

Abschlussbericht zum Untersuchungsvorhaben

„Untersuchungen zum Übergang aus PFT-belasteten Böden in Pflanzen“

Ergebnisse der ergänzenden Untersuchungen 2008

Fraunhofer-Institut für
Molekularbiologie und Angewandte
Ökologie (IME)
57392 Schmallenberg

Institutsleitung

Prof. Dr. Rainer Fischer

**Stellvertretung und Bereichsleitung
Angewandte Ökologie**

Dr. Werner Kördel

Projektleitung

Dipl.-Ing. agr. Karlheinz Weinfurtnner

Auftraggeber

Ministerium für Umwelt und
Naturschutz, Landwirtschaft und
Verbraucherschutz des Landes
Nordrhein-Westfalen
Schwannstrasse 3
40476 Düsseldorf

Schmallenberg, Februar 2009

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Hintergrund	3
2. Zielstellung	3
3. Untersuchungskonzept- und Durchführung	3
3.1 Untersuchungskonzept	3
3.2 Versuchsdurchführung	4
3.3 Analytik	6
4. Ergebnisse	7
4.1 PFT im Boden	8
4.2 PFT im Pflanzenmaterial	8
5. Schlussfolgerungen	10
6. Literatur	11
7. Anhang	12

1. Hintergrund

Auf Ackerflächen im Bereich des Hochsauerlandkreises und des Kreises Soest wurden PFT-haltige Abfallgemische ausgebracht, die teilweise zu erheblichen PFT-Belastungen führten. Entsprechend der hohen Mobilität von PFOS und insbesondere PFOA in Böden wurden erhöhte PFT-Werte nicht nur in den beaufschlagten Böden sondern auch in den angrenzenden Gewässern einschließlich der Flüsse Möhne und Ruhr gemessen. Im Rahmen des vom MUNLV veranlassten Boden- und Gewässermonitorings wurden u.a. eine hoch belastete Fläche in Brilon-Scharfenberg sowie bei Rüthen im Kreis Soest ermittelt. Auf beiden Flächen laufen zurzeit auf der Grundlage von gutachterlichen Bewertungen zum Wirkungspfad Boden-Gewässer Sanierungsmaßnahmen. Andere Flächen mit erhöhten PFT-Werten im Boden unterliegen einem weiteren Monitoring.

Neben der Aufnahme von PFT über das Trinkwasser kann auch eine Aufnahme über Lebensmittel zur Belastung des Menschen führen. Dies kann über pflanzliche Produkte wie z. B. Kartoffeln und Getreideprodukten aber auch über tierische Produkte wie Fleisch und Milch geschehen. Da bis zum Auftreten der PFT-Kontamination kaum Informationen über den Transfer dieser Stoffe vom Boden in die Pflanze vorlagen, beauftragte das MUNLV des Landes Nordrhein-Westfalen das Fraunhofer IME im Jahr 2007 mit entsprechenden Untersuchungen bei wichtigen Nahrungs- und Futterpflanzen. Die Ergebnisse dieses Vorhabens wurden Anfang 2008 vorgelegt und wiesen nach, dass es tatsächlich zu einer Aufnahme von PFOA und PFOS in die Pflanzen kommt. Allerdings zeigten sich erhebliche Unterschiede zwischen den Pflanzen. Während die Belastung der untersuchten Nahrungspflanzen Kartoffel und Weizen gering war, wurden vom Mais und v. a. vom Weidelgras erhebliche Mengen der genannten Verbindungen inkorporiert (1).

2. Zielstellung

Das Ziel des 2008 durchgeführten Vorhabens waren ergänzende Untersuchungen zum Vorhaben des Vorjahres. Die Untersuchungen dienten zur

- Absicherung der Ergebnisse bei Futterpflanzen
- Ermittlung von Veränderungen der Bodenkonzentrationen im Vergleich zum Versuchbeginn im Mai 2007

3. Untersuchungskonzept- und Durchführung

3.1 Untersuchungskonzept

Für den Anbauversuch wurden wie bereits im Vorjahr Großgefäße mit einer Fläche von 1 m² und einer Tiefe von 70 cm verwendet (Abb. 1), da diese für den Anbau von Mais groß genug sind und sich gleichzeitig ein naturnahes Boden-Wurzelverhältnis einstellen kann. Die Großbehälter sind Teil einer Freilandanlage (Abb. 3) mit insgesamt 54 Behältern, deren Sickerwasser in einem Tank erfasst wird. Dadurch wird – möglicherweise – kontaminiertes Sickerwasser aufgefangen und eine Belastung von Grund- und Oberflächenwasser vermieden.

