen, Gießen, Institut für Pflanzenernährung.
- 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*). *J. Agr. Food Chem.* 59, 11011-11018.
- Lee, Holly; Mabury, Scott A. (2014): Global distribution of poly-fluoroalkyl and perfluoroalkyl substances and their transformation products in environmental solids. In: D. A. Lambropoulou and L. M. L. Nollet (eds.): Transformation Products of Emerging Contaminants in the Environment. Analysis, Processes, Occurrence, Effects and Risks. Chichester: Wiley, pp 797–825.
- Liu, J.; Wang, N.; Szostek, B.; Buck, R. C.; Panciroli, P. K.; Folsom, P. W. et al. (2010): 6-2 Fluorotelomer alcohol aerobic biodegradation in soil and mixed bacterial culture. *Chemosphere* 78, 437–444.

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. *Environ. Int.* 127, 671-684.

OECD (2018) Comprehensive Global Database of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) listing 4730 new PFAS. <http://www.oecd.org/chemicalsafety/portal-perfluorinated-chemicals/>

Sacher, F.; Lange, F. T.; Nödler, K.; et al. (2019) Optimierung der EOF-Analytik unter Berücksichtigung der Beiträge verschiedener Stoffklassen poly- und perfluorierter Verbindungen. Forschungsbericht BWPLUS. Förderkennzeichen: L7517011 – 16

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. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 57, 289-298.

Stahl, T.; Riebe, R.A.; Falk, S.; Failing, K.; Brunn, H. (2013): 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. *J. Agr. Food Chem.* 61, 1784-1793.

Korrespondenzadresse des Erstautors

Dr. Marco Scheurer

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser

Abteilung Wasserchemische Forschung

Karlsruher Straße 84 / 76139 Karlsruhe / Germany

Tel: +49 (0)721 9678-255 / F +49 (0)721 9678-104

marco.scheurer@tzw.de / www.tzw.de