

06.22

Lizenziert für Herrn Hans-Ulrich Dahme.
Die Inhalte sind urheberrechtlich geschützt.

31. Jahrgang
Dezember 2022
Seiten 157 – 204

altlasten spektrum

Herausgegeben vom
Ingenieurtechnischen Verband für Altlastenmanagement
und Flächenrecycling e. V. (ITVA)

www.ALTLASTENDigital.de



Organ des ITVA

PFAS – „Forever Chemicals“ als umweltpolitische Herausforderung

Fragen an die Bundesumwelt-
ministerin Steffi Lemke

Bewertungsschwierigkeiten der PFAS-Belastungssituation und deren Auswirkungen auf den Wirkungspfad Boden-Grundwasser

Hans Ulrich Dahme

Unterschätzen standard- mäßige wässrige Elutions- verfahren PFAS-Gehalte in Böden?

Lukas Lesmeister

Einzelfallprüfung bei PFAS

Frank Karg, Ulrike Hintzen,
Lucie Robin-Vigneron,
Stephan Mostersteg

ESV ERICH
SCHMIDT
VERLAG

Bewertungsschwierigkeiten der PFAS-Belastungssituation und deren Auswirkungen auf den Wirkungspfad Boden-Grundwasser

Hans Ulrich Dahme

1. Grundlagen

Erst um das Jahr 1930 setzte die industrielle Entwicklung der organischen Fluorchemie ein. Ein Verfahren zur Gewinnung von organischen Fluorverbindungen wurde 1948 von J.H. Simons entwickelt [1]. Ab 1951 konnten teil- oder perfluorierte Kohlenwasserstoffe ökonomisch durch Elektrolyse im wasserfreien Fluorwasserstoff im industriellen Maßstab hergestellt werden. Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) sind organische Fluorverbindungen, bei denen die Wasserstoffatome des Kohlenstoffgerüsts teilweise bzw. vollständig durch Fluoratome ersetzt sind (vgl. Abb. 1).

Die Namensgebung dieser Stoffgruppe hat sich hierbei in den vergangenen Jahren immer wieder verändert. Sprach man anfangs von perfluorierten Tensiden (PFTs), wurde schnell erkannt, dass die Stoffgruppe auch andere Verbindungen umfasst. So fand eine Umbenennung zu Polyfluorierten Chemikalien (PFCs) statt. Im Zuge der fortschreitenden Internationalisierung der Thematik ist seit einiger Zeit die Bezeichnung „per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen“ (PFAS) gängig. Die bekanntesten Vertreter der PFAS sind die perfluorierten Alkylcarbonsäuren (PFCA) und die perfluorierten Alkylsulfonsäuren (PFSA). Die größte Gruppe der PFAS-Verbindungen sind dem Spektrum der polyfluorierten Alkylverbindungen zu zuordnen. Typische Vertreter dieser Gruppe sind Verbindungen wie Fluortelomersulfonsäure 6:2 FTS, Capstone und polyfluorierte Alkylphosphatester (PAP). Die aktualisierte PFAS-Liste der OECD/UNEP Global PFC Group weist insgesamt 4730 PFAS-Verbindungen aus, kann jedoch als unvollständig angesehen werden [2]. Die Festigkeit einer Bindung wird durch die

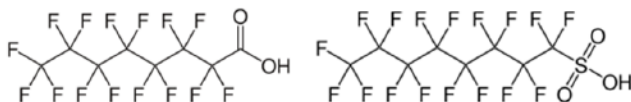


Abb. 1: Perfluorierte Alkylverbindungen (PFOS/PFOA).
Quelle: Eigene Darstellung, Eurofins NDSC Umwelt GmbH

Bindungsenergie beschrieben und entspricht der Energie, welche benötigt wird, um eine Bindung zu spalten. Die Bindungsenergie der Kohlenstoff-Fluor (C-F) beträgt 484 KJ/mol und für die Kohlenstoff-Wasserstoff Bindung (C-H) 412 KJ/mol. Eine kovalente Bindung ist umso stärker, je größer die Elektronegativitätsdifferenz ΔEN der beiden Atome ist (ΔEN C-F = 1,43 und ΔEN C-H= 0,35). Somit ist die Bindungsstärke bei einer Kohlenstoff-Fluor Bindung deutlich größer als bei einer Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung [3]. PFAS-Verbindungen sind wasser-, fett- schmutzabweisend sowie durch ihre starke Kohlenstoff-Fluor-Bindung chemisch und thermisch stabil. PFAS finden aufgrund ihrer herausragenden Eigenschaften in zahlreichen Verbrauchsgegenständen Anwendung: in Feuerlöschschäumen, Galvanik, Textilbeschichtungen und in der Verpackungsindustrie. Durch jahrzehntelange Verwendung und große Anwendungsbreite sind deutschlandweit schädliche Boden- und Grundwasserveränderungen festgestellt worden [4]. Mittlerweile können selbst in industriiefernen Gebieten – auch außerhalb von Schadensfällen – PFAS überall in Spuren in der Umwelt (ubiquitär) nachgewiesen werden. Eine Verbreitung von PFAS durch Luftemissionen kann deshalb nicht ausgeschlossen werden. Langkettige PFAS gelten als persistent und bioakkumulierbar. Nach OECD haben langkettige Perfluorcarbonsäuren (PFCA) mindestens acht und mehr perfluorierte Kohlenstoffatome und Perfluorsulfonsäuren (PFSA) mindestens sechs und mehr perfluorierte Kohlenstoffatome. Diese langket-