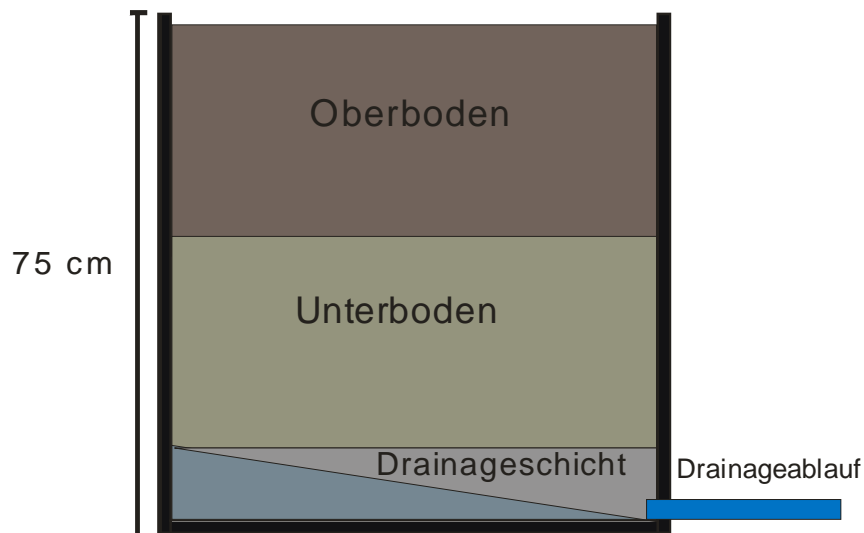


Abbildung 1: schematischer Aufbau der Großgefäße (Kastenlysimeter)

Der Versuch wurde in drei Varianten angelegt:

- einer unbelasteten Kontrollvariante
- einer hoch belasteten Variante
- einer mäßig belasteten Variante

Bei der hoch belasteten Variante handelt es sich um Bodenmaterial aus der Hochbelastungsfläche in Brilon-Scharfenberg, als unbelastete Kontrollvariante wurde Bodenmaterial von einem Nachbarschlag in Brilon-Scharfenberg entnommen, der nicht mit dem kontaminierten Abfallgemisch beaufschlagt wurde. Die mäßig belastete Variante wurde durch eine Mischung aus unbelastetem und hoch belastetem Boden im Verhältnis von 10:1 erzeugt.

Da die Futterpflanzen (Mais, Weidelgras) die höchsten Aufnahmen verzeichneten, wurden die Untersuchungen 2008 auf diese beiden Pflanzen beschränkt.

3.2 Versuchsdurchführung

Für den Versuch wurden die Kastenlysimeter aus dem Vorjahr benutzt. Bei Weidelgras wurde der Bestand aus dem Vorjahr verwendet, bei Mais erfolgte Anfang Mai 2008 eine Neuansaat in die gleichen Lysimeter wie im Vorjahr. Der Versuchsplan 2008 ist in Abbildung 2 dargestellt, der Ablauf der Versuchsdurchführung ist Tabelle 1 zu entnehmen.

