

Werden PFAS im Boden durch biologische Prozesse mobilisiert? Ein einjähriger Laborversuch gibt Hinweise

VOLKER ZEISBERGER *

Allgemeines

Als PFC oder PFAS wird eine Gruppe fluorierter organischer Stoffe bezeichnet, die in zahlreichen Industrie- und Haushaltprodukten enthalten sind. Neben den bekanntesten Anwendungen als Imprägniermittel (z. B. bei fettdichten Lebensmittelverpackungen, Sonnenschirmen, Markisen, Spezialpapieren, Steinbodenpflegemitteln) und Bestandteil spezieller Löschsäume (AFFF-Säume) gibt es vielfältige weitere Einsatzgebiete: Latex- und Fassadenfarben, Wärmeträgerflüssigkeiten, Skiwachs, Zahnseide usw. [1]. Die Abkürzung PFC steht für per- und polyfluorierte Chemikalien. In der wissenschaftlichen Literatur hat sich die Bezeichnung PFAS (per- and polyfluoroalkyl substances) durchgesetzt. Beide Begriffe können in der Regel synonym angewandt werden. Im Folgenden wird der Begriff PFAS verwendet.

Wie so oft liegen Fluch und Segen dicht beieinander. PFAS haben sehr attraktive Stoffeigenschaften, vor allem eine sehr hohe Beständigkeit gegen Umwelteinflüsse, so dass PFAS als Produkte sehr langlebig sind bzw. die gewünschten positiven Produkteigenschaften lange anhalten. Diese Persistenz wird durch die sehr stabilen Fluor-Kohlenstoff-Verbindungen bewirkt. Der genannte Vorteil erweist sich dann als Nachteil, wenn PFAS in die Umwelt gelangen: mit Abfällen, im Abwasser, als Spurenstoffe in Gewässern und Böden, im Trinkwasser und in Nahrungsmitteln. Sie sind extrem stabil und reichern sich in Umweltmedien an. Daher sind einige der PFAS mittlerweile verboten (PFOS, PFOA). Es gibt aktuelle Veröffentlichungen, die sich mit den Einsatzgebieten, der Analytik und der Bewertung von PFAS befassen [2, 3].

Für den hier vorgestellten Laborversuch „Abbau/Mobilisierung von PFAS in Böden“ ist von besonderer Relevanz:

- Anstelle der früher verwendeten **per**fluorierten PFAS werden derzeit nahezu ausschließlich **poly**fluorierte PFAS produziert und verwendet. Es gibt mehrere Tausend polyfluorierte PFAS im Handel.
- Aktuell haben sogenannte **Fluorcarbonharze**, die zu den polyfluorierten PFAS zählen, ein breites Anwendungsgebiet (s. u.).
- Zwar ist die Analytik für **per**fluorierte PFAS mittlerweile etabliert, jedoch können viele der **poly**fluorierten PFAS entweder nicht oder nur mit Spezialanalytik (TOP, AOF) nachgewiesen werden.
- Die oben genannten Fluorcarbonharze sind nicht mobil. Sie können mit der Standardanalytik nicht nachgewiesen werden. Unklar ist, ob Fluorcarbonharze mit Spezialverfahren wie dem TOP-Verfahren (s. u.), bestimmbar sind.
- Hinsichtlich der Persistenz der Stoffe gilt: **Per**fluorierte Chemikalien sind nicht abbaubar; **poly**fluorierte Chemikalien sind zwar teilweise abbaubar, jedoch entstehen dabei **per**fluorierte Stoffe als finales Abbauprodukt.
- Vermutlich sind beim o. g. Abbau biologische Abbauprozesse von besonderer Bedeutung. Diese können in Böden und Gewässern durch Mikroorganismen bewirkt werden.
- Die Laborversuche sollen Hinweise geben, ob folgendes Szenario plausibel ist: Derzeit werden **poly**fluorierte Chemikalien wie Fluorcarbonharze eingesetzt und gelangen zumindest teilweise in die Umwelt. Die polyfluorierten Chemikalien sind weder mobil noch analysierbar, so dass diese Stoffe in der Umwelt unerkannt bleiben. Allerdings finden im Laufe der Zeit Abbauprozesse statt, bei denen die **poly**fluorierten in **per**fluorierte Chemikalien umgewandelt werden. Diese sind i. d. R. sowohl mobil als auch analysierbar und können somit in Böden, Gewässern und Nahrungsmitteln nachgewiesen werden.