Bewertungsschwierigkeiten der PFAS-Belastungssituation

tige PFAS-Verbindungen können im menschlichen Körper an Proteine des Blutes, in Leber und Nieren gebunden werden. Die Bioakkumulation wurde ebenfalls in einer Umweltstudie, bei denen insgesamt 1109 Blutplasmaproben auf zwölf PFAS-Verbindungen bei Kindern im Alter von drei bis siebzehn Jahren untersucht wurden, bestätigt [5]. PFOS und PFOA besitzen im Tierversuch lebertoxische, krebserregende und reproduktionstoxische Eigenschaften. Die europäische Lebensmittelbehörde EFSA (European Food Safety Authority) hat im September 2020 auf Basis von wissenschaftlichen Studien eine Neubewertung der tolerierbaren Aufnahme in Höhe von 4,4 Nanogramm (ng) pro Kilogramm Körpergewicht je Woche veröffentlicht. Im Gegensatz zu früheren Regelungen wurden weitere Verbindungen aufgenommen und die maximal wöchentliche Aufnahme deutlich reduziert. Die neue Bewertung der EFSA von 2020 berücksichtigt in der Bewertung vier PFAS-Verbindungen [6].

- Perfluoroktansäure (PFOA)
- Perfluornonansäure (PFNA)
- Perfluoroktansulfonsäure (PFOS)
- Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)

2. Gesetzliche Regulierungen

Aufgrund ihrer Persistenz wurde für PFOS noch vor Inkrafttreten der EU-REACH Verordnung ein EU-weites Verbot beschlossen [7]. Für bestimmte Bereiche – wie der Einsatz in Galvanikbädern – gab es zeitliche Ausnahmeregelungen. Heute ist der Einsatz von PFOS lediglich bei der Verwendung von PFOS als Mittel zur Sprühnebelunterdrückung für nicht dekoratives Hartverchromen (Chrom VI) in geschlossenen Kreislaufsystemen zulässig. Mit der delegierten Verord-

nung (EU) 2020/784 wurde die POP-Verordnung (2019/1021) durch Hinzufügen von PFOA einschließlich ihrer Salze und Vorläuferverbindungen zu Anhang I ergänzt [9]. Die Beschränkung erfolgt in mehreren Stufen bis zum Jahr 2032, um den Wechsel auf alternative Verbindungen zu ermöglichen. Für PFOA, deren Salze oder Vorläuferverbindungen gelten Grenzwerte von 25 ppb für PFOA und deren Salze sowie 1000 ppb für Vorläuferverbindungen. Weitere PFAS-Verbindungen befinden sich momentan in Diskussion.

In den letzten Jahren wurden PFAS-Verbindungen in vielen europäischen und nationalen Verordnungen reguliert. Als ein primäres Schutzgut wurde Grund-, Oberflächen- und Trinkwasser identifiziert. In folgenden Bereichen sind Regelungen vorhanden.

- Wasserrahmenrichtlinie (WRLL)
 - Grundwasserverordnung (GrwV)
 - Oberflächengewässerverordnung (OGewV)
- Klärschlammverordnung (AbfKlärV)/ Düngemittelverordnung (DüMV)
- Trinkwasserrichtlinie
 - Trinkwasserverordnung (TrinkwV, Referentenentwurf 2022)
- Mantelverordnung (EBV, BBodSchV, DepV, GewAbfV)

2022 wurden vollzugsunterstützend der Bundesleitfaden PFAS-Bewertung [4] und im Nachgang ein NRW-Erlass als Verwaltungsvollzug [9] sowie eine vorläufige Leitlinie vom Bayerischen Landesumweltamt (LFU) veröffentlicht [10]. Alle Regulierungen und vollzugsleitende Dokumente zeichnen sich durch eine geringe Anzahl an zu bewerteten PFAS-Verbindungen aus. Denn nur für eine geringe Anzahl an Verbindungen

Stoffname		GFS µg/l	GOW µg/l	BBodSchV 01.08.2023 µg/l
Perfluorbutansäure	PFBA	10		10
Perfluorpentansäure,	PFPeA		3,0	
Perfluorhexansäure,	PFHxA	6,0		6,0
Perfluorheptansäure,	PFHpA		0,3	
Perfluoroktansäure,	PFOA	0,1		0,1
Perfluornonansäure,	PFNA	0,06		0,06
Perfluordecansäure,	PFDA		0,1	
Perfluorbutansulfonsäure,	PFBS	6,0		6,0
Perfluorhexansulfonsäure,	PFHxS	0,1		0,1
Perfluorheptansulfonsäure,	PFHpS		0,3	
Perfluoroktansulfonsäure	PFOS	0,1		0,1
6:2-Fluortelomersulfonsäure	6:2 FTSA H4PFOS		0,1	
Perfluorooctansulfonamid	PFOSA		0,1	
Weitere PFAS mit R1-(CF2) n-R2, mit n>3			0,1	

