

Dr. Armin Trenkle

## Untersuchungen des PFC-Transfers vom Boden in Nutzpflanzen

In den Jahren 2006 bis 2008 wurden im Bereich Mittelbadens Papierschlämme auf landwirtschaftliche Flächen ausgebracht. Erst 2013 wurde nach umfangreichen Untersuchungen von Trink- und Grundwasser festgestellt, dass die Papierschlämme perfluorierte Chemikalien (PFC) enthalten haben mussten. Denn im Einzugsgebiet der Grundwasserströme wurden mit PFC kontaminierte Agrarflächen ausgemacht. Daraufhin wurde das LTZ Augustenberg letztes Jahr beauftragt den möglichen Transfer der PFC vom Boden in Nutzpflanzen zu untersuchen. Diese Untersuchungen stellten das Labor der LTZ vor neue analytische Herausforderungen.

**P**oly- und perfluorierte Chemikalien (PFC) wurden schon seit mehr als 60 Jahre industriell hergestellt. Wegen ihrer einzigartigen chemischen und physikalischen Eigenschaften wurden sie vielfach sowohl in industriellen Prozessen als auch in Produkten verwendet. PFC sind somit Industriechemikalien anthropogenen Ursprungs, verhalten sich wie Tenside und sind daher oberflächenaktiv. Durch ihre Carbon- oder Sulfonsäuregruppen sind PFC hydrophil und durch die Kohlenstofffluorkette auch lipophil. Die daraus resultierenden wasserabweisenden Eigenschaften sowie die feuerlöschende Wirkung führte zu vielen Verwendungen der PFC z.B. zum Imprägnieren von Textilien, Leder und Teppichen, beim Korrosionsschutz und Beschichtung von Metallen, in der Papierproduktion, als Bestandteil von Flamm- schutzmittel, z. B. in Feuerlöschschäumen u.a. Toxikologisch sind am besten die beiden Leit- substanz Perfluoroktansäure (PFOA) und Per- fluorsulfonsäure (PFOS) untersucht (EFSA, 2008; STAHL, 2015; WÖLFLE, 2014). Für diese beiden PFC gibt es auch eine Risikobewertung. Die akute Toxizität der PFC wurde bislang als mäßig beur- teilt. Die Substanzen reichern sich vor allem im Blut und in der Leber weniger im Fettgewebe an.

Im Jahr 2013 wurde nach umfangreichen Unter- suchungen von Trink- und Grundwasser festge- stellt, dass Papierschlämme, die in früheren Jahren als Dünger auf landwirtschaftliche Flächen ausge- bracht wurden, perfluorierte Chemikalien (PFC) enthalten haben mussten. Denn im Einzugsgebiet der Grundwasserströme wurden mit PFC konta- minierte Agrarflächen ausgemacht. Auf diesen wurden ausnahmslos Papierschlämme ausge- bracht.

### Untersuchung des PFC Transfers

Daraufhin wurde das LTZ Augustenberg letztes Jahr beauftragt den möglichen Transfer der PFC vom Boden in Nutzpflanzen zu untersuchen. Die Analysenverfahren waren bekannt. Das LTZ ar- beitete in den entsprechenden Gremien des VD- LUFÄ und des DIN an der Entwicklung der PFC- Methoden aktiv mit. Trotzdem waren die PFC- Untersuchungen eine besondere Herausforde- rung. Denn bislang bekam das LTZ nur vereinzelt Untersuchungsaufträge für PFC-Analysen. Zu- dem waren die amtlichen Methoden nur für Fut- termittel, Klärschlamm, Kompost und Boden

Extraktreinigung mit Anionenaustauscher.  
Bild: J. Jenrich





LC-MS-MS-Messgerät zur Bestimmung von PFC.  
Bild: A. Trenkle

### Hohe Mobilität bei den kurzkettigen PFC führt zu Konzentration in den Nutzpflanzen und zu Auswaschung im Boden.

validiert d.h. getestet worden. Daher mussten zunächst in erheblichem Umfang Validierungs- bzw. Verifizierungsanalysen insbesondere für wasserhaltige Erntegüter durchgeführt werden. Dabei wurden für die verschiedenen Probenarten die Wiederfindungen der PFC und die wichtigsten statistischen Kenndaten ermittelt.

