

# PFAS: Eine Substanzgruppe, die zunehmend in Rechtsvorschriften zu finden ist und dennoch für die Gesamtbewertung von Schadensfällen schwierig bleibt

*Dipl. Chem. Dr.-Ing. Hans Ulrich Dahme, Hamburg*

## Inhaltsübersicht

	<b>Rdnr.</b>	
1	Einleitung	1 – 5
2	Rechtsvorschriften und Arbeitshilfen	6 – 21
2.1	Klärschlammverordnung AbfKlärV/Düngemittelverordnung DüMV	7
2.2	Grundwasserverordnung GrwV	8, 9
2.3	Oberflächenwasserverordnung OGewV	10
2.4	Trinkwasserverordnung TrinkwV	11
2.5	Abwasserverordnung AbwV	12
2.6	Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung BBodSchV	13, 14
2.7	Deponieverordnung DepV	15
2.8	Leitfaden für PFAS-Bewertung	16 – 21
3	Untersuchungsmethoden zur Analyse von PFAS	22 – 27
4	Untersuchungsbeispiele	28 – 42
5	Zusammenfassung und Fazit	43 – 46
6	Literatur	

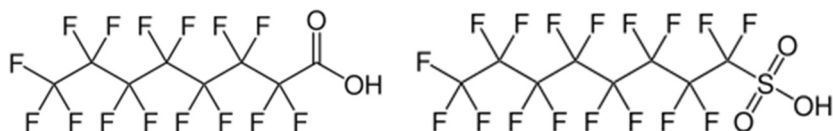
## Schlagwortübersicht nach Rdnr.

adsorbierbarer organisch gebundener Fluor (AOF) 27, 30, 43	Ersatzbaustoffverordnung (EBV) 13, 18 europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) 3, 7, 9, 46
alkoholbeständige filmbildendes Schaummittel (AFFF-AR) 35	extrahierbare organische Fluorverbindungen (EOF) 27, 30, 32, 43
Alkylphosphatester (PAP) 3, 6, 23	Fluortelomersulfonsäuren (FTS) 3, 14, 21, 36
Bund/Länder Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) 8	Geringfügigkeitsschwellenwert (GFS) 8 f., 11, 13 ff., 18 f., 28, 32, 44, 46
Bund/Länder Arbeitsgruppe PFAS (PFC) 16	Gesundheitlicher Orientierungswert (GOW) 8, 11, 14, 18, 21, 44
Capstone A und B 3, 29, 36 ff.	
EU-Chemikalienverordnung (REACH) 4	

Human-Biomonitoring-Werte (HBM) 3	Substances of very high concern (SVHC) 4
Luft-Pfad 5, 43	tolerierbare wöchentliche Aufnahmemenge (TWI) 7, 9, 46
Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (OECD) 3	TOP-Assay (Total Oxidizable Precursor Assay) 16, 25, 27, 30 f., 39
Oxidation 25 ff., 37 ff., 43	Toxikologie 4, 8, 11, 13, 46
perfluorierte Alkylcarbonsäuren (PFCA) 1, 3, 37 f.	Transformation 3, 25, 44 f.
perfluorierte Alkylsulfonsäuren (PFSA) 1, 11	Umweltqualitätsnorm (UQN) 10
Perfluoroktancarbonsäure (PFOA) 1 ff., 6 f., 12, 14, 19, 25, 28, 36, 38, 46	Verwertungsklassen (VK) 17 ff., 25, 28, 32 f., 45
Peroxodisulfat 25 f., 28, 39, 43	wasserfilmbildendes Schaummittel (AFFF) 6, 27, 35
Precursor/Vorläuferverbindungen 3, 25 f., 37	Wasserrahmenrichtlinie 10