Tab. 1: Geringfügigkeitsschwellenwerte GFS/Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW)/Prüfwerte BBodSchV: Quelle: Eigene Darstellung, Eurofins NDSC Umweltanalytik GmbH auf Datenbasis von [4] [11] [12]

liegen ausreichend öko- und humantoxikologische Studien vor. Dem steht der Einsatz von tausenden Verbindungen gegenüber. Im Bereich Abwasser werden PFAS bei Indirekteinleitern bzw. bei kommunalen Kläranlagen nicht erfasst. Bei Einleitgenehmigungen wird jedoch gefordert, dass durch die Einleitung keine schädliche Gewässeränderung an der Einleitungsstelle entsteht. Im Bereich von Einleitungen gibt es unterschiedliche landesspezifische Regelungen. Im Nachfolgenden sind die Anforderungen im Bereich Grundwasserverordnung GrwV und in der neuen Bundes-Bodenschutzverordnung (BBodSchV), die am 01.08.2023 in Kraft treten wird, betrachtet. Die LAWA (Bund/Länder Arbeitsgemeinschaft Wasser) hat 2017 auf Basis von human- und ökotoxikologischen Studien Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS) für einzelne PFAS abgeleitet. Diese wurden um weitere PFAS-Verbindungen auf Basis des GOW-Konzeptes (gesundheitlicher Orientierungswert) des Umweltbundesamtes erweitert [11][12]. Für den Wirkungspfad Boden – Grundwasser werden ab 01.08.2023 für sieben PFAS-Verbindungen Prüfwerte vorgegeben [13].

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass bei der neuen BBodSchV die Geringfügigkeitsschwellenwerte als Prüfwerte gesetzt wurden. Kurzkettige PFAS haben aufgrund des geringeren Potenzials zur Bioakkumulation höhere Geringfügigkeitsschwellenwerte/Prüfwerte als langkettige PFAS-Verbindungen. Bei Überschreitung der Prüfwerte muss von einer schädlichen Grundwasseränderung ausgegangen werden. Die Bewertung erfolgt auf Basis von Eluat-Untersuchungen mit einem Wasser-Feststoffverhältnis von 2:1. Die Eluat-Herstellung erfolgt als Schütteleluat nach DIN 19529 oder als Säuleneluat nach DIN 19528 [14] [15]. Die Betrachtung der PFAS im Bereich der Ersatzbaustoffverordnung (EBV) wird auf eine Einzelfallentscheidung der Behörden nach §21 (3) hinauslaufen.

3. Untersuchungsmöglichkeiten PFAS

Die Stoffklasse der PFAS umfasst, 4730 Einzelsubstanzen. Dies stellt eine traditionelle Einzelstoffanalytik, bei der nach spezifisch definierten Kontaminanten gesucht wird, vor ein nahezu unlösbares Problem. Auf Grund der Vielfalt der möglichen Substanzen sind der Gesetzgeber und die überwachende Analytik darauf reduziert, den tatsächlichen Gegebenheiten nachzulaufen. Am Anfang des Fokus zur Überwachung von PFAS wurde die Analytik als Einzelstoffanalytik der Verbindungen PFOA und PFOS angelegt. Die geregelten Umfänge an Einzelsubstanzen haben sich hieraus in den letzten Jahren zu umfangreichen Parameterlisten entwickelt. Es herrscht allerdings kein vollumfänglicher Konsens über alle deutschen Bundesländer hinweg. Weitere Normen für das TOP-Assay, AOF und EOF befinden sich in der Normungsarbeit.

3.1 Einzelstoffanalytik

Um entsprechende Vorgaben zu überwachen, wurde in Deutschland durch das Deutsche Institut für Normung (DIN) eine Einzelstoffanalytik mittels Flüssigchromatographie mit Massenspektrometrie (LC/MS/MS) für verschiedene Matrices etabliert [16] [17]. Auch im Bereich ISO wurde eine Norm für Wasser mit erweitertem Untersuchungsspektrum entwickelt [18]. Die Einzelstoff Analytik von ausgewählten PFAS mittels LC/MS/MS unter Berücksichtigung matrixspezifischer Probenvorbereitung ist etabliert. Sie kann bei der Überwachung der Vorgaben aus Verordnungen und Gesetzen routinemäßig in vielen Analyselaboren in großen Stückzahlen durchgeführt werden. Durch die Normung sind in unterschiedlichen Laboren vergleichbare Ergebnisse möglich. Die Kompetenz wird durch Teilnahme an Ringversuchen bestätigt. Die in das Verfahren integrierten Substanzen können selektiv und mit recht hoher Nachweisstärke detektiert werden. Neben den möglich niedrigen Bestimmungsgrenzen von 0,01 µg/l bis 0,001 µg/l sind auch Informationen zur Struktur der PFAS-Verbindungen möglich. Strukturinformationen sind bei der Interpretation von Analysendaten hilfreich. Die Einzelstoffuntersuchung ist momentan das einzige Verfahren, das die in den Verordnungen vorgegebenen Prüfwerte erreichen kann. Jedoch ist durch die Einzelstoffanalytik nur ein geringer Anteil an möglichen Verbindungen zugänglich. Dies liegt unter anderen an der mangelnden Verfügbarkeit von rückführbaren Standards und der dazugehörigen internen Standards, die für die Qualität der Ergebnisse notwendig sind. Selbst wenn der LAGA- Vorschlag mit 51 Verbindungen herangezogen wird, entspricht dies gerade mal 1 % der möglichen Verbindungen, die bewertet und mit der Einzelstoff Analytik untersucht werden kann [19].