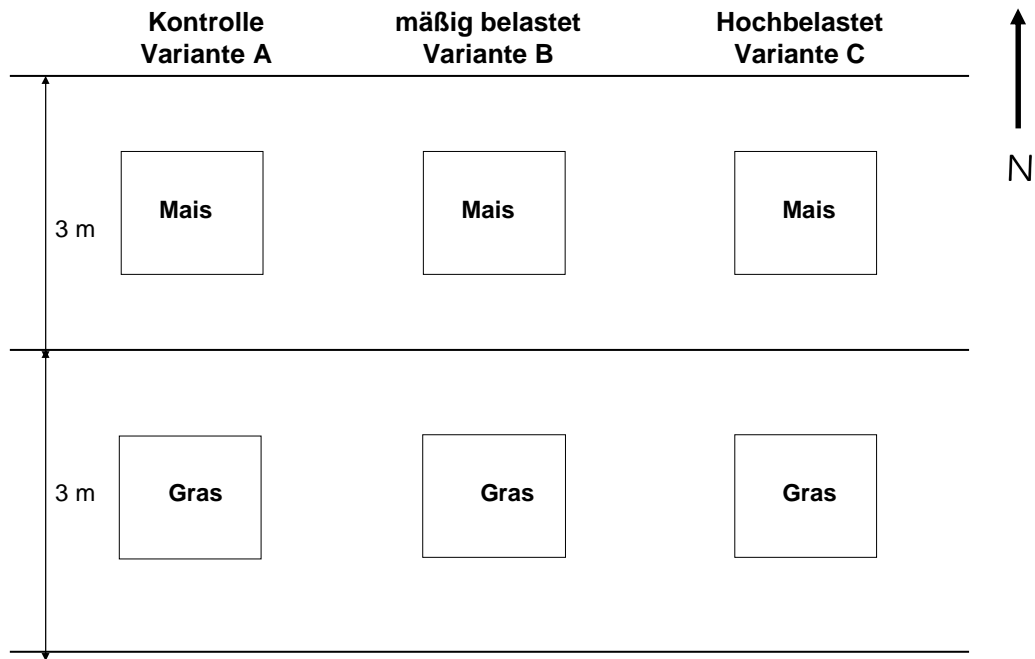


Abb. 2: Versuchsplan zum Pflanzentransfer von PFT 2008



Abb. 3: Freilandanlage

Tab. 1: Ablauf Pflanzenversuch zum Transfer von PFT

Bearbeitungsmaßnahme	Datum
Saat, Mais, Saatmenge 16 Körner/m ² ,	05.05.08
Düngung Mais: 112/63/180 kg/ha N/P/K	05.05.08
Düngung Gras: 80/22/100 kg/ha N/P/K	05.05.08
1. Schnitt Gras	04.06.08
2. N-Düngung Gras, 50 kg N/ha	06.06.08
2. N-Düngung Mais, 90 kg N/ha	19.06.08
2. Schnitt Gras	28.07.08
3. N-Düngung Gras, 50 kg N/ha	28.07.08
3. Schnitt Gras	03.11.08
Ernte Silomais	03.11.08
Probenahme Boden aus Kastenlysimeter	03.11.08

3.3 Analytik

Probenaufbereitung:

Das Bodenmaterial wurde unmittelbar nach der Probenahme feldfeucht auf 2 mm gesiebt, eine Trockensubstanzbestimmung durchgeführt und anschließend bis zur Extraktion bei 4 °C in PE-Flaschen im Kühlschrank gelagert.

Mais und Gras wurde nach der Ernte getrocknet, kleingeschnitten und anschließend fein vermahlen. Das Material wurde bis zur Extraktion ebenfalls bei 4 °C im Kühlschrank gelagert.

Extraktion und Analytik:

Zwischen 0,5 und 1 g Probenmaterial wurden mit einer 0,25 M Na₂CO₃/NaHCO₃ Pufferlösung, 0,5 M Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (TBA) und Methyl-T-Butyl-Ether (MTB) versetzt und ca. 30 min geschüttelt. Anschließend wird zentrifugiert, der Überstand abpipettiert und im N₂-Verdampfer bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird Methanol/Wasser 50:50 gelöst, filtriert und an der LC/MS/MS gemessen.

Bei allen Proben wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt.

