

Dr. Jörn Breuer, Dr. Melanie Mechler, Dr. Markus Mokry, Melanie Zoska

Ergebnisse der Versuche zur landwirtschaftlichen Nutzung von PFC-belasteten Böden

Seit einigen Jahren sind im Raum Mittelbaden verbreitet Belastungen landwirtschaftlich genutzter Flächen mit poly- und perfluorierten Chemikalien (PFC) bekannt. Diese Industriechemikalien werden seit über 60 Jahren hergestellt und in industriellen Prozessen sowie in zahlreichen Produkten wie z.B. Papieren, Textilien sowie Treib- und Schmierstoffen eingesetzt. Die Kontamination der Böden in Mittelbaden wurde vermutlich durch die Ausbringung von Abfällen aus der Papierindustrie zum Zweck der Bodenverbesserung verursacht. Zum vermuteten Zeitpunkt der Ausbringung dieser Papierschlämme war deren mögliche Kontamination mit PFC noch nicht bekannt. Ebenso waren die Analysemethoden für solche Stoffe in Umweltmedien noch wenig entwickelt.

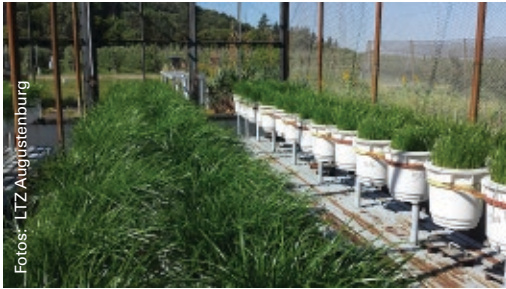
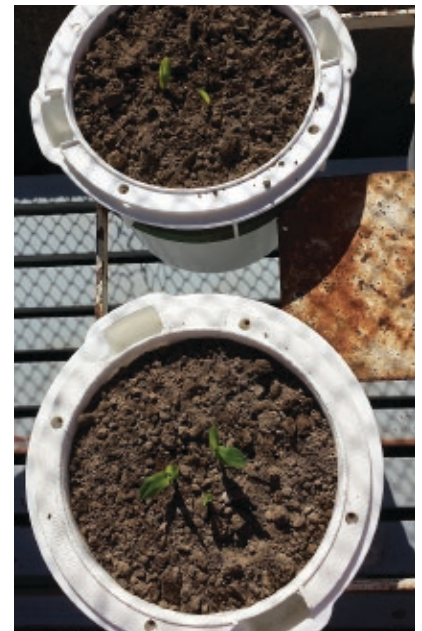
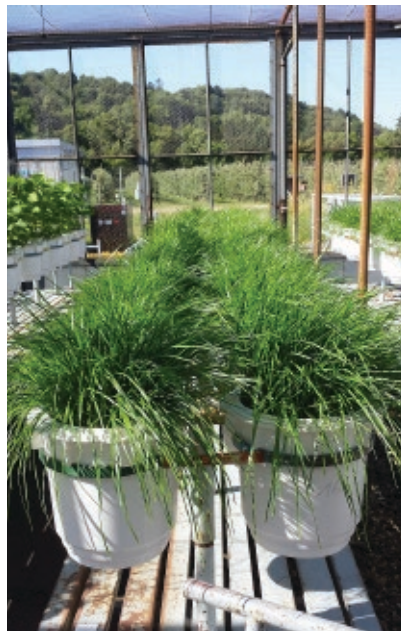
Neben den erheblichen Problemen, die durch diese großflächigen Bodenbelastungen im Bereich Grundwasser- und Bodenschutz entstanden sind, hat sich bald die Frage ergeben, welche landwirtschaftliche Nutzung auf betroffenen Flächen noch möglich ist. Hier ist zunächst vor allem der Transfer über den Pfad belasteter Boden in die Pflanze relevant. Auf den häufig leichten Böden des Rheintals wird das oberflächennahe Grundwasser umfangreich zur Bewässerung genutzt. Dieses Grundwasser ist jedoch teilweise durch Austrag von PFC aus den Böden bereits mit PFC belastet. Daher kann auch der Transfer über den Pfad belastetes Bewässerungswasser in die Pflanze von Bedeutung sein.