3.2 Ergänzende Einzelstoffanalytik durch Oxidation (TOP-Assay)

Ein großer Anteil an Vorläuferverbindungen (Precursor) ist durch die reine Einzelstoffanalytik nicht zugänglich. Die Vorläuferverbindungen können nach dem Verfahren von Houtz et. al. mittels alkalischer Oxidation mit Peroxodisulfat bei erhöhten Temperaturen in messbare PFCA transformiert werden [20]. Das Verfahren befindet sich für den Wirkungspfad Boden – Grundwasser momentan im Normungsverfahren und wird voraussichtlich im Jahr 2023 abgeschlossen [21]. Die in der Probe schon in ihrer höchsten Oxidationsform vorliegenden PFCA und PFSA werden durch den Oxidationsprozess nicht verändert. Sind Vorläufersubstanzen in der Probe vorhanden, wird sich der Gehalt an PFCA nach dem Oxidationsschritt erhöhen. Die Zunahme der PFCA durch die Oxidation liefert einen Anhaltspunkt über den Gehalt an möglichen Vorläuferverbindungen. Beim TOP-Assay Verfahren können die Vorteile der Einzelstoffanalytik – wie niedrige Bestimmungsgrenzen und Selektivität – genutzt werden. Es gibt aber polyfluorierte Verbindun-

Bewertungsschwierigkeiten der PFAS-Belastungssituation

gen wie Ether, die nicht vollständig oxidierbar sind. Bei der Bestimmung des TOP-Assays sind zwei Analysengänge mittels LC/MS/MS und eine aufwändige manuelle Probenaufbereitung (Oxidation) notwendig. Dies macht das Verfahren in der Gesteinung kostenintensiv. Durch den zusätzlichen Arbeitsschritt der Oxidation muss von einer erhöhten Messunsicherheit ausgegangen werden.

3.3 Adsorbierbare organische Fluorverbindungen (AOF)

Der AOF ist ein Verfahren zur Bestimmung von Organofluorsubstanzen im Sinne eines Summenparameters, der, in Analogie zum etablierten AOX, einen Gesamtgehalt an adsorbierbaren Organofluorverbindungen liefert. Das Verfahren wurde am Technologiezentrum Wasser (TZW) etabliert und befindet sich derzeit in einem Normungsverfahren [21] [22]. Das Ergebnis wird verfahrensbedingt als Fluoräquivalent angegeben. Es kann somit nicht direkt mit einer ermittelten Summe aus einer Einzelstoffanalytik verglichen werden. Denn dort sind die Gehalte bezogen auf die Einzelsubstanzen und nicht deren Fluoräquivalente angegeben. Eine Vergleichbarkeit kann durch eine Umrechnung der Einzelstoffergebnisse in Fluoräquivalente gewährleistet werden. Die mit dem AOF erreichbaren Bestimmungsgrenzen liegen zwischen 1-3 µg/l, je nach Qualität der zur Adsorption eingesetzten Aktivkohle. Diese Bestimmungsgrenze liegt somit, wie typisch für Summenparameter, signifikant über dem der Einzelstoffbestimmung. Die AOF-Untersuchung kann einen Beitrag zur Gesamtbelastung lie-

fern und für die Identifizierung von Hotspots herangezogen werden. In der Regel wird die Bestimmung in Wasser und wässrigen Eluaten durchgeführt. Als Nachteil müssen die fehlenden Strukturinformationen in Kauf genommen werden. Ebenfalls werden gegebenenfalls Verbindungen außerhalb der PFAS-Spektrums – wie fluorhaltige Medikamente oder fluorhaltige Herbizide – ebenfalls mit dem Verfahren erfasst.

3.4 Extrahierbare organische Fluorverbindungen (EOF)

Ebenfalls in Analogie zur etablierten mikro coulometrischen Titration nach Verbrennung des EOX gibt es auch die Möglichkeit, den extrahierbaren Anteil an fluororganischen Verbindungen aus Feststoffproben EOF zu bestimmen [22] [23]. Beim EOF wird die Probe jedoch mit einem organischen Lösemittel extrahiert. Der resultierende Extrakt wird verbrannt, um anschließend die Analytik des entstehenden Fluorids mittels Ionenchromatographie zu ermöglichen. Der EOF wird in der Regel bei Böden angewendet und kann Informationen zur Gesamtbelastung liefern. Nachteilig sind die hohen Bestimmungsgrenzen von bis zu 10 µg/kg und die fehlenden Strukturinformationen.

3.5 Fazit Untersuchungsmethoden

Alle in der Routine genutzten Untersuchungsmethoden haben ihre Grenzen und Potentiale. Je nach Fragestellung stehen unterschiedliche Methoden zur Verfügung. Um festzustellen, ob eine schädliche Boden- und/oder Grundwasseränderung vorliegt, ist die