## 1 Einleitung

- 1 Unter den per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) werden organische Fluorverbindungen verstanden, bei denen die Wasserstoffatome des Kohlenstoffgerüsts teilweise bzw. vollständig durch Fluor ersetzt sind. PFAS haben aufgrund ihrer stabilen C-F-Bindung eine hohe chemische und thermische Stabilität, was zur Anwendung in vielen Bereichen geführt hat (z. B. Feuerlöschschäume, Galvanik, Textilbeschichtungen und Verpackungsindustrie). Die große Anwendungsbreite lässt sich ebenfalls durch das gleichzeitige Vorliegen von hydrophilen- und hydrophoben Eigenschaften erklären. Die bekanntesten Vertreter der PFAS sind die Perfluorcarbonsäuren (PFCA) und die Perfluorsulfonsäuren (PFSA). Exemplarisch als Vertreter dieser perfluorierten Alkylverbindungen ist die Struktur von Perfluoroktancarbonsäure (PFOA) und Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) in Abbildung 1 dargestellt.



- 2 **Abb. 1:** Strukturformel PFOA (links) und PFOS (rechts). Verändert nach [1]

Die aktualisierte PFAS-Liste der OECD/UNEP Global PFC Group weist insgesamt 4730 PFAS-Verbindungen aus, kann jedoch als unvollständig angesehen werden [2]. Nach OECD (Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung) wird bei den perfluorierten Alkylverbindungen zwischen kurzkettigen und langkettigen Verbindungen unterschieden. Als langkettig gelten Perfluorcarbonsäuren (PFCA) mit mindestens acht Kohlenstoffatomen und Perfluorsulfonsäuren mit mindestens sechs Kohlenstoffatomen. Im Gegensatz zu den kurzkettigen sind die langkettigen Verbindungen bioakkumulierend und persistent [3]. Die Bioakkumulation wurde ebenfalls in einer Umweltstudie, bei der insgesamt 1109 Blutplasmaproben auf 12 PFAS-Verbindungen bei Kindern im Alter von drei bis siebzehn Jahren untersucht wurden, bestätigt [4]. Bei 21,1 % der Teilnehmer wurde der PFOA-Wert des gesundheitlichen Orientierungswertes (HBM-I) überschritten. Bei PFOS lagen 7,1 % der Konzentrationen bei oder über dem HBM-I-Wert. Bei 0,2 % der Teilnehmer lag der PFOS-Wert oberhalb des HBM-II-Wertes. Bei Überschreitung der gesundheitlichen Orientierungswerte können negative gesundheitliche Auswirkungen nicht ausgeschlossen werden. Kurzkettige Verbindungen können wiederum durch Pflanzen aufgenommen und über die Nahrungskette verteilt werden. Die europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit EFSA (European Food Safety Authority) hat im September 2020 auf Basis von wissenschaftlichen Studien eine Neubewertung der wöchentlichen Aufnahme in Höhe von 4,4 Nanogramm (ng) pro Kilogramm Körpergewicht je Woche veröffentlicht. Die Bewertung der EFSA berücksichtigt in der Bewertung vier PFAS-Verbindungen (PFOA, PFOS, PFNA, PFHxS) [5]. Die meisten Verbindungen, die momentan in Produkten Anwendung finden, stammen aus dem Spektrum der polyfluorierten Alkylverbindungen. Die polyfluorierten Alkylverbindungen werden als Vorläuferverbindungen (Precursor) bezeichnet. Verbindungen wie Fluortelomersulfonsäure 6:2 FTS, Capstone und andere Vorläuferverbindungen wie polyfluorierte Alkylphosphatester (PAP) werden hierbei zu den entsprechenden PFCA transformiert. Dabei entstehen in der Regel kürzere Verbindungen. PFOS, seine Salze und verwandte Verbindungen sind als persistenter organischer Schadstoff (POP, persistent organic pollutants) unter der Stockholm-Konvention bereits seit 2009 und PFOA, seine Salze und verwandte Verbindungen seit 2020 in der Verwendung stark eingeschränkt [6, 7].

Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS), ihre Salze und verwandte Verbindungen sowie perfluorierte Carbonsäuren mit Kohlenstoffketten zwischen C9 und C14 werden zur Aufnahme in das Stockholmer Übereinkommen diskutiert. PFHxS, PFOA, PFNA, PFDA und alle Perfluorcarbonsäuren mit einer Kohlenstoffkettenlänge zwischen C11 und C14 sind unter REACH (EU-Chem-

mikalienverordnung) aufgrund ihrer persistenten, bioakkumulierenden und toxischen Eigenschaften als besonders besorgniserregende Stoffe (SVHC, substances of very high concern) eingestuft worden. Ebenso existiert nach REACH eine EU-weite Beschränkung für die Herstellung und Verwendung der langkettigen C9 bis C14 PFAS, welche am 25. Februar 2023 in Kraft treten wird. Ein Verbot von kritischen Einzelsubstanzen ist nicht zielführend, da diese durch andere Stoffgruppen ersetzt werden, die einerseits analytisch nur unzureichend erfasst werden und andererseits ähnliche Probleme hervorrufen. Derzeit prüft Deutschland in Zusammenarbeit mit den Behörden in Dänemark, den Niederlanden, Norwegen und Schweden ein Verbot aller PFAS-Verbindungen nach REACH. Für wichtige Verwendungen soll es Ausnahmeregelungen geben. Die Länderinitiative geht auf einen Beschluss im EU-Umweltrat von Juni 2019 zurück.

- 5 PFAS können über unterschiedliche Eintragspfade in die Umwelt gelangen. Aufgrund von Hintergrundwerten in Böden muss zukünftig der Eintrag über den Luft-Pfad in Böden und Gewässer näher betrachtet werden. Es müssen Methoden für die Luftanalytik im Abgas und Strategien für die Probenahme entwickelt werden. Erste Initiativen wurden 2021 in den USA mit der OTM 45 gestartet [8]. „Grundsätzlich sind PFAS in Spuren überall in Böden nachweisbar“ [9]. Aufgrund der hohen Anzahl an Verdachtsflächen und Limitierung an Entsorgungsmöglichkeiten auf Deponien bzw. der Verhältnismäßigkeit bei großflächigen PFAS-Belastungen in Böden ergibt sich ein Konflikt, der von allen Beteiligten zu lösen ist. Die Immobilisierung von PFAS in Böden könnte eine Möglichkeit darstellen, um PFAS in Böden zu fixieren [10, 11]. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob die PFAS-Verbindungen langfristig gebunden werden können oder ob Sie wieder mobilisiert werden. In den letzten Jahren wurden PFAS auch in vielen Richtlinien und Verordnungen aufgenommen. Weiterhin wurden in Deutschland Arbeitshilfen und Erlasse erarbeitet. Trotzdem besteht die Diskrepanz zwischen der Parameteranzahl, welche in den verschiedenen Verordnungen und Arbeitshilfen aufgeführt ist, und der großen Anzahl an möglichen PFAS-Verbindungen, die in der Umwelt zu finden sind. Rechtsverbindlich kann auf wissenschaftlicher Basis nur auf eine geringe Anzahl an Verbindungen zurückgegriffen werden. Die große Anzahl an per- und polyfluorierten Verbindungen stellt jedoch alle Beteiligten vor große Herausforderungen.

## **2 Rechtsvorschriften und Arbeitshilfen**

- 6 Bereits 2006 kam es in Nordrhein-Westfalen zu Ablagerungen von PFAS-haltigen Abfällen, wodurch landwirtschaftliche Flächen kontaminiert und

die Ruhr mit PFAS-Verbindungen belastet wurde [12]. Infolge des Schadensfalls in Nordrhein-Westfalen konnten weitere PFAS-belastete Flächen in Bayern und Baden-Württemberg identifiziert werden. Die Schadensfälle haben unterschiedliche Hintergründe. Die größte PFAS-belastete Fläche in Bayern wurde durch die Verwendung von PFOA, in einem Industriepark verursacht. In Baden-Württemberg wurden Flächen mit PFAS-haltigem Kompost mit polyfluorierten Alkylphosphatester verunreinigt. Auch durch den Einsatz von AFFF-Löschschäumen (wasserfilmbildendes Schaummittel) bei Brandereignissen und Löschübungen wurden Flächen mit PFAS belastet. PFAS werden vermehrt in den unterschiedlichsten Rechtsvorschriften aufgenommen. Daraus leitet sich eine Untersuchungspflicht ausgewählter PFAS Verbindungen ab [13].