Seit dem Jahr 2015 werden in einem Projekt Lösungen erarbeitet, mit finanzieller Förderung durch das Ministerium für Ländlichen Raum und Verbraucherschutz Baden-Württemberg. Das Projekt unter Federführung des Regierungspräsidiums Karlsruhe wird in Zusammenarbeit mit den Unteren Landwirtschaftsbehörden Rastatt und Rhein-Neckar Kreis und dem Landwirtschaftlichen Technologiezentrum Augustenberg (LTZ) bearbeitet. Zentraler Bestandteil dieser Projektzusammenarbeit ist ein Vorernte-Monitoring, bei dem die pflanzlichen Aufwüchse auf bekannten belasteten Flächen kurz vor der geplanten Ernte beprobt werden, um den Erzeugern noch vor Vermarktung der Produkte Hinweise zu möglichen Einschränkungen und Belastungen geben zu können.

Transfer von PFC

Ergänzend wurde am LTZ ebenfalls im Jahr 2015 damit begonnen, den Transfer von PFC aus Boden und Bewässerungswasser in unterschiedliche Kulturen gezielt in Gefäß- und Feldversuchen zu untersuchen. Zu Beginn hatte sich gezeigt, dass zu dieser Fragestellung in der wissenschaftlichen Literatur wenig Informationen vorliegen und die veröffentlichten Experimente meist mit sehr viel höheren PFC-Stoffkonzentrationen und anderen PFC-Stoffmustern durchgeführt wurden, als sie im Raum Mittelbaden in Böden und Grundwasser vorliegen. Daher konnten aus den bekannten Veröffentlichungen nicht unmittelbar Handlungsempfehlungen für betroffene landwirtschaftliche Betriebe abgeleitet werden. Zudem waren für viele im Anbau relevante Pflanzenarten gar keine Informationen verfügbar. Zielstellung der Versuche ist es daher, verbesserte Beurteilungs- und Entscheidungsgrundlagen bei Fragestellungen zum Transfer von PFC aus Boden und Wasser in Kulturpflanzen zu erarbeiten.

In einem Gefäßversuch wurde der Transfer von PFC aus belastetem Boden und Bewässerungswasser in Sommergerste und Körnermais untersucht. Dazu wurden diese Kulturen in der Vegetationshalle in Kick-Brauckmann-Gefäßen auf einem unbelasteten und einem mit PFC belasteten Boden angebaut. Die Bewässerung erfolgte in zwei Versuchsvarianten kontinuierlich mit belastetem Wasser unterschiedlicher PFC-Summenkonzent-



ration (1 und 5 µg/l). Bei einer weiteren Variante („Beregnung begrenzt“) wurde die Menge an belastetem Wasser begrenzt, ansonsten wurde hier mit PFC-freiem Wasser bewässert. Diese Variante bildet in etwa die in der Praxis im Jahr 2015 aufgrund der geltenden Regelung zur Bewässerung maximal mögliche PFC-Fracht über die Beregnung ab. Die Kontrollvarianten wurden mit PFC-freiem Wasser gegossen. Es wurden Boden und Grundwasser aus der betroffenen Region verwendet. Die Eigenschaften der verwendeten Böden sind in Tabelle 1 dargestellt.

Die wichtigsten Forschungsfragestellungen sind hierbei:

- In welchem Ausmaß und zeitlichem Verlauf erfolgt ein Transfer von PFC aus belastetem Boden in Nutzpflanzen?
- Wie ist die Verteilung aufgenommener PFC auf die verschiedenen Pflanzenteile?

- Werden bestimmte PFC bevorzugt aufgenommen?
- Welchen Einfluss hat die PFC-Konzentration im Bewässerungswasser auf den Transfer in die Pflanze auf belastetem bzw. unbelastetem Boden?

Die Ernte erfolgte zu mehreren Terminen während der Vegetationszeit und zur Vollreife. Dabei wurden die geernteten Pflanzen in verschiedene Kompartimente unterteilt (Blätter, Spross, Spelzen bzw. Lieschblätter, Körner, Spindel bei Mais). Beispielhaft sind Ergebnisse für Körnermais aus dem Jahr 2015 in den Abbildungen 1a und 1b zusammengestellt. In den Grafiken wird für die Stoffgruppe der PFC (Per- und polyfluorierte Chemikalien) die Bezeichnung PFAS (Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen) verwendet, die inzwischen in der wissenschaftlichen Literatur als Standard vereinbart ist. Beide Bezeichnungen sind synonym.