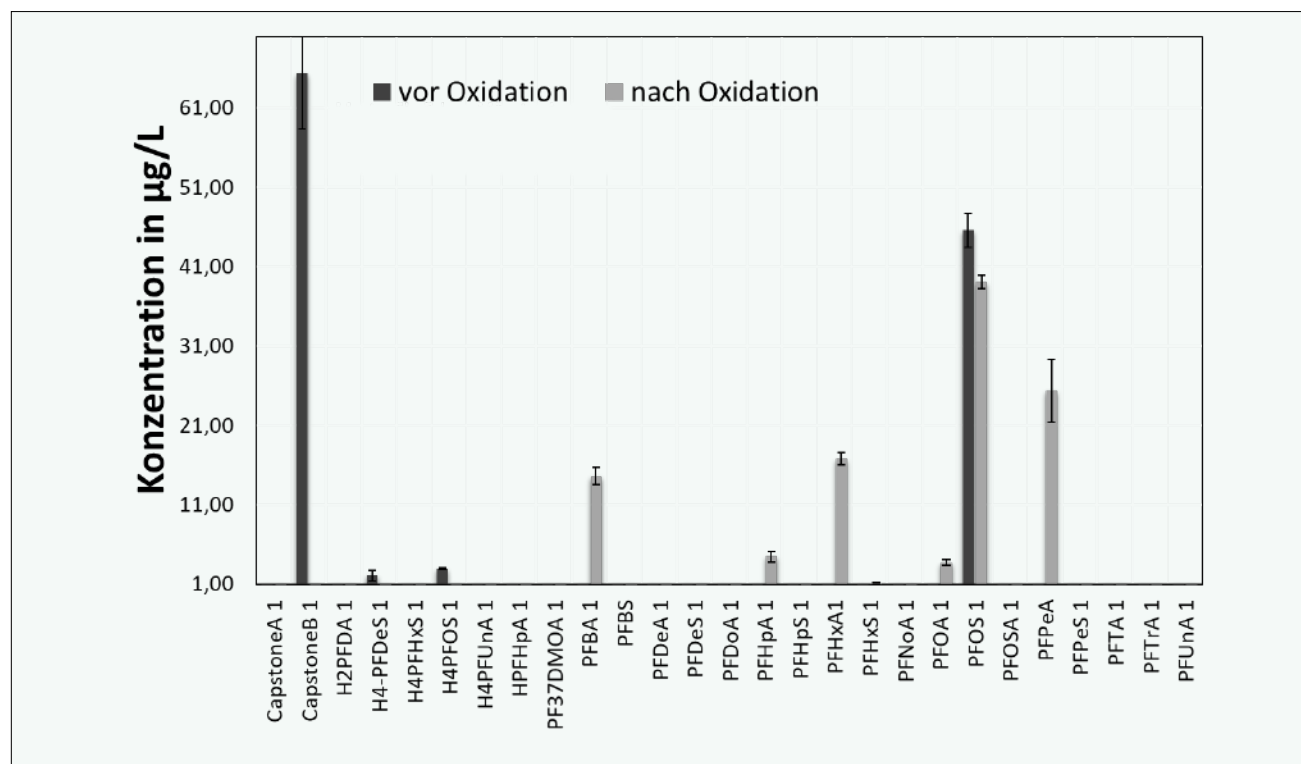


Abb. 2: PFAS-Untersuchungen in 2:1-Eluat vor und nach Oxidation:
Quelle: Eigene Darstellung, Eurofins NDSC Umwelt

Einzelstoffanalytik mit ihren niedrigen Bestimmungsgrenzen ausreichend. Wenn jedoch im Vorfeld die Gesamtbelastung und deren Potenzial zum Austrag ins Grundwasser festgestellt werden soll, sind unterschiedliche Messmethoden sowohl im Eluat als auch im Feststoff zielführend.

4. Untersuchungsbeispiele

In Abbildung 2 sind Ergebnisse von PFAS-Untersuchungen in einen 2:1-Eluat nach DIN 19529 dargestellt. Einerseits sind Untersuchungen im Original Eluat und andererseits nach alkalischer Oxidation mit Peroxodisulfat dargestellt. Neben den typischen perfluorierten Alkylverbindungen wurden Einzelstoffe aus dem Spektrum der polyfluorierten Verbindungen, wie Capstone und H4PFOS, die als typische Ersatzstoffe für PFOS in Löschschäumen verwendet werden, untersucht. Wichtiges Qualitätskriterium für die Vollständigkeit der Oxidation ist, dass diese Verbindungen nach der Oxidation nicht mehr nachweisbar sein sollten. Nach Oxidation ist eine deutliche Zunahme der PFCA festzustellen, deren Zunahme ein Maß für den Anteil von Vorläuferverbindungen ist. Die vollständige Erfassung von PFAS durch die reine Einzelstoffanalytik ist nicht möglich. Das TOP-Assay stellt deshalb eine gute Möglichkeit dar, den Anteil an polyfluorierten Verbindungen zu ermitteln.

Bei einem zweiten Beispiel wurde an einen 2:1-Eluat zusätzlich der AOF-Gehalt bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt. Um die Ergebnisse mit dem AOF vergleichen zu können, wurden die Konzentrationen der PFAS-Verbindungen auf Fluoräquivalente umgerechnet.

Hätte man sich lediglich auf die reine Einzelstoff Analytik verlassen, wäre die Gesamtbelastung mit PFAS deutlich unterschätzt worden. Die Untersuchung mit dem AOF deutet zumindest darauf hin, dass auch das Verfahren des TOP-Assays nicht alle vorhandenen PFAS-Verbindungen erfasst. Wie bereits erwähnt, werden beim AOF nicht nur PFAS-Verbindungen erfasst.