Fluorcarbonharze

Fluorcarbonharze sind häufig verwendete **poly**fluorierte Chemikalien. Es sind fluorhaltige Makromoleküle auf der Basis von Polyacrylaten, Polymethacrylaten oder Polyurethanen, die fluorhaltige Seitenketten aufweisen. Abbildung 1 zeigt beispielhaft ein Fluorcarbonharz auf der Basis von Polyacrylat. Das Polyacrylat-Polymer bildet eine lange Kohlenstoffkette (Hauptkette), in der Abbildung als waagrechte Zickzacklinie dargestellt. Die Polymerkette weist funktionelle Gruppen auf:

- Crosslinker bewirken die Vernetzung der Polymerkette mit dem zu schützenden Material, beispielsweise Papier oder Textil.
- Esterbindungen stellen die Verbindungen zwischen der Hauptkette und den Seitenketten her. Die Seitenketten sind zum Teil fluoriert (rote Linie), zum anderen Teil nicht-fluoriert (hellblaue Linie). Durch Variation der Kettenlängen der Haupt- und Seitenketten können die chemischen Eigenschaften der Fluorcarbonharze beeinflusst werden, ebenso durch das Verhältnis von fluorierten zu nicht-fluorierten Seitenketten.

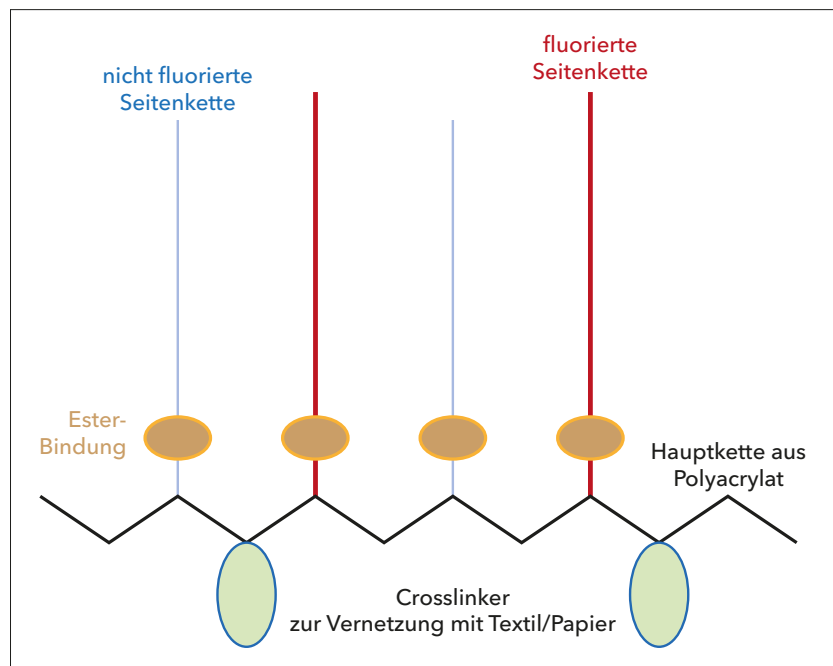


Abb. 1: Chemische Struktur eines Fluorcarbonharzes

Im Laborversuch wurden Fluorcarbonharze untersucht, die laut Herstellerangaben fluorierte Seitenketten von 6 Kohlenstoffatomen Länge aufweisen. Weitere Details zu den verwendeten Chemikalien sind nicht bekannt.