Qualitätssicherung:

Es werden 9 Bodenproben ca. 1g je Probe, mit nachfolgenden Mengen der PFT Analyte gespikt: 0,12, 0,24, 0,6, 1,2, 2,4, 6, 8,4 und 12 ng. Probe Nr. 9 bleibt ungespikt. Zu allen gespikten Proben pipettiert man 100 µL der IS-Lösung (100 ng/ml). Die Proben werden wie oben beschrieben aufgearbeitet und die Extrakte gemessen. Mit Hilfe der Auswertesoftware SQS 2000 werden mit den Grundkalibrierungen die Wiederfindungsfunktionen der einzelnen Analyte erstellt, und über die Steigung der Funktion die Wiederfindung berechnet. Aus früheren Validierungen bei der Bestimmung von PFT im Boden ergaben sich Wiederfindungsraten im Bereich 80-120%. Die Bestimmungsgrenze liegt bei 0,5 µg/kg Probenmaterial.

Zur Berechnung von Transferfaktoren wurden der Mittelwert des Oberbodens einer Varianten aus beiden Jahren verwendet. Auf die Einbeziehung der Unterböden wurde verzichtet, da die Hauptwurzelmasse und damit auch die Aufnahme von Stoffen im Oberboden stattfindet.

Die Transferfaktoren wurden als Quotient zwischen Konzentration in der Pflanze (bezogen auf TS) und Konzentration im Boden ermittelt.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 PFT im Boden

Der PFT-Gehalt (PFOA und PFOS) im Boden wurde 2008 nur zum Erntetermin bestimmt.