Zunächst wurden die Böden und die Ernteprodukte lediglich auf die Leitsubstanzen PFOA und PFOS geprüft, die für Lebens- und Futtermittelkontrolle von Bedeutung waren. Doch schon bald wurde vermutet, dass vor allem die kurzkettigen PFC wie Perfluorbutansäure (PFBA), Perfluorpentansäure (PFPeA) und Perfluorhexansäure (PFHxA) mit der Wasseraufnahme in die Nutzpflanzen übergehen. Deshalb wurde die Futtermittelmethode auf diese und 8 weitere PFC ausgeweitet, die im Raum Rastatt und Baden-Baden gefunden wurden: Perfluorbutansäure (PFBA), Perfluorpentansäure (PFPeA), Perfluorhexansäure (PFHxA), Perfluorheptansäure (PFHpA), Perfluoroctansäure (PFOA), Perfluornonansäure (PFNA), Perfluordecansäure (PFDA), Perfluorundecansäure (PFUnA), Perfluordodecansäure (PFDoA), Perfluorbutansulfonsäure (PFBS), Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS), Perfluoroctansulfonsäure (PFOS), Perfluordecansulfonsäure (PFDS). Dazu waren wiederum eine große Zahl Analysen zur Bestätigung der Qualität und Leistungsfähigkeit des Analyseverfahrens notwendig. Innerhalb von zwei Monaten konnten diese Arbeiten abgeschlossen werden, obwohl kein zusätzliches Personal zur Verfügung stand und wichtige Kontrolluntersuchungen im Rahmen der amtlichen Futtermittelkontrolle und der verschiedenen Fachrechtskontrollen im Pflanzenschutz anstanden.

### Bestimmungsmethoden

Die Bestimmungsmethoden von PFC im pflanzlichen Material (VDLUFA, 2011) und Boden (DIN, 2011) unterscheiden sich nur bei der Probenaufarbeitung. Pflanzenproben werden in Gegenwart von Trockeneis zu einem Pulver zerkleinert. Nach der Gefriertrocknung werden die Böden fein gemahlen. Die so vorbereiteten Proben werden dann mit Ultraschall und in Gegenwart des Lösemittels Acetonitril extrahiert. Die Rohextrakte werden mit Anionenaustauschersäulen gereinigt (Bild 1). Erst dann können die Extrakte mit einem LC-MS-MS-Gerät (vgl. Bild 2) auf die PFC untersucht werden. Eine solche Gerätekombination besteht aus einem Flüssigkeitschromatographen (LC) und einem Tandem-Massenspektrometer (MS-MS). Die LC-Einheit trennt die PFC voneinander. Das MS-MS-System identifiziert und quantifiziert die PFC über deren charakteristische Massenfragmente.

### Ergebnisse

Seit Frühjahr 2014 bis jetzt wurden 246 Bodenproben und 242 Pflanzenproben untersucht. In 111 (45,1%) Böden wurden PFC bis zu einem Summenwert von 467 µg/kg nachgewiesen. Wie angenommen wurden in 70 (28,9%) Nutzpflanzen vor allem die kurzkettigen Verbindungen in Konzentrationen über den Beurteilungswerten gefunden, obwohl diese in den entsprechenden Böden überhaupt nicht oder lediglich in geringen Mengen festgestellt wurden. Dagegen waren an diesen Standorten die langkettigen Komponenten gut nachweisbar. In zwei Gewächshäusern waren die Oberböden mit mehr kurzkettigen Komponenten kontaminiert als mit langkettigen. In der Schicht von 30 – 60 cm waren keine nachweisbaren Mengen an PFC vorhanden. Die dort angepflanzten Tomaten (vgl. Gehalte in Tab.) wurden mit PFC-haltigem Wasser beregnet und über den Pfad Boden Pflanze mit PFC kontaminiert. Dies waren jedoch zwei Sonderfälle.