Gefäßversuch zum Transfer von PFC-belastetem Boden und Bewässerungswasser in Sommergerste und Körnermais

Boden	Standort	PFC Summe im Feststoff	Bodenart	pH-Wert	organischer Kohlenstoff (C org)
		[µg/kg]	[-]	[-]	[% i. TM]
Kontrolle	Forchheim (Rheinstetten)	n.b. (< 5)	lehmiger Sand	5,4	1,4
PFC	Hügelsheim	ca. 250	lehmiger Sand	6,8	1,9

Tabelle1
Kenndaten der für die Gefäßversuche verwendeten Böden.

Auf belastetem Boden (Abb. 1a) erfolgt bereits in frühen Wachstumsphasen ein hoher Transfer von PFC in die Pflanze mit deutlicher Anreicherung gegenüber dem Boden (= Biomagnifikation). Mit zunehmendem Alter der Pflanzen sinkt die Konzentration in den vegetativen Pflanzenteilen ab, vermutlich infolge der Verdünnung durch die Zunahme der Biomasse. Ein Transfer von PFC in die Körner der vollreifen Pflanzen ist nicht zu beobachten. Ein Effekt der zusätzlichen PFC-Fracht durch die Bewässerung ist nur bei der Variante „PFC 5 µg/l“ zu erkennen. Hier zeigen sich im Vergleich zu den anderen

Varianten zur Milchreife und zur Vollreife etwa doppelt so hohe PFC-Gehalte in der Gesamt- bzw. Restpflanze.

Dagegen ist auf dem unbelasteten Boden (Abb. 1b) ein deutlicher Effekt der mit dem Bewässerungswasser applizierten PFC-Fracht auf den Transfer in Maispflanzen zu beobachten. Mit zunehmender PFC-Fracht erfolgt in den Varianten „PFC 1 µg/l“ und „PFC 5 g/l“ ein zunehmender Transfer in die vegetativen Teile der Maispflanzen. Bei der Variante „PFC 5 µg/l“ erfolgt in diesem Versuch zur Vollreife auch ein geringer Übergang in das Maiskorn. Bei der Variante „Beregnung begrenzt“ ist in der vegetativen Wachstumsphase eine sehr geringe Aufnahme von PFC in die Pflanzen zu beobachten. Zur Vollreife können hier jedoch weder im Spross, noch in den Körnern PFC nachgewiesen werden. Es ist also möglich, durch Begrenzung der PFC-Fracht einen Transfer von PFC aus dem Bewässerungswasser in Nutzpflanzen zu vermeiden.

Eine wichtige Beobachtung ist die deutliche Verschiebung des Musters der PFC-Einstoffe bei deren Transfer in Pflanzen, sowohl gegenüber dem Muster im Boden als auch gegenüber dem Muster im Bewässerungswasser. Während im Boden-Feststoff vor allem langkettige perfluorierte Carbon- und Sulfonsäuren gefunden werden, werden in Pflanzen fast ausschließlich kurzkettige Carbonsäuren der Kettenlängen C4 bis C6 (Perfluorbutansäure, Perfluorpentansäure und Perfluorhexansäure) analysiert. Die langkettigen PFC werden vermutlich weniger stark angereichert, weil die Aufnahme in die Pflanzen aufgrund der stärkeren Bindung an Bodenbestandteile und der Größe der PFC-Moleküle vermindert ist. Dies dürfte auch die Ursache dafür sein, dass auf belasteten Böden mit der Feststoff-Analytik die kurzkettigen PFC zum Teil gar nicht detektiert (unterhalb der Bestimmungsgrenze von 5 µg/kg), in den darauf wachsenden Pflanzen aber teilweise hohe Gehalte gemessen werden.

Gefäßversuch PFAS 2015, Körnermais
Boden Hügelsheim (belastet, 250 µg/kg PFAS)