### 2.1 Klärschlammverordnung AbfKlärV/Düngemittelverordnung DüMV

In der Klärschlammverordnung vom September 2017, die im Juni 2020 zuletzt novelliert wurde, sowie der Düngemittelverordnung, welche zuletzt im Oktober 2019 überarbeitet wurde, ist ein Grenzwert für PFOS/PFOA für die bodenbezogene Verwertung festgelegt [14, 15]. Diese legt einen Grenzwert von 100 µg/kg für die Summe aus PFOS und PFOA fest. Ab einem Wert von 50 µg/kg besteht eine Kennzeichnungspflicht. Der bestehende Grenzwert müsste auf Basis der neuen TWI-Werte (tolerierbare wöchentliche Aufnahmemenge) der EFSA bei einer Novellierung abgesenkt werden. Auch die Forderung der Phosphorrückgewinnung bis 2029/2032 aus Klärschlämmen wird zu einer Reduzierung der bodenbezogenen Verwertung führen. Phosphor ist einfacher aus Aschen von Monoverbrennungsanlagen zu gewinnen. Andere Länder, wie die Schweiz und die Niederlande, haben bereits die bodenbezogene Verwertung von Klärschlamm als Düngemittel verboten [16].

### 2.2 Grundwasserverordnung GrwV

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 [17, 18].

Bei Überschreitung der Geringfügigkeitsschwellenwerte liegt eine schädliche Grundwasserveränderung vor. Die GFS sind aber nicht zwangsläufig als Sanierungszielwerte zu verstehen. Es bleibt abzuwarten, ob die Geringfügigkeitsschwellenwerte durch das Absenken der tolerierbaren wöchentlichen Aufnahmemenge TWI der europäische Lebensmittelbehörde EFSA zukünftig angepasst werden. Wenn im Grundwasser mehrere PFAS-Verbin-

dungen anwesend sind, kann auch die Quotientensumme zur Risikobetrachtung herangezogen werden. Hierbei wird die gefundene Konzentration der PFAS-Verbindung durch den GFS dividiert und aufsummiert. Ist die Quotientensumme größer 1, besteht zumindest der Verdacht einer schädlichen Grundwasseränderung.

### **2.3 Oberflächenwasserverordnung OGewV**

- 10 In der Wasserrahmenrichtlinie, die einen guten ökologischen und chemischen Zustand aller Gewässer bis 2027 fordert, wurde lediglich für das PFOS eine Umweltqualitätsnorm UQN festgelegt [19]. In Oberflächengewässern ist für PFOS der UQN von 0,65 ng/L und die höchst zulässige Konzentration von 36 ng/L sowie für Biota von 9,1 µg/kg bezogen auf Fische einzuhalten. Auch landesspezifische Regelungen für die Einleitung in Oberflächengewässer müssen betrachtet werden. Aufbereitetes Wasser, was in Oberflächengewässer in Bayern eingeleitet werden soll, muss einen Wert von 0,2 µg/L PFAS (13 Verbindungen) und 0,02 µg/L für PFOS einhalten.