Auf zwei weitere Sachverhalte, deren Ergebnisse bereits veröffentlicht wurden [25], soll noch eingegangen werden. Es gibt polyfluorierte Verbindungen aus dem Bereich fluorierte Alkylphosphate (PAP, di-PAP), die nur eine geringe Wasserlöslichkeit aufweisen und in der Vergangenheit im großen Maßstab in der Verpackungsindustrie verwendet wurden. Die eigenen Untersuchungen im Feststoff mit dem TOP-Assay zeigen eine deutliche Zunahme der PFCA nach Oxidation, sodass von einem mikrobiologischen Abbau dieser Substanzgruppe ausgegangen werden muss. Die Mechanismen der Bindung im Bodenbereich sind komplex. Durch Transformation können jedoch mobilere PFCA gebildet werden. Des Weiteren stellen wir bei den Eluat-Untersuchungen fest, dass gerade die langkettigen PFAS-Verbindungen durch die DIN Eluat-Verfahren nicht vollständig gelöst werden. Hierdurch werden diese langkettigen Verbindungen in der Natur nur über einen langen Zeitraum dem Grundwasser zugeführt. Eine Adsorption von PFAS-Verbindungen an der Bodenmatrix ist ebenfalls möglich und wahrscheinlich.

5. Verwertung und Entsorgung von PFAS-haltigen Böden

Der neue Bundesleitfaden PFAS-Bewertung gibt Hinweise für die Verwertung und Entsorgung von PFAS-haltigen Böden. Für geringfügig belastete Böden wird eine Verwertung auf Basis von 2:1-Eluat Untersuchungen nach den Verwertungsklassen VK1 bis VK3 erfolgen. Als Bewertungsgrundlage werden wiederum 13 Verbindungen herangezogen, deren Basis die GFS- und GOW-Werte sind. Bei höheren Konzentrationen können Böden noch bis zur Verwertungsklasse 3 in technischen Bauwerken eingesetzt werden (vgl. Tab. 3).

Abweichend von der DIN-Norm 19529 sieht der Bundesleitfaden PFAS-Bewertung eine andere Aufarbeitung der Proben vor. Hierbei sind besonders die Trocknung, die Siebung und die Zentrifugation/Filtration der Eluate zu erwähnen. In Tabelle 4 sind die Unterschiede in der Aufarbeitung dargestellt.

Stoffname		Vor Oxidation µg/L F	Nach Oxidation µg/L F	AOF µg/L F
Perfluorbutansäure	PFBA	0,27	49,1	400
Perfluorpentansäure	PFPeA	0,71	136	
Perfluorhexansäure	PFHxA	0,48	37,3	
Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS	0,01	0,01	
Perfluorheptansäure	PFHpA	0,12	9,5	
Perfluorheptansulfonsäure	PFHpS	0,02	0,02	
Perfluoroktansäure	PFOA	0,67	2,68	
Perfluoroktansulfonsäure	PFOS	6,0	6,2	
Perfluornonansäure	PFNA	1,25	1,25	
Perfluordekansäure	PFDA	0,27	0,27	
Summe PFAS		9,81	242	

Tab. 2: PFAS-Untersuchung in 2:1-Eluat vor und nach Oxidation sowie AOF:
Quelle: Eigene Darstellung, Eurofins NDSC Umweltanalytik GmbH

Bewertungsschwierigkeiten der PFAS-Belastungssituation

Stoffname	VK1 Uneingeschränkter offener Einbau	VK2 Eingeschränkter offener Einbau in Gebieten mit erhöhtem PFAS Gehalten	VK3 Eingeschränkter Einbau in technischen Bauwerken mit definierten Sicherungsmaßnahmen
PFBA	≤10,0	≤20,0	≤50,0
PFHxA	≤6,0	≤12,0	≤30,0
PFOA	≤0,1	≤0,2	≤1,0
PFNA	≤0,06	≤0,12	≤0,6
PFBS	≤6,0	≤12,0	≤30,0
PFHxS	≤0,1	≤0,2	≤1,0
PFOS	≤0,1	≤0,2	≤1,0
PFPeA	≤3,0	≤6,0	≤15,0
PFHpA	≤0,3	≤0,6	≤3,0
PFDA	≤0,1	≤0,2	≤1,0
PFHpS	≤0,3	≤0,6	≤3,0
H4PFOS	≤0,1	≤0,2	≤1,0
PFOSA	≤0,1	≤0,2	≤1,0
Weitere PFAS bei Verdacht	≤0,1	≤0,2	≤1,0

Tab. 3: Bundesleitfaden PFAS- Bewertung: Verwertungsklassen:

Quelle: Eigene Darstellung, Eurofins NDSC Umweltanalytik GmbH auf Basis [4]

Die Abweichungen im Bundesleitfaden PFAS-Bewertung bzgl. Trocknung und Filtration werden einerseits damit begründet, dass durch die 40 °C- Trocknung bei geringeren PFAS-Gehalten eine höhere Reproduzierbarkeit vorhanden ist und andererseits durch die Filtration polyfluorierte Alkylverbindungen zurückgehalten werden, was Minderbefunde hervorrufen würde. Werden die Eluat Werte von VK3 überschritten, beschreibt der PFAS-Leitfaden in Kap. 6.5 die Entsorgungsmöglichkeiten und weiteren Anforderungen

auf Deponien [4]. Das Bayerische Landesumweltamt LFU hat in ihren vorläufigen Leitfaden für die PFAS-Bewertung abweichende, geringere Eluat Werte für die Entsorgung definiert [10]. Durch die weiteren Anforderungen einer geeigneten Sickerwasseraufbereitung – gegebenenfalls eine Monoablagerung inkl. einer zügigen Abdeckung sowie Einhaltung der Einleitwerte – ist die Anzahl an möglichen Deponien in Deutschland überschaubar. Dies stellt für die Entsorgung von PFAS-haltigen Böden ein großes Problem dar.