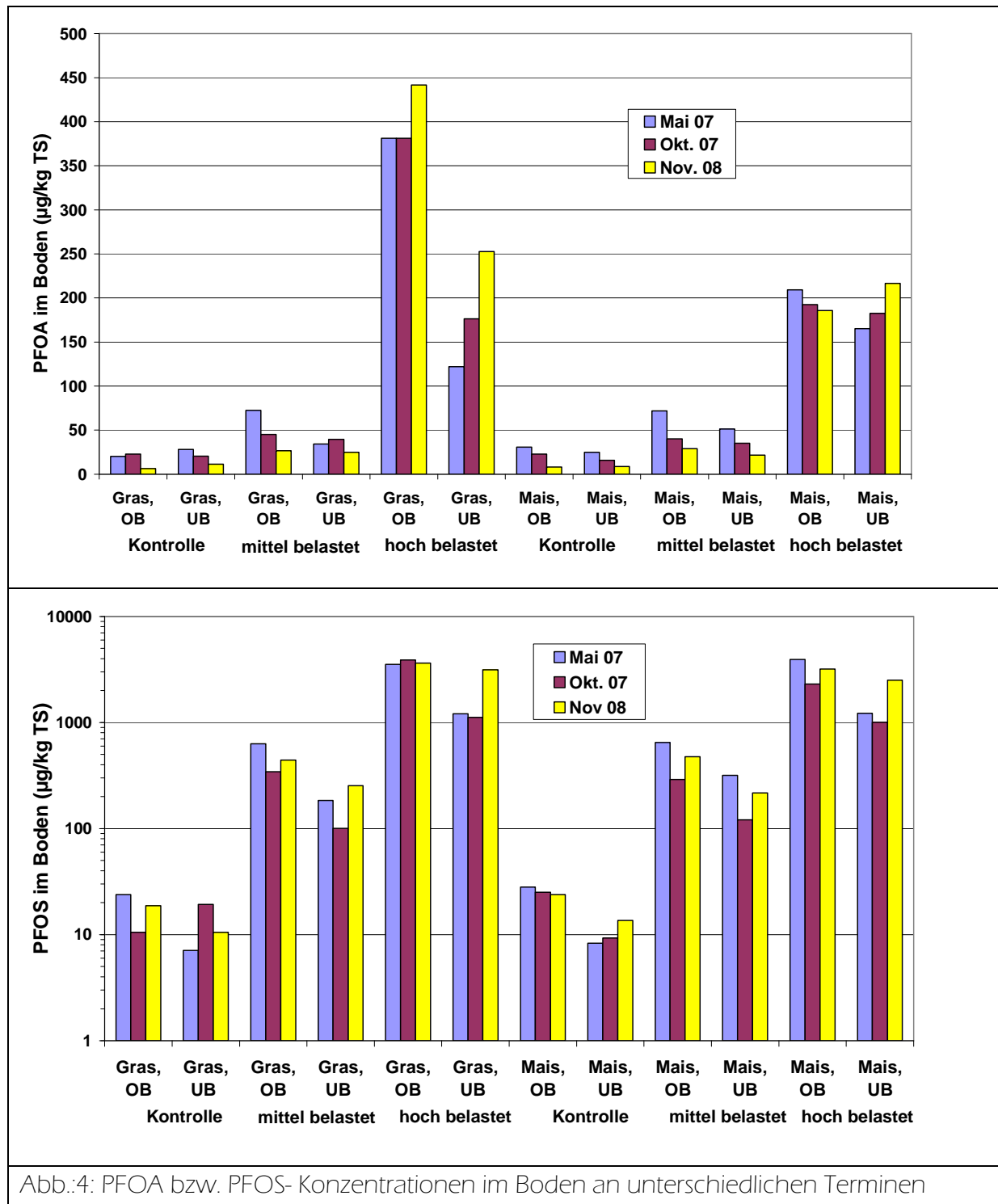


Abb.:4: PFOA bzw. PFOS- Konzentrationen im Boden an unterschiedlichen Terminen

In Abbildung vier sind die an drei Terminen gemessenen Konzentrationen für PFOA und PFOS dargestellt. Bei PFOA zeigen die Kontrollvariante und die mäßig belastete Variante sowohl im Ober- wie auch im Unterboden eine Abnahme der Konzentration im Laufe des Untersuchungszeitraumes von ca. 18 Monaten. Bei den hoch belasteten Varianten zeigt sich beim Gras keine Veränderung im Oberboden, während beim Mais eine geringe Abnahme zu beobachten ist. In den Unterböden steigen die Konzentrationen in der hoch belasteten Variante jeweils an.

Die generelle Abnahme der Konzentrationen bei der Kontrolle und der mäßig belasteten Variante sowie die Zunahme der Konzentration im Unterboden der hoch belasteten Variante weisen auf das hohe Verlagerungspotential von PFOA hin.

Auch beim PFOS nimmt die Konzentration im Oberboden in der Kontrolle und der mäßig belasteten Variante ab, der Verlauf ist jedoch nicht so eindeutig wie bei PFOA. Die Veränderungen bei der hoch belasteten Variante sind gering und lassen nicht auf einen Rückgang der Konzentration im Oberboden schließen. Im Unterboden steigt in allen Fällen mit Ausnahme des mäßig belasteten Mais die PFOS-Konzentration. Dies deutet auf eine langsame Verlagerung von PFOS in tiefere Bodenschichten hin.

4.2 PFT im Pflanzenmaterial

Die PFT-Gehalte in den Pflanzen zeigen wie im Vorjahr eine deutliche Abhängigkeit von den Bodengehalten (Tab. 2).

Bei Silomais steigt die Konzentration an PFOA in beiden Jahren nur relativ gering an, wobei die Gehalte 2008 in allen Varianten etwas höher liegen als 2007 (Abb. 5a). Die PFOS-Konzentrationen erhöhen sich, v.a. in der hoch belasteten Variante stark bis zu einem Faktor von über 1000 (Abb. 5b).

Tab. 2: Gehalte an PFOA und PFOS im Pflanzenmaterial (in µg/kg Trockensubstanz (TS); Angaben sind Mittelwerte aus zweifach Bestimmungen, Einzelwerte in Anhang

Variante	Bezug	PFOA 2007	PFOA 2008	PFOS 2007	PFOS 2008
Silomais, unbelastet	TS	0,5	2,8	0,5	0,2
Silomais, mäßig belastet	TS	1,6	3,6	14,4	13,9
Silomais, hoch belastet	TS	6,4	7,4	93,9	306,8
Gras, 1. Schnitt, unbelastet	TS		2,3		0,9
Gras, 1. Schnitt, mäßig belastet	TS		6,1		49,5
Gras, 1. Schnitt, hoch belastet	TS		102,4		1185,7
Gras, 2. Schnitt, unbelastet	TS	9,5	0,7	1,0	2,2
Gras, 2. Schnitt, mäßig belastet	TS	37,0	5,5	26,4	34,9
Gras, 2. Schnitt, hoch belastet	TS	254,4	304,6	435,2	1195,5

