

Übergang von PFT von Böden in Pflanzen¹

Dr. Thorsten Stahl, Hessisches Landeslabor, Wiesbaden

Einleitung

Die möglichen Eintrags- und Verteilungspfade der PFC in die Umwelt sind zum gegenwärtigen Zeitpunkt nur unvollkommen aufgeklärt respektive untersucht. Zum einen ist aufgrund der sehr guten Löslichkeit der Verbindungen anzunehmen, dass ihre überwiegende Verteilung über den Wasserweg stattfindet. Es ist aber auch denkbar, dass flüchtige Vorläufersubstanzen wie Perfluorierte Alkohole oder Aldehyde in die Luft eingetragen werden und dort durch verschiedene physikalische und chemische Prozesse erst zu PFC umgesetzt und somit indirekt über den Luftpfad verteilt werden (z.B. D'eon *et al.* 2006). Als weiteren möglichen Eintragspfad sind Abwässer industrieller Prozesse in kommunale Kläranlagen anzusehen, welche die PFC aufgrund ihrer Persistenz nicht abbauen bzw. zurückhalten können. Aber auch hierüber fehlen bislang gesicherte Kenntnisse.

Die innere Belastung des Menschen resultiert nach derzeitigem Kenntnisstand hauptsächlich aus der Aufnahme der PFC über das Trinkwasser und die Nahrung. Auf welche Weise die beiden Leitsubstanzen von Pflanzen aufgenommen werden und so entweder direkt, als pflanzliche Lebensmittel oder indirekt, d.h. über Futtermittel für Tiere, die der Lebensmittelgewinnung dienen, eine potenzielle Kontaminationsquelle für den Menschen darstellen können ist bislang weitgehend unbekannt.

Die Gehalte der beiden PFT-Leitsubstanzen PFOA und PFOS in Lebensmitteln, die für den menschlichen Verzehr bestimmt sind, wurden bereits von einigen Arbeitsgruppen untersucht. So wurden im Jahr 2000 in der so genannten „Multi-City Food-Study“ (3M 2000) insgesamt 460 Lebensmittelproben (Huhn, Hühnereier, Weißbrot, Hot Dogs, Wels, Grüne Bohnen, Äpfel, Schwein, Rind, Milch) auf PFT auf PFC analysiert. In insgesamt sieben Proben konnten PFOA und in fünf Proben PFOS nachgewiesen werden. Eine weitere Studie wurde im Jahr 2004 in Großbritannien durchgeführt. Hierbei wurden insgesamt 20 Lebensmittel analysiert. PFOS ($10 \pm 2 \mu\text{g/kg}$ Frischgewicht) und PFOA ($1 \pm 0,200 \mu\text{g/kg}$ Frischgewicht) wurden in Kartoffeln nachgewiesen. Darüber hinaus wurde PFOS ($1 \mu\text{g/kg}$ bis $2 \mu\text{g/kg}$ Frischgewicht) bei Eiern, bei Zucker und eingemachter Ware sowie bei Dosengemüse gefunden (Gem 2006).

Aus den Literaturdaten und nach der Auswertung bisheriger eigener Ergebnisse stellte sich die Frage, ob bzw. in welchen Mengen die beiden Leitsubstanzen PFOA und PFOS von Pflanzen aufgenommen werden können, die der Erzeugung von Futtermitteln bzw. Lebensmitteln dienen. Um diese Fragestellung zu beantworten wurde im Rahmen eines Verbundprojektes zwischen dem Hessischen Ministeriums für Umwelt, ländlichen Raum und Verbraucherschutz (HMULV), dem Landesbetrieb Landwirtschaft Hessen (LLH) und dem Landesbetrieb Hessisches Landeslabor (LHL) eine entsprechende Untersuchung durchgeführt (Stahl 2009).