Verfahrensschritt	DIN 19529 W/F = 2:1	Bundesleitfaden W/F = 2:1
Trocknung	Originalprobe	40°C Luft-trocknung
Siebung	Siebung <32 mm und >32 mm Brechen > 32 mm auf Fraktion 16/32 → Fraktion 16/32 anteilig der < 32 mm zufügen	<10 mm
Eluat be-handlung	Zentrifugation/Filtration	Zentrifuga-tion keine Filtra-tion!
Bestim-mung Trü-bung	Ja	Ja

6. Diskussion der Ergebnisse und Fazit

Die Betrachtung nach Bundes-Bodenschutzverordnung (BBodSchV) und Bundesleitfaden für die PFAS-Bewertung basieren ausschließlich auf einer geringen Parameteranzahl und Untersuchungen im 2:1-Eluat. Bei spezifischem Verdacht können mit dem Bundesleitfaden auch weitere Verbindungen in die Bewertung mit einbezogen werden. Zwar hat die LAGA einen Vorschlag für 51 Untersuchungsparameter und Bewertungsmöglichkeiten erarbeitet. Jedoch wären dies bei der großen Anzahl an möglichen PFAS-Verbindungen gerade mal 1% aller Verbindungen. Konzentrieren wir uns bei der Betrachtung lediglich auf die Eluat Werte von 13 Einzel Verbindungen, die über

Tab. 4: Unterschiede in der Aufarbeitung und Erstellung der Eluate zwischen Bundesleitfaden PFAS-Bewertung und DIN-Verfahren:

Quelle: Eigene Darstellung, Eurofins NDSC Umweltanalytik GmbH und [4] [14]

die sensitive und selektive Einzelstoffanalytik zugänglich sind, so kann die Gesamtbelastung erheblich unterschätzt werden. Durch nachträgliche Transformation von polyfluorierten Alkylverbindungen können nachträglich erhebliche Mengen an PFCA im Bereich zwischen C4 und C8 gebildet werden. Sie können das Grundwasser aufgrund ihrer erhöhten Mobilität belasten. Fluorierte Alkylphosphat Verbindungen weisen eine geringe Wasserlöslichkeit auf. Sie können jedoch in der Natur durch mikrobiologische Prozesse in PFCA umgewandelt werden. In diesem Fall würde eine reine Eluat Untersuchung vortäuschen, dass keine PFAS-Belastung vorliegt. Tatsächlich würden durch die Transformation erhebliche Mengen an PFCA gebildet werden. Momentan stehen eine Reihe an unterschiedlichen Methoden für die PFAS-Bestimmung zur Verfügung. Je nach Fragestellung sollten diese genutzt werden, um ein möglichst detailliertes Bild der Belastung zu erhalten. Neben den Eluat- sind auch Feststoff Untersuchungen notwendig. Ursprünglich konzentrierte man sich ausschließlich auf Eluat Untersuchungen, da man hierdurch geringere Belastungen nachweisen konnte. Durch moderne Analysergeräte sind nun Feststoffkonzentrationen von bis zu 0,1 µg/kg möglich. Die vorläufigen Untersuchungsergebnisse vom LANUV NRW, welche bisher nicht veröffentlicht worden sind, zeigen eine Hintergrundbelastung mit PFAS selbst in industriiefernen Regionen, sodass wir heute von einer ubiquitären PFAS-Belastung ausgehen müssen. Eine Verbreitung über Luftemissionen ist wahrscheinlich und hierfür müssten zukünftig sowohl für die Probennahme als auch für die Analytik Verfahren entwickelt werden. Der PFAS-Leitfaden liefert über die Verwertungsklassen VK1 bis VK3 eine Möglichkeit, belastete Böden zu verwerten. Hierfür werden 2:1-Eluat Untersuchungen von zunächst 13 Verbindungen verwendet. Bei spezifischem Verdacht kann das Untersuchungsspektrum ausgeweitet werden, wobei die Einzelstoffe durch die Analytik zugänglich sein müssen. Wenn polyfluorierte Alkylverbindungen vorhanden sind und nicht erkannt werden, besteht die Gefahr, dass Böden in eine Verwertung gehen und nachträglich das Grundwasser durch PFCA oberhalb der zulässigen Grenzwerte belasten. Die Vollzugshilfe des NRW-Erlasses öffnet zumindest die Möglichkeit, Böden, die verwertet werden sollen, zu untersuchen. Es sollte erwähnt werden, dass zwischen Bundesleitfaden PFAS-Bewertung und DIN Verfahren Unterschiede in der Eluat Herstellung vorhanden sind. Der Bundesleitfaden regelt über das Kap. 6.5 ebenfalls die Entsorgung von PFAS-haltigen Böden. Jedoch beziehen sich auch hier die Bewertungsgrundlagen ausschließlich auf Eluat Werte. Der vorläufige Leitfaden aus Bayern sieht geringere Eluat Werte für die Deponien DK1 und DK 2 vor. Aufgrund der weiteren Anforderungen, wie z. B. einer geeigneteren Sickerwasseraufbereitung, ist die Akzeptanz für die Annahme von PFAS-belasteten Material bei den Deponiebetreibern gering. Das spiegelt sich in der

geringen Anzahl an Deponien in Deutschland wider, die belastetes Material in nennenswerten Größenordnungen annehmen. Ob eine Immobilisierung der PFAS-Verbindungen eine Möglichkeit der langfristigen Fixierung ermöglicht, werden die gerade stattfindenden Projekte nachzuweisen haben. Hierdurch könnte die Akzeptanz bei den Deponiebetreibern steigen.