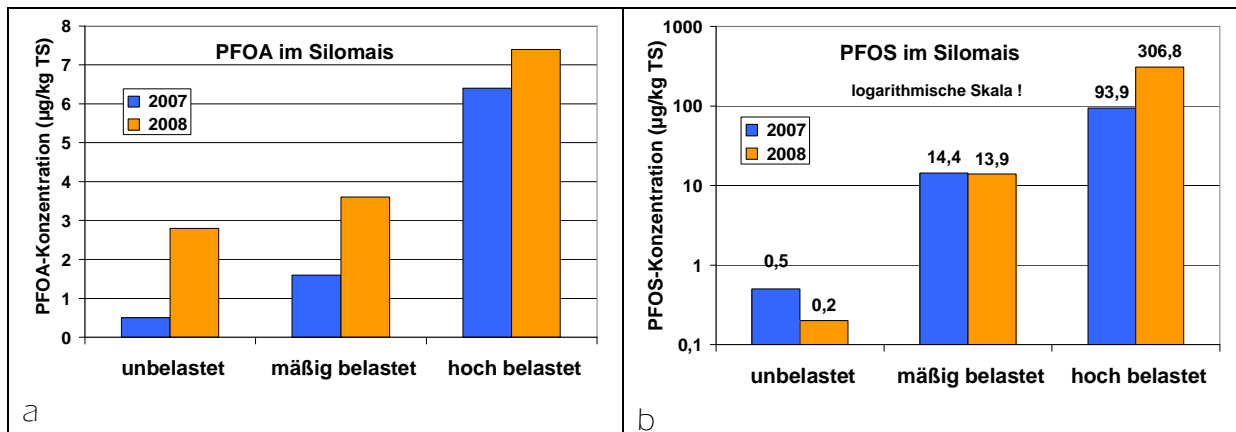


Abb. 5 a/b: PFOA- und PFOS-Konzentration im Silomais

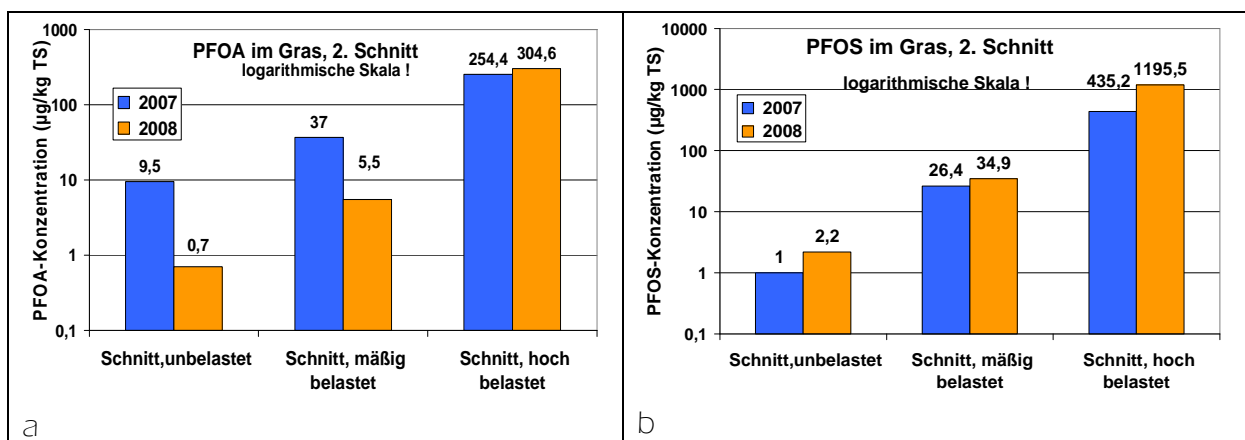


Abb. 6 a/b: PFOA- und PFOS-Konzentrationen im Weidelgrass, 2. Schnitt

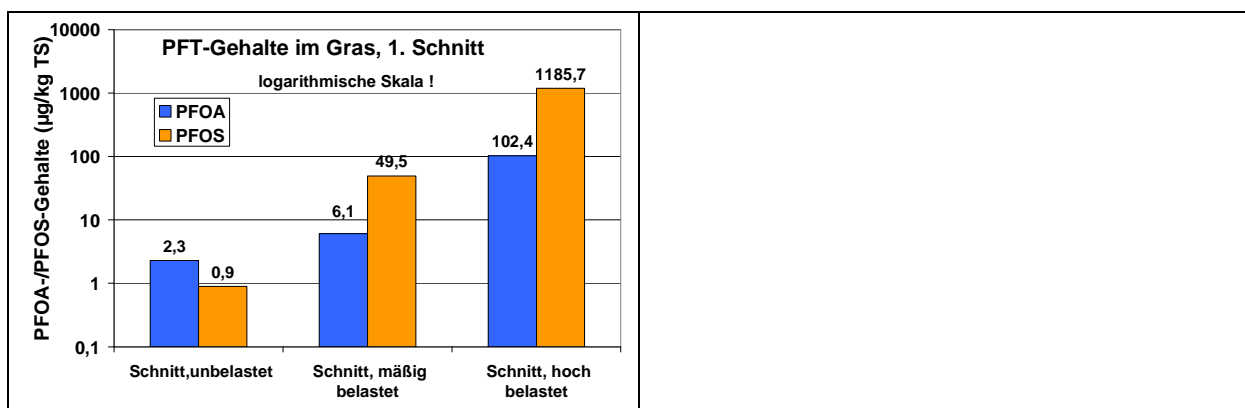


Abb. 7: PFOA- und PFOS-Konzentrationen im Weidelgrass, 1. Schnitt

Die stärksten Anreicherungen sind wiederum beim Weidelgrass (Abb. 6) zu beobachten, wobei 2008 der Unterschied beim 2. Schnitt in den Anreicherungsfaktoren zwischen PFOA und PFOS in der hoch belasteten Variante nur gering ist. Zwischen den beiden Weidelgrasschnitten treten ebenfalls keine großen Unterschiede auf, die Anstiege der PFOA- und PFOS-Gehalte im Vergleich zur Kontrollvariante liegen in den gleichen Größenordnungen.

Die Messergebnisse zwischen beiden Jahren zeigen trotz der beobachteten Schwankungen keine großen Unterschiede. Die Veränderungen der PFOA- und PFOS-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Bodenbelastung bewegen sich in den gleichen Größenordnungen und bestätigen die Schlussfolgerungen des Vorlaufervorhabens, dass v.a. bei Futterpflanzen mit einer erhöhten Belastung des Futters bei Anbau auf PFT-belasteten Flächen zu rechnen ist