¹ Modifiziert nach: T. Stahl, J. Heyn, S. Georgii, H. Brunn: Aufnahme Perfluorierter Tenside (PFT) in pflanzliche Lebensmittel und Futtermittel. Lebensmittelchemie 2009 63(1), 8-10

Vegetationsversuch

Für den Vegetationsversuch wurden in Mitscherlich-Gefäßen insgesamt fünf verschiedene landwirtschaftliche Nutzpflanzen gesät bzw. gepflanzt. Dabei handelte es sich um Sommerweizen, Hafer, Mais, Kartoffel und Deutsches Weidelgras. Als Versuchsboden wurde ein Lößboden mit mittleren Nährstoffgehalten verwendet, der durch Quarzsandzugabe verdünnt wurde. Die Boden-Sand-Mischung war vor Versuchsbeginn frei von PFOA oder PFOS (die Messungen für die beiden Leitkomponenten ergaben jeweils Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg Boden).

Um den Carry Over von PFOA und PFOS aus dem Boden in Nutzpflanzen zu ermitteln, und um ein mögliches Worst-Case-Szenario abzubilden, wurde der unbelastete Kontrollboden vor der Aussaat in unterschiedlichen Konzentrationsniveaus mit PFOA/PFOS dotiert:

Variante 1: Kontrollboden ohne PFOA/PFOS (beide Komponenten kleiner Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg Boden)

Variante 2: Kontrollboden mit jeweils 0,25 mg PFOA/PFOS/kg Boden

Variante 3: Kontrollboden mit jeweils 1,0 mg PFOA/PFOS/kg Boden

Variante 4: Kontrollboden mit jeweils 10 mg PFOA/PFOS/kg Boden

Variante 5: Kontrollboden mit jeweils 25 mg PFOA/PFOS/kg Boden

Variante 6: Kontrollboden mit jeweils 50 mg PFOA/PFOS/kg Boden

Optische Auffälligkeiten:

Bei den landwirtschaftlichen Nutzpflanzen Hafer, Kartoffeln, Weidelgras und Sommerweizen kann ein Einfluss zunehmender Konzentrationen von PFOA/PFOS im Boden bereits optisch erfasst werden (Zusammenfassung siehe Tabelle 1). Bereits ab der Dotierung 1 mg/kg sind geringere Wuchshöhen feststellbar, die zudem eine Konzentrationsabhängigkeit aufweisen. Die Wuchshöhe ist umso geringer, je höher die dotierte Konzentration gewählt worden war.

Tabelle 1: Optische Auffälligkeiten je Konzentrationsniveau im Vergleich zur Kontrolle

Konzentration1 [mg/kg]	Mais	Hafer	Weidelgras	Kartoffel	Sommerweizen
0 (Kontrolle)	keine	keine	Keine	keine	keine
0,25	keine	keine	Keine	keine	keine
1,0	keine	keine	Keine	keine	keine
10	keine	keine	Keine	keine	geringere Wuchshöhe
25	keine	Nekrose	Gelbfärbung	Nekrose	geringere Wuchshöhe
50	keine	Nekrose	Gelbfärbung	Nekrose, geringere Wuchshöhe	geringere Wuchshöhe

Beim Hafer und bei den Kartoffeln sind bei den Konzentrationsniveaus 25 mg/kg und 50 mg/kg Nekrosen erkennbar. Auffällig ist bei den Kartoffeln bei der höchsten Dotierung die geringere Wuchshöhe im Vergleich zu den anderen Konzentrationen. Beim Weidelgras finden

sich bei den Konzentrationen 25 mg/kg und 50 mg/kg deutliche Gelbfärbungen der Blätter. Die deutlichsten Effekte sind beim Sommerweizen zu erkennen (Abbildung 1).