Nach den von uns durchgeführten Untersuchungen waren ab einem PFC-Summenwert von 70 µg/kg im Boden 2 – 4 µg/kg der kurzkettigen PFC im Spargel zu finden. Der Spargel von der mit 467 µg/kg PFC am höchsten belasteten Fläche war überraschend unbelastet. Hier waren die kurzkettigen PFC schon ausgewaschen. Bei den Erdbeerkulturen war die Aufnahme schon ab PFC-Bodenwerten von 12 µg/kg zu beobachten. Dort wurden 5 – 6 µg/kg kurzkettige PFC in den Erdbeeren gefunden.

Probe	PF												
	BA	PeA	HxA	HpA	OA	NA	DA	UnA	DoA	BS	HxS	OS	DS
Weizenkorn	50	46	6	uB	2	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB
Weizenkorn	52	43	11	uB	9	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB
Weizenkorn	70	64	7	uB	2	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB
Tomaten	2	13	6	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB
Tomaten	25	64	7	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB
Topinambur	30	9	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	2	uB
Spargel	3	10	4	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB
Spargel	5	12	6	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB
Spargel	3	10	4	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB
Spargel	6	12	6	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB
Spargel	8	21	9	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB
Spargel ungeschält	6	18	8	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB
Spargel geschält	5	12	6	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB
Spargel ungeschält	4	8	5	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB
Spargel geschält	3	7	3	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB
Grünspargel	9	9	4	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	2	uB
Erdbeeren	15	25	4	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB
Erdbeeren	16	25	3	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB
Erdbeeren	16	24	4	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB
Erdbeeren	9	15	2	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	2	uB
Erdbeeren	10	14	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB
Erdbeeren	9	14	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB	uB

uB = unterhalb der Bestimmungsgrenze, d.h. < 2 µg / kg

Unsere Untersuchungsergebnisse zeigen, dass die gut wasserlöslichen kurzkettigen PFC in Spuren aus dem Boden in die Pflanzen transportiert werden und dort durch Verdunsten des Wassers angereichert werden können. Neuere Arbeiten bestätigen dies (STAHL, 2015). Sie zeigen, dass die kurzkettigen PFC in manchen Pflanzen mobil sind, die langkettigen wie PFOA, PFNA, PFDA, PFUnA, PFDoA und PFOS vorwiegend in den Wurzeln verbleiben.

Momentan kann das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) wegen der lückenhaften Datenlage für die in Baden-Württemberg festgestellten Gehalte von kurzkettigen PFC in Nutzpflanzen noch keine endgültige Bewertung des Risikos für den Verbraucher abgeben. Inzwischen hat das Ministerium für Ländlichen Raum und Verbraucherschutz des Landes Baden-Württemberg (MLR) Beurteilungswerte für die kurzkettigen PFC für

2015 Beurteilungswerte festgelegt: PFBA 13,2 µg/kg; PFBS 5,7 µg/kg; PFPeA 5,7 µg/kg; PFHxA < 2µg/kg; PFHxS < 2 µg/kg; PFHpA < 2 µg/kg jeweils bezogen auf das Frischgewicht. Liegen die Befunde abzüglich der Messunsicherheit von 25% über diesen Werten, kommen von den entsprechenden Äckern die landwirtschaftlichen Produkte nicht in den Handel.

Zusätzlich zu dem schon ab Frühjahr 2015 laufenden Vorerntemonitoring hat das MLR das LTZ Augustenberg mit einem dreijährigen Forschungsprojektes beauftragt, das die Mobilität der PFC unter Freilandbedingungen und auch bei Beregnung mit PFC-haltigem Wasser erforschen soll.

#### Hinweis

Das Literaturverzeichnis ist beim Autor erhältlich. ■

Tabelle  
Auswahl positiver Befunde  
2014 und 2015 von PFC in  
pflanzlichem Material in  
µg/kg bezogen auf das  
Frischgewicht.



**Dr. Armin Trenkle**  
**LTZ Augustenberg**  
**Tel. 0721/ 9468-141**  
**armin.trenkle@ltz.bwl.de**