### **2.4 Trinkwasserverordnung TrinkwV**

- 11 Momentan sind für ausgewählte PFAS-Verbindungen nur gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) und GFS als Orientierung für die Trinkwasserverordnung vorhanden. Ferner wird für nicht bewertete PFAS-Verbindungen ein Wert von 0,1 µg/L je Einzelsubstanz empfohlen. Bei der neuen Trinkwasserrichtlinie von 2020, die noch in nationales Recht umgesetzt werden muss, werden zwei unterschiedliche Verfahren beschrieben. Einerseits eröffnet die Trinkwasser-Richtlinie die Untersuchung von 20 unterschiedlichen PFAS-Verbindungen und andererseits die Bestimmung eines Gesamtgehalts [20]. Letzteres ist allerdings momentan nicht mit den notwendigen Bestimmungsgrenzen verfügbar. Für die 20 Einzelstoffe wird ein Grenzwert von 0,1 µg/L und für das Gesamtverfahren ein Grenzwert von 0,5 µg/L empfohlen. Bei den 20 Einzelverbindungen sind speziell die langkettigen perfluorierten Alkylsulfonsäuren PFSA ergänzt worden. Bei den 20 vorgegebenen Einzelstoffen werden alle Verbindungen gleichbehandelt, was im Widerspruch zu den GFS steht. Kurzkettige Einzelstoffe haben eine deutlich größere Wasserlöslichkeit und werden somit im Körper nicht angereichert. Auch fehlen von vielen der 20 PFAS Einzelstoffe toxikologische Daten, sodass abzuwarten bleibt, wie der deutsche Gesetzgeber mit diesem Sachverhalt umgehen wird.

## 2.5 Abwasserverordnung AbwV

PFAS werden bei Indirekt-Einleitern bzw. bei kommunalen Kläranlagen nicht erfasst. Bei Einleitgenehmigungen wird jedoch gefordert, dass durch die Einleitung keine schädliche Gewässeränderung an der Einleitungsstelle entsteht. Ferner werden Unternehmen, die PFAS-Verbindungen verwenden, aufgefordert, auf ihren Eintrag zu verzichten oder ihn zu minimieren. Es gibt auch landesspezifische Erlasse, wie z. B. in NRW für PFAS-Verbindungen, welche die Einleitung mit Werten regeln. Für die Einleitung von PFOS/PFOA gilt in NRW ein Wert von 0,3 µg/L und für die Summe aller gemessenen PFAS ein Wert von 1,0 µg/L [21]. 12

## 2.6 Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung BBodSchV

Am 16. Juli 2021 wurde im Bundesgesetzblatt die Mantelverordnung veröffentlicht. Sie tritt am 01. August 2023 in Kraft [22]. Neben der neuen Ersatzbaustoffverordnung (EBV) wurde die Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung novelliert. Des Weiteren mussten Änderungen an der Deponieverordnung (DepV) und Gewerbeabfallverordnung (GewAbfV) vorgenommen werden. Im Rahmen der neuen Bundesbodenschutzverordnung (BBodSchV) wurden erstmals im Wirkungspfad „Boden – Grundwasser“ sieben PFAS-Einzelverbindungen, bei denen toxikologisch abgeleitete geringfügigkeit-schwellenwerte zur Verfügung stehen, aufgenommen (siehe Tab. 1). Im Wirkungspfad „Boden – Mensch“ wurden keine PFAS-Einzelstoffe berücksichtigt, da dieser Wirkungspfad als nicht risikorelevant eingestuft wurde [23]. Die Untersuchungen aus der ungesättigten Bodenzone sollen über Elutions- oder Perkolationsverfahren mit einem Wasser/Flüssigkeitsverhältnis (W/F-Verhältnis) von 2:1 durchgeführt werden. Feststoffwerte sollten in die Betrachtung mit einbezogen werden. Bei Überschreitung der Prüfwerte muss über eine Transportprognose ermittelt werden, ob die Konzentration der PFAS-Verbindungen im Übergang der ungesättigten in die gesättigte Bodenzone zu befürchten ist. 13

**Tab. 1:** Geringfügigkeitsschwellenwerte GFS/GOW Grundwasser. Verändert nach [22]

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

## 2.7 Deponieverordnung DepV

- 15 Es gibt in Deutschland nur wenige Deponien, die PFAS-belasteten Boden annehmen, was für die Entsorgung ein großes Problem darstellt. Die Forderung einer Monoablagerung PFAS-belasteter Böden und die hohen Anforderungen einer speziellen Sickerwasseraufbereitung schränken die Anzahl an Deponien stark ein. Nach der EU-Verordnung Nr. 1342/2014 ist eine oberirdische Deponierung von PFOS-belastetem Bodenmaterial bis zu einem Gehalt von 50 mg/kg zulässig [24]. Auch im Bereich der Deponien muss festgestellt werden, dass die landesspezifischen Regeln in den unterschiedlichen Bundesländern teilweise stark abweichend sind. Dies gilt sowohl für die Anzahl der untersuchten Einzelstoffe als auch bei den Anforderungen der Feststoff- und Eluatwerte.