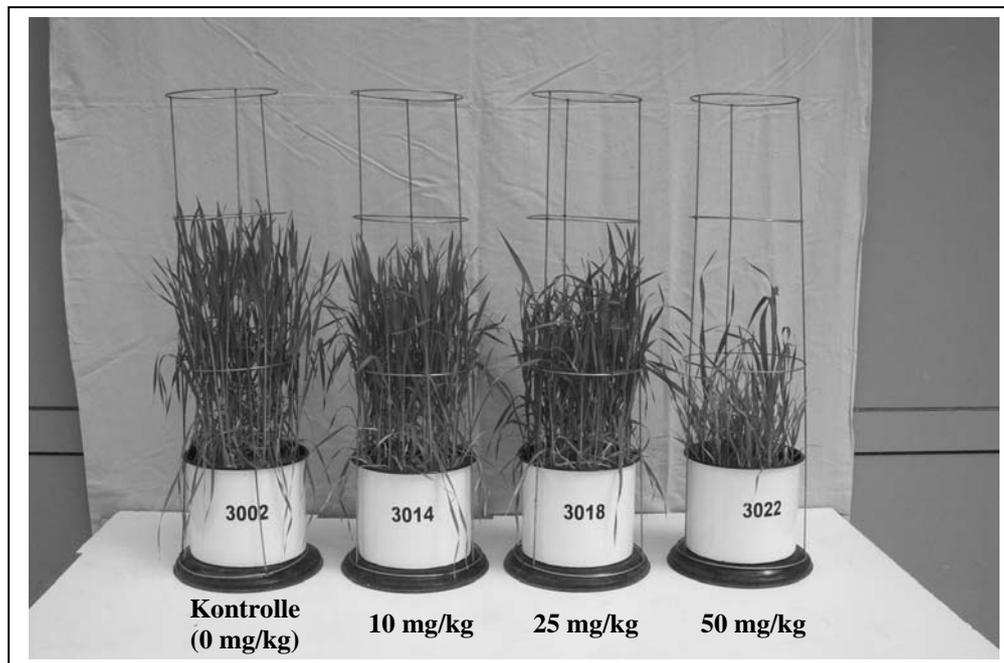


Abbildung 1: Abhängigkeit der Wuchshöhe des Sommerweizens von der Konzentration der PFOA/PFOS-Dotierung.

Einfluss der Dotierung auf den Ertrag:

Es lässt sich feststellen, dass beim Mais (Dotierung 50 mg/kg), bei der Kartoffel (Dotierung 25 mg/kg und 50 mg/kg) und beim Sommerweizen (Dotierung 50 mg/kg), eine signifikante Abnahme der Erträge beobachtet wird, während bei keiner der eingesetzten landwirtschaftlichen Nutzpflanzen mit Erhöhung des PFOA/PFOS-Konzentrationsniveaus eine statistisch signifikante Erhöhung des Ertrages gefunden wird. Eine Zusammenfassung des Einflusses auf die Erträge zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2: Ertragsveränderung durch PFOA/PFOS-Dotierung des Bodens im Vergleich zur Kontrolle

Dotierung	Bezug	Mais	Hafer	Weidelgras	Kartoffel	Sommerweizen
0.25 mg/kg	Gesamtertrag	n.s.	n.s	n.s	n.s	n.s
1.0 mg/kg	Gesamtertrag	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
10 mg/kg	Gesamtertrag	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
25 mg/kg	Gesamtertrag	n.s	n.s	n.s	Signifikant geringer	n.s
50 mg/kg	Gesamtertrag	Signifikant geringer	n.s	n.s	Signifikant geringer	Signifikant geringer

n.s.: statistisch nicht signifikant; Gesamtertrag: Summe der Gewichte aller Wiederholungen je Nutzpflanze

Konzentrationen von PFOA und PFOS in den Nutzpflanzen:

- Mais

Es wurde zwischen Maiskolben und Maisstroh (Stängel, Blätter, Lieschen) unterschieden. Die PFOA-Werte liegen bei der Dotierung 50 mg/kg mit einem Faktor 150 und die PFOS-Werte bei der Dotierung 50 mg/kg mit einem Faktor 330 im Stroh sehr viel höher als in der Frucht.

Ausgehend von dem Dotierungsniveau 0,25 mg/kg Boden bis zur höchsten dotierten Konzentration (50 mg/kg Boden) ist sowohl für das PFOA als auch für das PFOS eine ansteigende Konzentration in den Pflanzenteilen zu messen (Tabelle 3).

Tabelle 3: PFOA- und PFOS-Gehalte in Maiskolben und Maisstroh

Dotierung	PFOA Kolben [µg/kg TM]	PFOS Kolben [µg/kg TM]	PFOA Stroh [µg/kg TM]	PFOS Stroh [µg/kg TM]
Kontrolle	0	0	12	3
0.25 mg/kg	2	0	68	33
1 mg/kg	4	3	126	104
10 mg/kg	33	40	2060	2060
25 mg/kg	157	211	7700	5050
50 mg/kg	440	288	15500	7900

PFOA und PFOS bezogen auf Trockenmasse (TM)

- Hafer

Die PFOA-Werte liegen bei der Dotierung 50 mg/kg mit einem Faktor 150 und die PFOS-Werte bei der Dotierung 50 mg/kg mit einem Faktor 330 im Stroh sehr viel höher als in der Frucht. Ausgehend von dem Dotierungsniveau 0,25 mg/kg Boden bis zur höchsten dotierten Konzentration (50 mg/kg Boden) ist sowohl für das PFOA als auch für das PFOS eine ansteigende Konzentration in den Pflanzenteilen zu messen (Tabelle 4).