Analysenverfahren

PFAS mit kurzen und mittleren Kettenlängen (max. 6 fluorierte Kohlenstoffatome) sind vergleichsweise gut wasserlöslich. Da die PFAS-Bestimmungsgrenzen bei Feststoffuntersuchungen wesentlich höher sind als in wässrigen Medien, ist es sinnvoll, PFAS-haltige Bodenproben mit Wasser zu eluieren und die PFAS im Eluat zu messen. Bei den Laborversuchen wurde ein Elutionsverfahren mit dem Wasser-Feststoffverhältnis 2 zu 1 eingesetzt (DIN 19529). Von jeder Eluat-Probe wurde ein Teil direkt (native Probe) und ein Teil nach Vorbehandlung mittels TOP-Verfahren (TOP-Probe) analysiert.

Beim TOP-Verfahren (total oxidizable precursor) wird die Probe zunächst einer starken Oxidation unterworfen, bei der sich die (mittels Standardanalytik nicht-analysierbaren) **poly**fluorierten Verbindungen in (analysierbare) **per**fluorierte Verbindungen umwandeln. Anschließend erfolgt die Analyse analog zur nativen Probe nach DIN 38407-42. Nun werden die Ergebnisse der TOP-Probe und der nativen Probe verglichen. Enthält die TOP-Probe deutlich mehr PFAS als die native Probe, ist dies ein Nachweis, dass die untersuchte Bodenprobe **poly**fluorierte PFAS enthält.

Konzeption des Laborversuchs „Abbau/Mobilisierung von PFAS in Böden“

Der Versuchsaufbau wurde gemeinsam vom DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) und vom HLNUG entwickelt. Die Laborversuche fanden beim TZW in Karlsruhe statt. Die Fragestellungen lauteten: In welchem Umfang bewirken biologische Abbauprozesse die Freisetzung/Mobilisierung analytisch nachweisbarer PFAS? Sind Fluorcarbonharze als relevante Quelle für PFAS in Böden, Gewässern und Lebensmitteln anzusehen?

Gemische aus sandigem Boden und 5 % Kompost wurden mit PFAS-haltigen Materialien versetzt:

- Imprägniermittel (Fluorcarbonharz mit fluorierten Seitenketten von 6 Kohlenstoffatomen Länge)
- Textil, mit dem o.g. Imprägniermittel behandelt
- Papier, mit einem Imprägniermittel ähnlich dem o.g. Imprägniermittel behandelt.

Die Boden-Kompost-Gemische wurden ein knappes Jahr befeuchtet, um aerobe biologische Abbauprozesse zu fördern. Zu Beginn der Versuche sowie nach 2,5, nach 4,5 und nach 11 Monaten wurden Teilproben entnommen und wie oben beschrieben analysiert.

Ergebnisse

Die Untersuchungen der drei Materialien (Imprägniermittel, imprägniertes Textil, imprägniertes Papier) zeigten ein ähnliches Freisetzungsverhalten. Beispielhaft werden die Ergebnisse für das Imprägniermittel dargestellt. Da die einzelnen PFAS unterschiedliche Fluoranteile aufweisen, ist es sinnvoll, zusätzlich zu den PFAS-Konzentrationen auch die molaren Fluor-Konzentrationen [$\mu\text{mol/l}$] anzugeben.

Sowohl bei den nativen Proben als auch bei den TOP-Proben treten drei PFAS in besonders hohen Konzentrationen auf (Abb. 2):