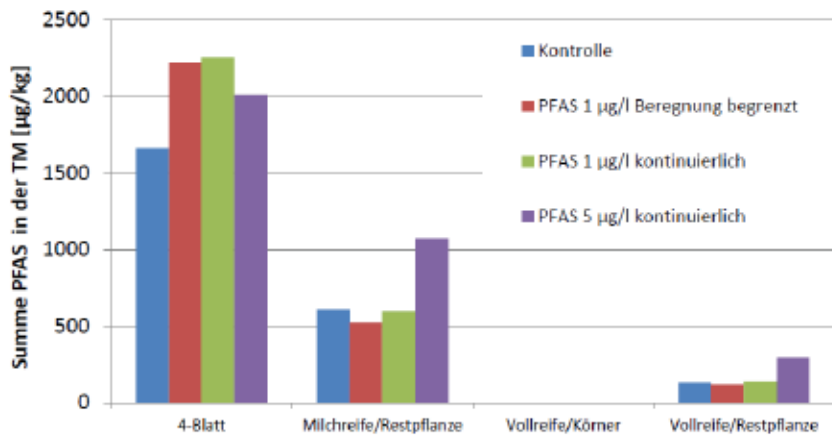


Abbildung 1a
 PFC-Gefäßversuch Erntejahr 2015, Transfer von PFC (Summe) in Körnermais bei verschiedenen PFC-Frachten mit dem Bewässerungswasser. Boden Hügelsheim (PFC-belastet).
 TM: Trockenmasse

Gefäßversuch PFAS 2015, Körnermais
Boden Forchheim (unbelastet)

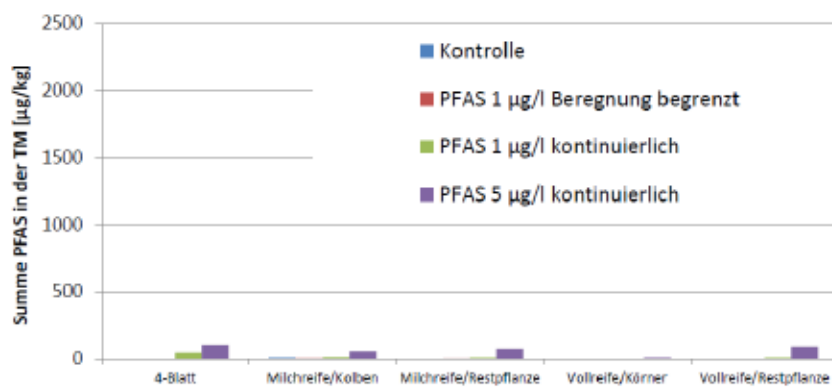


Abbildung 1b
 PFC-Gefäßversuch Erntejahr 2015, Transfer von PFC (Summe) in Körnermais bei verschiedenen PFC-Frachten mit dem Bewässerungswasser. Boden Forchheim (ohne PFC-Belastung).
 TM: Trockenmasse

Freilandversuche

Seit dem Sommer 2015 werden an zwei Standorten im Raum Rastatt Exaktversuche im Freiland auf PFC-belasteten Flächen durchgeführt. Ziel dieser Versuche ist es, den

Verlauf der PFC-Aufnahme unterschiedlicher Kulturen auf PFC-belasteten Böden mit unterschiedlicher Bodenart unter Freilandbedingungen zu beobachten. In der wissenschaftlichen Literatur liegen dazu so gut wie keine Informationen vor, insbesondere nicht zum Transfer kurzketziger PFC und zu möglichen Einflüssen der Jahreswitterung. Die Versuchsflächen befinden sich in den Gemeinden Hügelsheim (Lehmiger Sand) und Steinbach (Schluffiger Lehm) im Rheintal.

Bei der Untersuchung der einzelnen Versuchspartellen auf die PFC-Gesamtgehalte im Boden zeigte sich an beiden Standorten eine sehr große Heterogenität der PFC-Belastung. Der Median der PFC-Gesamtgehalte im Feststoff beträgt am Standort Hügelsheim im Oberboden 231 µg/kg, mit einer Schwankungsbreite von 132 bis 559 µg/kg. Am Standort Steinbach ist die Variation der PFC-Gesamtgehalte etwas geringer mit einer Schwankungsbreite von 141 bis 353 µg/kg bei einem Median von 202 µg/kg.

An beiden Standorten werden 6 Kulturen angebaut, die entweder vom Anbauumfang her in der Region von Bedeutung sind (Winterweizen, Wintertriticale, Körnermais), oder die derzeit in der Region wenig angebaut werden (Winterraps, Sommergerste, Sojabohne), so dass aus dem Vorernte-Monitoring wenig Daten zum Transfer von PFC in die jeweilige Kultur vorliegen.