Tabelle 4: PFOA- und PFOS-Gehalte in Haferkorn und Haferstroh

Dotierung	PFOA Korn [µg/kg TM]	PFOS Korn [µg/kg TM]	PFOA Stroh [µg/kg TM]	PFOS Stroh [µg/kg TM]
Kontrolle	2	2	46	46
0.25 mg/kg	12	1	220	56
1 mg/kg	54	17	690	150
10 mg/kg	1200	124	1800	2700
25 mg/kg	960	102	91030	19100
50 mg/kg	1480	124	217000	41400

PFOA und PFOS bezogen auf Trockenmasse (TM)

- Kartoffel

Hier wurde zwischen der geschälten Knolle und der Kartoffelschale unterschieden. In der geschälten Knolle konnten sowohl für PFOA als auch für PFOS erst ab einer Dotierung von 10 mg/kg messbare Konzentrationen gefunden werden, während bei der Kartoffelschale bereits ab dem Dotierungsniveau 0,25 mg/kg die beiden Komponenten nachweisbar sind. Die PFOA- und PFOS-Werte liegen in der Knolle insgesamt in ähnlicher Größenordnung. Die Kartoffelschalen weisen insgesamt gegenüber der geschälten Knolle eine höhere PFT-Belastung auf, wobei die PFOS-Werte (bis zu einem Faktor 6,5, Dotierung 1 mg/kg) über den PFOA-Werten liegen (Tabelle 5).

Tabelle 5: PFOA- und PFOS-Gehalte in Kartoffelknolle und Kartoffelschale

Konzentration	PFOA Geschält [µg/kg FM]	PFOS Geschält [µg/kg FM]	PFOA Schale [µg/kg FM]	PFOS Schale [µg/kg FM]
Kontrolle	0	0	0	0
0.25 mg/kg	0	0	2	5
1 mg/kg	0	0	2	13
10 mg/kg	7	7	20	85
25 mg/kg	19	16	41	170
50 mg/kg	52	34	234	590

PFOA und PFOS bezogen auf Frischmasse (FM)

- Sommerweizen

Die PFOA-Werte liegen mit Faktoren bis zu 300 bei der Dotierung 50 mg/kg- und die PFOS-Werte bis zu einem Faktor 5000 bei der Dotierung 10 mg/kg im Stroh sehr viel höher als im Korn. Auch bei Sommerweizen überwiegen in beiden Matrices die PFOA-Werte gegenüber den PFOS-Werten mit bis zu einem Faktor von 200 (Tabelle 6).

Tabelle 6: PFOA- und PFOS-Gehalte in Weizenkorn und Weizenstroh

Dotierung	PFOA Korn [µg/kg TM]	PFOS Korn [µg/kg TM]	PFOA Stroh [µg/kg TM]	PFOS Stroh [µg/kg TM]
Kontrolle	1	0	18	20
0.25 mg/kg	24	0	800	50
1 mg/kg	9	0	1900	270
10 mg/kg	1300	2	42600	9950
25 mg/kg	1340	6	94200	21600
50 mg/kg	1110	34	341000	76900

PFOA und PFOS bezogen auf Trockenmasse (TM)

- Deutsches Weidelgras

Das Deutsche Weidelgras wurde in einem Turnus von etwa 6 Wochen vier Mal geschnitten, um feststellen zu können, ob sich die PFOA-/PFOS-Konzentrationen von Schnitt zu Schnitt verändern. Bei gleichem Dotierungsniveau sind die PFOA-Werte beginnend mit der Dotierung 0,25 mg/kg immer größer sind als die PFOS-Werte. Ausgehend von dem niedrigsten Dotierungsniveau (0,25 mg/kg Boden) bis zur höchsten dotierten Konzentration (50 mg/kg Boden) wurden sowohl für PFOA als auch für PFOS ansteigende Gehalte in den Pflanzenteilen gefunden. In allen Fällen liegen die PFT-Gehalte im Aufwuchs des ersten Schnittes deutlich niedriger als bei den späteren Schnitten (Tabelle 7).