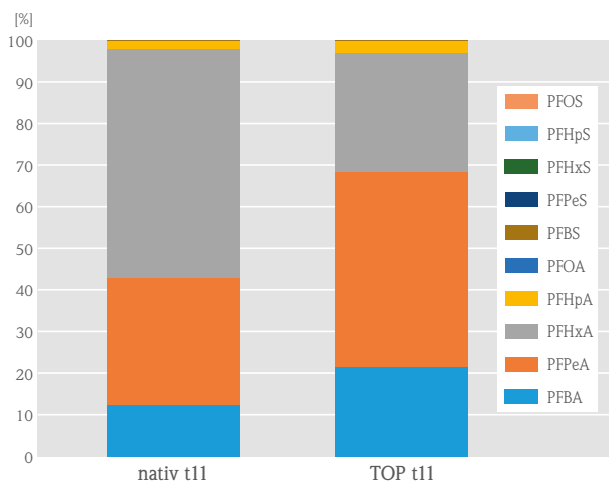


Abb. 2: Anteile einzelner PFAS in den Proben „Boden+Kompost+Imprägniermittel“ nach 11 Monaten Versuchsdauer

- PFBA Perfluorbutansäure (perfluorierte 3er-Kette)
- PFPeA Perfluorpentansäure (perfluorierte 4er-Kette)
- PFHxA Perfluorhexansäure (perfluorierte 5er-Kette)

Dies zeigt, dass im „Fluorcarbonharz mit fluorierten 6er-Seitenketten“ keine langkettigen (und vergleichsweise humantoxischen) PFAS enthalten sind, also keine Kettenlängen von 7 und mehr. Es dominieren die perfluorierten Carbonsäuren mit den

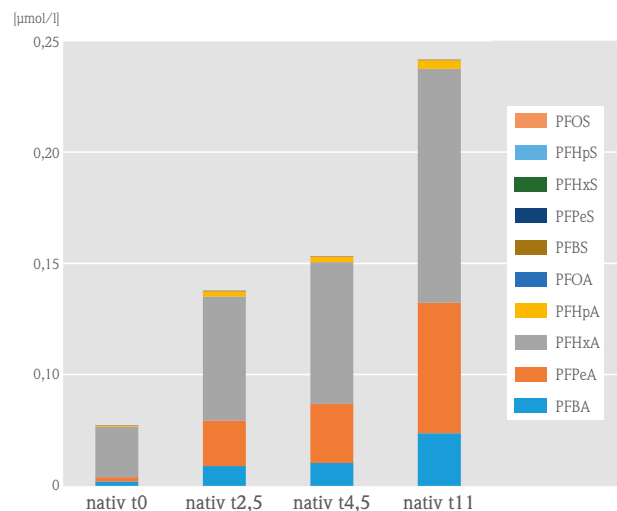


Abb. 3: PFAS-Konzentrationen im Versuchsverlauf (11 Monate) bei nativen Proben

Kettenlängen 4 bis 6. Dagegen treten perfluorierte Sulfonsäuren nur untergeordnet auf. Dass beim TOP-Verfahren als Folge der Oxidation eine Verkürzung der Ketten auftritt (hier: von der Kettenlänge 6 auf 5 bzw. 4), ist aus der Literatur bekannt. Auch bei biologischen Prozessen scheint eine Verkürzung der Ketten eine Rolle zu spielen.

Bei den nativen Proben ist mit zunehmender Versuchsdauer eine annähernd lineare Zunahme der PFAS-Konzentrationen zu erkennen. Nach 11 Monaten haben sich die Konzentrationen um den Faktor 6 erhöht (Abb. 3).

Interpretation und offene Fragen

Die Laborversuche „Abbau/Mobilisierung von PFAS in Böden“ lassen folgende Interpretationen zu:

- Gelangen Fluorcarbonharze in Böden oder Gewässer, ist von einer Freisetzung perfluorierter PFAS auszugehen.
- Bei den nativen Proben wurden nach einem knappen Jahr 6-fach höhere Konzentrationen gemessen als zu Versuchsbeginn. Der Anstieg der

Bei den TOP-Proben ist dagegen keine relevante Zunahme der PFAS-Konzentrationen zu erkennen (Abb. 4). Die TOP-Konzentrationen sind etwa 4-fach höher als bei den nativen Proben nach 11 Monaten Versuchsdauer.