Die Ergebnisse für das Ernteprodukt Korn je Einzelparzelle im Jahr 2016 sind in Abbildung 2 dargestellt. Die hohe Variation der PFC-Gehalte im Boden zwischen den Versuchspartellen wirkt sich sehr deutlich auf den Transfer in die Pflanzen aus. Dies ist bei allen Kulturen zu beobachten, bei denen ein wesentlicher Transfer in Pflanzenorgane erfolgte. Es treten auch sehr deutliche Unterschiede zwischen den Kulturarten auf. Während bei Körnermais, Winterraps und Sommergerste kein wesentlicher Transfer in das Ernteprodukt Korn zu beobachten ist, erfolgt bei Triticale, Winterweizen und vor allem Sojabohne ein deutlicher Transfer. Diese Versuchsergebnisse fließen in die Anbauempfehlungen und die Beratung betroffener Betriebe ein. Daher wird auf belasteten Flächen vom Anbau von Weizen, Triticale und Sojabohnen dringend abgeraten. Inzwischen ist bekannt, dass mit hoher Wahrscheinlichkeit bei der Belastung

PFAS-Fruchtartenversuch, Erntejahr 2016 (Ernteprodukt Korn)

Standorte Hügelsheim und Steinbach, Ergebnisse der 4 Wiederholungen je Standort getrennt dargestellt)

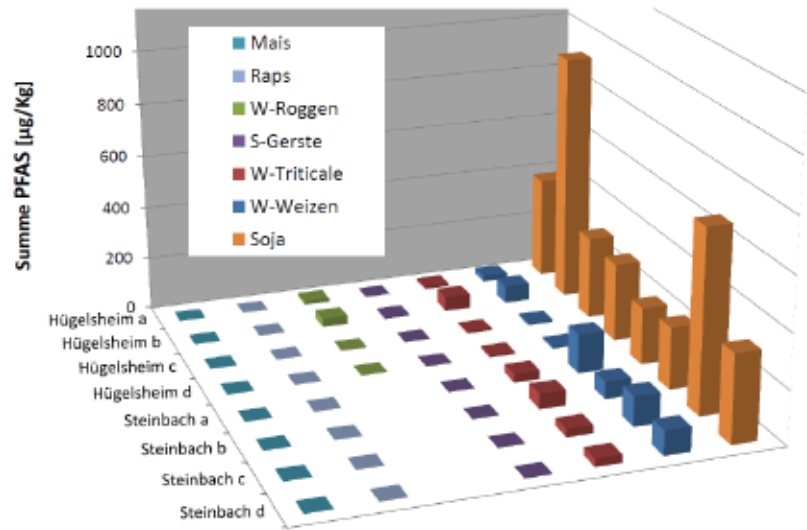


Abbildung 2

PFK-Freilandversuch Erntejahr 2016, Transfer von PFC (Summe) in unterschiedliche Kulturen (Erntegut Korn). Die Ergebnisse für die einzelnen Versuchspartellen (4 Wiederholungen je Standort) sind getrennt dargestellt, um die Auswirkung der heterogenen Bodenbelastung zu verdeutlichen.

der Böden mit PFC das Vorliegen von PFC-Vorläufersubstanzen eine wichtige Rolle spielt. Dies sind Stoffe aus der Gruppe der PFC, die in den technischen Produkten zur Anwendung kommen und vielfältige chemische Strukturen haben können wie z.B. Phosphorsäureester mit unterschiedlich fluorierten Seitenketten. Es wird angenommen, dass aus diesen PFC-Vorläufersubstanzen durch Abbau im Boden (biotisch und/oder abiotisch) kontinuierlich einkettige perfluorierte Carbon- und Sulfonsäuren entstehen, deren kurzketzige Vertreter dann vermutlich während der Vegetationsperiode direkt von den Pflanzen aufgenommen werden. Mit der bisher am LTZ etablierten Analytik können die PFC-Vorläufersubstanzen nicht detektiert werden.

Sowohl für die chemische Analytik als auch für die Versuchsanstellung ergeben sich also im Zusammenhang mit dem PFC-Schadensfall in Mittelbaden laufend neue Herausforderungen. Ziel bleibt es weiterhin, die Unbedenklichkeit der landwirtschaftlichen Produkte sicher zu stellen und für möglichst viele betroffene Flächen Möglichkeiten zur landwirtschaftlichen Nutzung zu erhalten. ■



Dr. Jörn Breuer
LTZ Augustenburg
Tel. 0721/ 9468-130
joern.breuer@ltz.bwl.de