Tabelle 7: PFOA- und PFOS-Gehalte in vier Schnitten des Deutschen Weidelgrases

Konzentration	PFOA			
	1. Schnitt [µg/kg TM]	2. Schnitt [µg/kg TM]	3. Schnitt [µg/kg TM]	4. Schnitt [µg/kg TM]
Kontrolle	1	19	7	4
0.25 mg/kg	32	550	170	1550
1 mg/kg	408	2860	762	7520
10 mg/kg	2530	43300	18800	55100
25 mg/kg	9230	64300	34900	49300
50 mg/kg	23200	100300	39100	54000

Konzentration	PFOS			
	1. Schnitt [µg/kg TM]	2. Schnitt [µg/kg TM]	3. Schnitt [µg/kg TM]	4. Schnitt [µg/kg TM]
Kontrolle	1	20	6	9
0.25 mg/kg	12	67	41	88
1 mg/kg	120	220	92	470
10 mg/kg	760	6650	2650	42000
25 mg/kg	4030	20700	10260	39000
50 mg/kg	11700	30070	18250	28000

PFOA und PFOS bezogen auf Trockenmasse (TM)

Insgesamt ist eine konzentrationsabhängige Aufnahme in die Pflanzen zu verzeichnen. Je höher die Konzentrationen im Boden sind, desto höher sind die Konzentrationen in der Pflanze.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass die Aufnahme respektive Einlagerung in die vegetativen Teile der Pflanze deutlich intensiver abläuft als die innerpflanzliche Umlagerung in die Speicherorgane. Dies belegen vor allem die Ergebnisse der Vergleiche zwischen Korn und Stroh bzw. Kolben und Restpflanze bei Mais, Hafer und Sommerweizen.

Lysimeterversuch

Parallel zu den Gefäßversuchen wurden Lysimeterversuche durchgeführt. Insgesamt wurde der Boden von vier – räumlich voneinander getrennten – Lysimetern mit jeweils 25 mg PFOA und PFOS je kg Boden dotiert (wässrige Aufgabe). In dem Zeitraum von 2007 bis 2010 konnten vier Fruchtfolgen (Weizen-Roggen-Raps-Weizen) untersucht werden. Auch bei diesen Pflanzen wurde bei der Untersuchung hinsichtlich PFT zwischen Stroh und Korn unterschieden. Neben den dotierten Komponenten konnten auch weitere PFT-Vertreter nachgewiesen werden, die offenbar als Verunreinigung in den technischen Gemischen von PFOA und PFOS vorhanden waren bzw. sind. So konnten PFBS, PFPeA, PFHxA und PFHpA nachgewiesen werden, wobei die Konzentrationen von PFBS im ersten Versuchsjahr 2007 als Verunreinigung vergleichbar mit den Konzentrationen der dotierten PFOA und PFOS (Abbildung 2) sind, was darauf hindeutet, dass kürzer kettige PFT deutlich schneller von der Pflanze aufgenommen werden als länger kettige.