Es wurde bilanziert, welcher Anteil des im Imprägniermittel enthaltenen Fluors im Versuchsverlauf freigesetzt und mobilisiert wurde. Dabei zeigte sich, dass weniger als 0,5 % des vorhandenen Fluors mit dem TOP-Verfahren nachweisbar ist; bei den nativen Proben lag der Anteil sogar nur bei ca. 0,1 %. Die Ergebnisse für das imprägnierte Papier und Textil waren vergleichbar.

Konzentrationen im Versuchsverlauf verlief annähernd linear. Bei längerer Versuchsdauer ist von weiter steigenden Konzentrationen auszugehen. Es ist plausibel, dass biologische Abbauprozesse die Hauptursache für den Anstieg sind.

- Bei den TOP-Proben wurden deutlich höhere Konzentrationen als bei den nativen Proben gefunden (ca. Faktor 4, nach 11 Monaten). Da im Versuchsverlauf kein relevanter Anstieg der

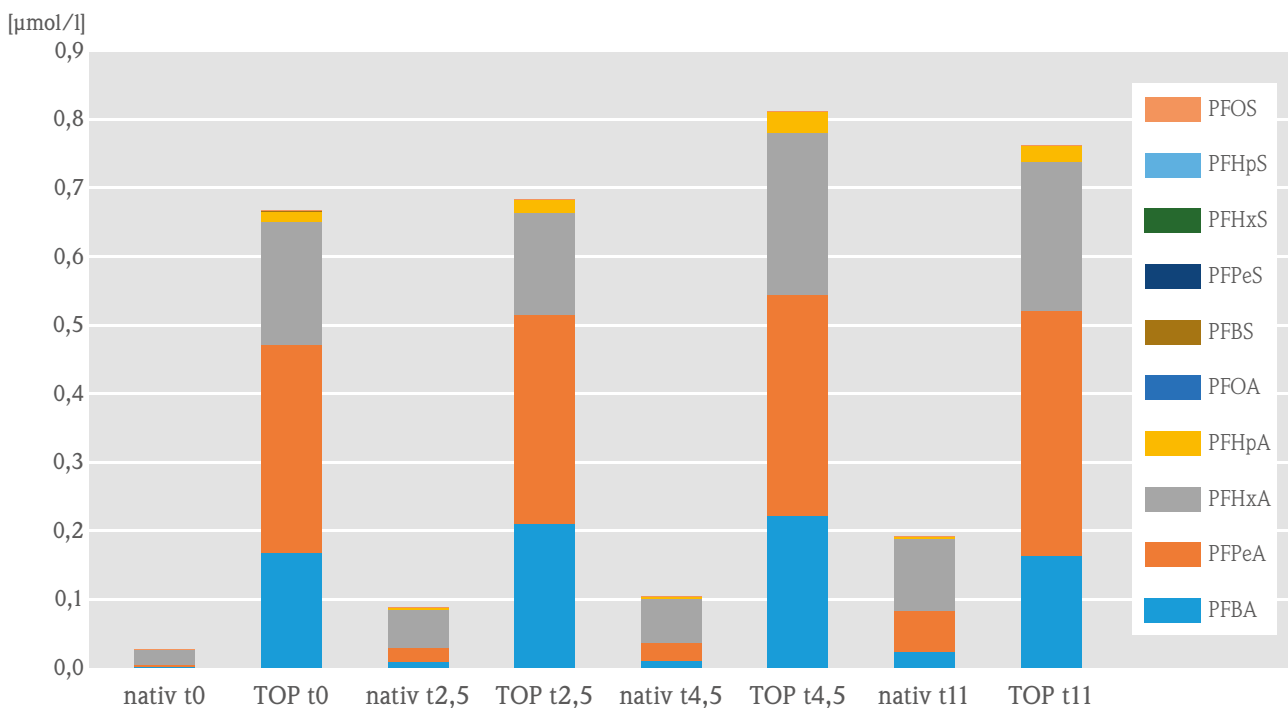


Abb. 4: PFAS-Konzentrationen im Versuchsverlauf (11 Monate) bei nativen Proben sowie bei TOP-Proben

PFAS-Konzentrationen erkennbar war, scheinen biologische Abbauprozesse nur einen geringen Einfluss auf das TOP-Verfahren zu haben.