Betrachtet man die Transferfaktoren, so zeigen sich kaum Veränderungen bei der Berücksichtigung der Ergebnisse aus beiden Untersuchungsjahren. Beim Silomais nimmt der Transferfaktor mit zunehmendem Bodengehalt für PFOA ab, für PFOS zu, allerdings auf niedrigem Niveau. Bei Weidelgras treten die höchsten Transferfaktoren auf und sie nehmen sowohl für PFOA wie auch für PFOS im Trend mit zunehmendem Bodengehalt zu. Die höchsten Transferfaktoren wurden dabei für PFOA ermittelt

Tab. 3: berechnete Transferfaktoren vom Boden zur Pflanze, bezogen auf TS-Gehalte der Pflanzen und gemittelter Oberbodenkonzentration

Variante	PFOA	PFOS
Silomais, unbelastet	0,080	0,014
Silomais, mäßig belastet	0,055	0,030
Silomais, hochbelastet	0,024	0,063
Gras, unbelastet	0,255	0,079
Gras, mäßig belastet	0,337	0,078
Gras, hochbelastet	0,548	0,255

5. Schlußfolgerungen

Ausgehend von den gemessenen Werten und der Stellungnahme des BFR (Bundesinstitut für Risikobewertung) zu Risiken der PFT-Belastung bestätigen sich die Ergebnisse des Vorjahres. Bei den untersuchten Futtermitteln werden die in der Literatur angegebenen NOAEL-Werte von 0,1-1 mg PFOA/kg Körpergewicht (2) nicht erreicht. Allerdings ist zurzeit unklar, welche Auswirkungen diese Konzentrationen auf Nahrungsmittel wie Milch und Fleisch haben. Aus Gründen der Verbrauchersicherheit sollten die folgenden Maßnahmen weiterhin durchgeführt werden:

- Auf hoch belasteten Flächen muss auf den Anbau von Nahrungs- und Futterpflanzen verzichtet werden. Auch wenn noch keine abschließende Bewertung möglich ist, sollten diese stark erhöhten Spitzenbelastungen nicht als Lebens- bzw. Futtermittel in Verkehr gebracht werden, um einen hohen PFT-Eintrag in die Nahrungskette zu unterbinden.
- Für schwach belastete Flächen sollte eine Kontrolle des Pflanzenaufwuchses durch Lebensmittel- und Futtermittelüberwachung erfolgen. Weiterhin sollten Empfehlungen zur Auswahl der anzubauenden Pflanzen und zur schmutzarmen Beerntung an die Landwirtschaft gegeben werden.

6. Literatur

(1): Weinfurter, K., Kördel, W., Bücking, M. (2008): Untersuchungen zum Übergang von PFT aus belasteten Böden in Pflanzen. Bodenschutz, 13, 3, S. 88-92.

(2): Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2007:
http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/fachinformationen/analytik_org_stoffe_perfluorierte_tenside/doc/pft_in_landwirtschaftlich_genutzten_oberboe

7. Anhang

Tab.: 4: PFOS und PFOA-Konzentrationen im Boden (in µg/kg)

			PFOA ug/kg Mai 07	PFOA ug/kg Okt. 07	PFOA ug/kg Nov. 08	PFOS ug/kg Mai 07	PFOS ug/kg Okt. 07	PFOS ug/kg Nov 08
Kontrolle	Gras, OB	Oberboden	20,1	23,0	6,4	23,8	10,5	18,7
Kontrolle	Gras, UB	Unterboden	28,2	20,5	11,3	7,1	19,3	10,5
Mittelbelastet	Gras, OB	Oberboden	72,4	45,2	26,5	628,9	343,8	441,7
Mittelbelastet	Gras, UB	Unterboden	34,4	39,4	24,9	184,4	100,5	252,7
Hochbelastet	Gras, OB	Oberboden	381,3	381,2	441,7	3540,4	3887,5	3617,5
Hochbelastet	Gras, UB	Unterboden	122	176,3	252,7	1209,8	1118,3	3139,6
Kontrolle	Mais, OB	Oberboden	30,8	22,8	8,0	28,1	25,0	23,8
Kontrolle	Mais, UB	Unterboden	24,9	15,7	8,7	8,3	9,3	13,6
Mittelbelastet	Mais, OB	Oberboden	72	39,9	29,0	647,7	289,9	477,0
Mittelbelastet	Mais, UB	Unterboden	51,2	35,1	21,7	318,4	121,0	216,6
Hochbelastet	Mais, OB	Oberboden	209,3	192,4	185,6	3925,2	2304,7	3196,8
Hochbelastet	Mais, UB	Unterboden	165	182,6	216,6	1223,5	1002,2	2509,0

Tab.: 5: PFOA und PFOS-Konzentrationen in den Pflanzen (in µg/kg)

			PFOA 2007	PFOA 2008	PFOS 2007	PFOS 2008
Silomais	unbelastet	TS	0,5	2,8	0,5	0,2
Silomais	mäßig belastet	TS	1,6	3,6	14,4	13,9
Silomais	hoch belastet	TS	6,4	7,4	93,9	306,8
Gras, 1.Schnitt	Schnitt,unbelastet	TS		2,3		0,9
Gras, 1.Schnitt	Schnitt, mäßig belastet	TS		6,1		49,5
Gras, 1.Schnitt	Schnitt, hoch belastet	TS		102,4		1185,7
Gras, 2. Schnitt	Schnitt,unbelastet	TS	9,5	0,7	1	2,2
Gras, 2. Schnitt	Schnitt, mäßig belastet	TS	37	5,5	26,4	34,9
Gras, 2. Schnitt	Schnitt, hoch belastet	TS	254,4	304,6	435,2	1195,5