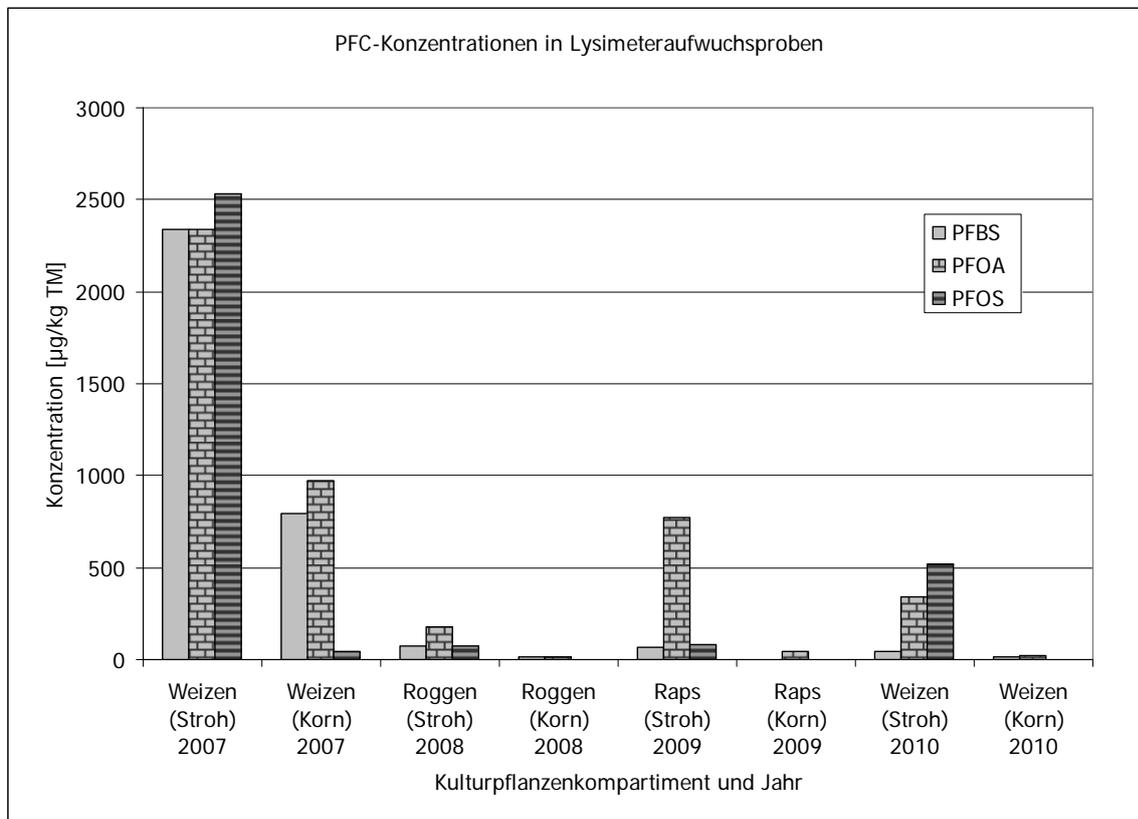


Abbildung 2: PFBS, PFOA und PFOS -Konzentration in Lysimeteraufwuchsproben

Insgesamt lässt sich festhalten, dass auch hier Aufnahme respektive Einlagerung in die vegetativen Teile der Pflanze deutlich intensiver abläuft als die innerpflanzliche Umlagerung in die Speicherorgane mit Ausnahme von PFHxA im ersten Versuchsjahr. Während PFPeA sowohl im Jahr 2007 als auch 2010 ausschließlich in Weizen (sowohl im Stroh als auch im Korn) nachweisbar ist und im Roggen und Raps (2008 bzw. 2009) weder im Stroh noch im Korn, deutet darauf hin, dass es in Abhängigkeit von der Pflanze zu einer selektiven Aufnahme bestimmter PFT kommen könnte (Abbildung 3).