- Es ist zu erwarten, dass sich die Konzentrationen bei längerer Versuchsdauer (mehrere Jahre) in den nativen Proben und in den TOP-Proben angleichen. Somit ist mit dem TOP-Verfahren ein „Blick in die Zukunft“ möglich.
- Auch mit dem TOP-Verfahren sind nur ca. 0,5 % der eingesetzten PFAS (Fluorcarbonharze) nachweisbar. Dies deutet darauf hin, dass über 99 % der PFAS (Fluorcarbonharze) noch im Boden vorhanden sind, entweder gebunden am ursprünglichen Material (Textil, Papier) oder am Bodenkorn.

Somit sind zwei Szenarien denkbar:

- Nicht-mobile PFAS (hier: Fluorcarbonharze) sind so stabil, dass eine Freisetzung mobiler PFAS in die Umwelt nur extrem langsam erfolgt. Mobilisiert werden vor allem Produktverunreinigungen; dies sind fluorierte Ketten, die nicht an die Hauptkette gebunden sind. Für den Pfad Boden-Grundwasser besteht aufgrund der sehr langsa-

men Freisetzung nur eine geringe Gefährdung. Über andere Wirkungspfade (z. B. Boden-Nutzpflanze-Mensch) können keine Aussagen getroffen werden

- Nicht-mobile PFAS (hier: Fluorcarbonharze) sind zwar stabil, dennoch werden in der Umwelt in absehbarer Zeit relevante Mengen mobiler PFAS freigesetzt. Auch wenn im Boden bzw. Bodeneluat nur geringe PFAS-Konzentrationen gefunden werden, können nicht-mobile PFAS (hier: Fluorcarbonharze) unerkannt vorliegen und eine bedeutende Quelle für eine langanhaltende PFAS-Freisetzung/Mobilisierung darstellen. Das Freisetzungspotenzial wird also stark unterschätzt.

Ob das optimistische Szenario I. oder das pessimistische Szenario II. zutreffend ist, sollte mit weiteren Versuchen geklärt werden. Bis dahin ist es aus Umwelt- und Vorsorgegründen sinnvoll, vom Szenario II. auszugehen. Die ubiquitäre Verbreitung von PFAS in der Umwelt (Blut, Muttermilch, Wildschweinleber etc.) zeigt, dass bereits jetzt zu hohe Konzentrationen mobiler PFAS vorliegen.

Dank

Für die Bereitstellung des Imprägniermittels und für Informationen zum Imprägnierungsvorgang möchte ich mich herzlich bei der Chemischen Fabrik Kreussler & Co. GmbH aus Wiesbaden, insbesondere bei

Herrn Dr. Eigen, bedanken. Die Bereitstellung der imprägnierten Papiere war deutlich schwieriger als zuvor angenommen. Umso mehr habe ich mich über die Unterstützung gefreut.

Literatur

- [1] Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie: PFC – Tausendundeine Verwendungsmöglichkeiten. [https://www.hlnug.de/fileadmin/dokumente/altlasten/PFC/Boeden_Altlasten_Newsletter_2021_PFC_210831_web.pdf]
- [2] Umweltbundesamt: UBA-Texte 137/2020 Sanierungsmanagement für lokale und flächenhafte PFAS-Kontaminationen. [<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/sanierungsmanagement-fuer-lokale-flaechenhafte-pfas>]
- [3] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz: Leitfaden zur PFAS-Bewertung – Empfehlungen für die bundeseinheitliche Bewertung von Boden- und Gewässerunreinigungen sowie für die Entsorgung PFAS-haltigen Bodenmaterials. [<https://www.bmu.de/download/leitfaden-zur-pfas-bewertung>]