Insgesamt ist festzuhalten, dass die Substanzgruppe der PFAS in vielen Regelwerken zu finden ist. Problematisch bleibt weiterhin, dass nur eine überschaubare Anzahl an PFAS-Verbindungen bewertet werden kann. Aufgrund der hohen Anzahl an Schadensfällen und großen Zahl an Verbindungen ist die Initiative einiger europäischen Länder nachvollziehbar, diese Substanzgruppe zu beschränken.

Literatur

- [1] J.H. Simons et.al. (1949): Production of Fluorocarbons: I. The Generalized Procedure and its Use with Nitrogen Compounds, J. Electrochem. Soc. 95 47
- [2] OECD Environment, Health and Safety Publications Series on Risk Management No. 39 (2018): Toward a new comprehensive global database of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs): ENV/JM/MONO (2018) 7
- [3] Shriver, D.F., Atkins, P.W., Langford, C.H. (1997): Anorganische Chemie- 2. Aufl. Wiley-VCH Weinheim
- [4] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz (2022): Leitfaden zur PFAS-Bewertung: Empfehlungen für die bundeseinheitliche Bewertung von Boden- und Gewässerverunreinigungen sowie für die Entsorgung PFAS-haltigen Bodenmaterials
- [5] A. Duffek, et al. (2020): Per- and polyfluoroalkyl substances in blood plasma – Results of the German Environmental Survey for children and adolescents 2014 – 2017 (GerES V): International Journal of Hygiene and Environmental Health 228
- [6] EFSA (2020) Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food; EFSA Journal 2020; 18(9) 6223
- [7] Richtlinie 2006/122/EG des Europäischen Parlaments und des Rates (2006): Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Perfluorooctansulfonate)
- [8] Verordnung (EU) 2019/1021 des Europäischen Parlaments und des Rates (2019): Über persistente organische Schadstoffe (POP)
- [9] Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (2022): Verwaltungsvollzug für den Bundesleitfaden PFAS Bewertung
- [10] Bayerisches Landesumweltamt LFU (2022): Vorläufige Leitlinien zur Bewertung von PFAS-Verunreinigungen in Wasser und Boden
- [11] LAWa (Bund/Länder Arbeitsgemeinschaft Wasser) (2017): Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerte für das Grundwasser – Per und polyfluorierte Chemikalien
- [12] UBA (2003): Bewertung der Anwesenheit teil- oder nicht bewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht. Bundesgesundheitsblatt. – Gesundheitsforschung – Gesundheitsschutz 46, 249-251
- [13] Deutscher Bundestag 19. Wahlperiode: Drucksache 19/29636 (2021): Verordnung zur Einführung einer Ersatzbaustoffverordnung, zur Neufassung der Bundes-Bodenschutz- und Alt-

Bewertungsschwierigkeiten der PFAS-Belastungssituation

- lastenverordnung und zur Änderung der Deponieverordnung und der Gewerbeabfallverordnung
- [14] DIN 19529:2015, Elution von Feststoffen – Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg
- [15] DIN 19528:2009: Elution von Feststoffen – Perkulationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen
- [16] DIN 38414-14:2011, Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Schlamm, Kompost und Boden – Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) (S 14)
- [17] DIN 38407-42:2011-03, Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Wasser – Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) nach Fest-Flüssig-Extraktion (F 42)
- [18] ISO/TC 147/SC 2, ISO/FDIS 21675 (2019), Water quality – Determination of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in water – Method using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)
- [19] LAGA (2021): PFAS: Vorschlag zur Erweiterung des Untersuchungs- und Bewertungsspektrums sowie Vorschlag geeigneter Analysemethoden
- [20] Houtz, E. F. and Sedlak, D. L. (2012): Oxidative conversion as a means of detecting precursors to perfluoroalkyl acids in urban runoff. *Environmental science & technology*, 46(17), 9342-9349. doi: 10.1021/es302274g
- [21] Entwurf DIN 3608:2022-03: Feststoff – Bestimmung von Perfluoralkansäuren mittels LC-MS/MS nach oxidativem Aufschluss von Bodeneluat (TOP Assay)
- [22] DIN NA Wasserwesen 119 – 01 – 03 – 01 – 12: AK Ionenchromatographische Verfahren
- [23] Söhlmann, R., Striegel, G.; Lange, F.T. (2018): Die Anwendung der Summenparameter EOF und AOF bei der Untersuchung der Tiefenverlagerung von Perfluoralkyl- und Polyfluoralkylverbindungen (PFAS) in belasteten Böden Mittelbadens, *Mitt Umweltchem Ökotox*, 24. Jahrg. 2018/Nr. 4
- [24] Abschlussbericht EOP-Plus Verfahren (2019): Optimierung der EOF Analytik unter Berücksichtigung verschiedener Stoffklassen poly- und perfluorierter Verbindungen, TZW Karlsruhe
- [25] Dahme, H.U.: PFAS: Eine Substanzgruppe, die zunehmend in Rechtsvorschriften zu finden ist und dennoch für die Gesamtbewertung von Schadensfällen schwierig bleibt (2022):92 *Handbuch Altlastensanierung und Flächenmanagement*.

Autorenschaft

Dr.-Ing. Hans Ulrich Dahme
Head of Product Development
Eurofins NDSC Umweltanalytik GmbH
Neuländer Kamp 1a
D-21079 Hamburg
E-Mail: hansulrichdahme@eurofins.de