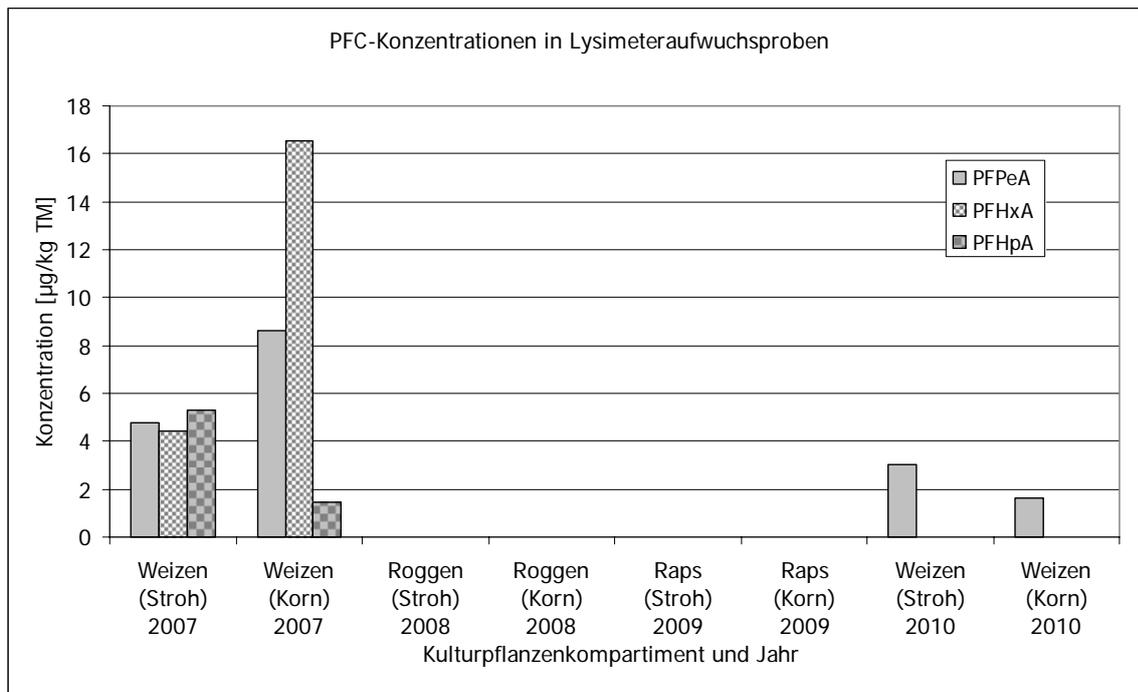


Abbildung 3: PFPeA, PFHxA und PFHpA -Konzentration in Lysimeteraufwuchsproben

Klärschlammversuch²

In dem Versuchsansatz wurden in Mitscherlich-Gefäßen den Böden jeweils die auf die Gefäßgröße umgerechnete zulässige Klärschlamm-Menge nach AbfKlärV und einmal die dreifach zulässige Klär-schlamm-Menge nach AbfKlärV zugemischt.

Die Untersuchungen an den Kulturpflanzen (Mais, Weizen, Raps) zeigen zum Teil leichte Unterschiede in Bezug auf die Menge des eingesetzten Klärschlammes und im Aufnahmeverhalten zwischen den einzelnen Pflanzenarten. Von den insgesamt zehn untersuchten PFC konnten nur PFOA und in einigen Pflanzenarten in geringen Mengen PFBA analysiert werden (Abbildung 4).

Probe	Art	P F O A	P F O S	P F Pe A	P F Hx A	P F Hx S	P F Hp A	P F N A	P F D A	P F Do Da	P F B A
Stroh	1	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
	2*	10,3	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
	3**	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
	4*	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
	5**	6,6	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	20,3
	6	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
	7*	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
	8**	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
	9*	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
	10**	22,0	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	25,6

* Höchstmenge der AbfKlärV, **= dreifache Höchstmenge der AbfKlärV, 1 und 6= ohne Klärschlamm, 2 und 7= KS 1 mittel, 4 und 9= KS 2 mittel, 3 und 8= KS 1 hoch, 5 und 10= KS 2 hoch

Abbildung 4: PFC in Weizenstroh nach Klärschlammaufbringung

² Modifiziert nach: Mona Jandaghi, Bestimmung ausgewählter PFC in Umweltmatrices und in Futtermitteln mittels HPLC-Tandem-Massenspektrometrie, Masterarbeit 2009, Fachbereich 09, JLU Gießen

Literatur

3M (2000) Analysis of PFOS and PFOA from various food matrices using HPLC Electrospray/Mass Spectrometry, USA, St. Paul

D'eon JC, Hurley MD, Wallington TJ, Mabury SA (2006) Atmospheric chemistry of N-methyl perfluorobutane sulfonamidoethanol, $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$: kinetics and mechanism of reaction with OH. *Environ Sci Technol* 40:1862-1868

Gem M (2006) Fluorinated Chemicals – UK Dietary Intakes. Food Standards Agency, Chemical Safety Division, Aviation House, London

T. Stahl, J. Heyn, S. Georgii, H. Brunn: Aufnahme Perfluorierter Tenside (PFT) in pflanzliche Lebensmittel und Futtermittel. *Lebensmittelchemie* 2009 63(1), 8-10.

T. Stahl, J. Heyn, H. Thiele, J. Hüther, K. Failing, S. Georgii, H. Brunn: Carry Over of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) from Soil to Plants. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 2009 57(2), 289-98