## 2.8 Leitfaden für PFAS-Bewertung

Der Leitfaden, welcher durch die Bund/Länder Arbeitsgruppe PFAS (PFC) erarbeitet wurde, regelt die bundeseinheitliche Bewertung von Boden- und Grundwasserverunreinigungen sowie für die Verwertung PFAS-haltigen Bodenmaterials [23]. Im Leitfaden wurden einerseits die betrachteten Einzelstoffe definiert (siehe Tab. 1) und andererseits dem Vollzug Hilfestellung gegeben, wie mit den weiteren PFAS-Einzelstoffen umgegangen werden kann. Die weiteren Einzelstoffe sollen bei der Bewertung mit einem Wert von 0,1 µg/L berücksichtigt werden. Dieser pragmatische Ansatz ist richtig, da Schadensfälle häufig weitere PFAS-Einzelstoffe beinhalten, die in die Bewertung miteinbezogen werden müssen. Dies setzt bei der Erstellung des Untersuchungskonzeptes voraus, dass man sich intensiv mit industrieabhängigen PFAS-Einzelstoffen auseinandersetzt und neben der Einzelstoffanalytik weitere Untersuchungsmöglichkeiten wie z. B. Summenparameter oder das TOP-Assay mit einbezieht, um das Schadensbild möglichst gut abzubilden. Beim TOP-Assay handelt es sich um ein Verfahren, bei dem der nicht mit konventionellen analytischen Methoden bestimmbare Anteil von PFAS und den Vorgängerverbindungen sichtbar gemacht wird. 16

Da bisher keine Zuordnungswerte für PFAS-Einzelstoffe vorhanden sind, hat man für die Verwertung von PFAS-haltigem Boden drei Verwertungskategorien (VK) definiert: 17

- VK 1 = Uneingeschränkter offener Einbau
- VK 2 = Eingeschränkter offener Einbau in Gebieten mit erhöhten PFAS-Gehalten
- VK 3 = Eingeschränkter Einbau in technischen Bauwerken mit definierten Sicherungsmaßnahmen

Beim Einbau von Bodenmaterial der Verwertungsklassen VK 2 und VK 3 muss der Abstand zum Grundwasser mindestens 1,0 m zzgl. einen Sicherheitsabstand von 0,5 m betragen. Diese Regelungen zum Grundwasserabstand sind ebenfalls in der Ersatzbaustoffverordnung (EBV) zu finden. Auch die Beschränkung des Einbaus z. B. in Wasserschutzgebieten oberhalb der Werte der Verwertungsklasse VK 1 sind ähnlich wie bei Regelungen in der EBV. Bei der Verwertungsklasse VK 1 sind wiederum die abgeleiteten GFS aus 2017 (Tab. 2) bzw. GOW-Werte (Tab. 3) hinterlegt. Die zulässigen Orientierungswerte im W/F 2:1 Eluat fallen bei den Verwertungsklassen VK 2 und VK 3 deutlich höher aus. 18

**Tab. 2:** Einbauklassen nach PFAS-Leitfaden (GFS-basierte Werte) [23].

19	Orientierungswerte im W/F 2:1 Eluat [µg/L]	VK 1	VK 2	VK 3
	Perfluorbutansäure, <b>PFBA</b>	≤ 10,0	≤ 20,0	≤ 50
	Perfluorhexansäure, <b>PFHxA</b>	≤ 6,0	≤ 12,0	≤ 30
	Perfluoroktansäure, <b>PFOA</b>	≤ 0,1	≤ 0,2	≤ 1
	Perfluorononansäure, <b>PFNA</b>	≤ 0,06	≤ 0,12	≤ 0,6
	Perfluorbutansulfonsäure, <b>PFBS</b>	≤ 6,0	≤ 12,0	≤ 30
	Perfluorhexansulfonsäure, <b>PFHxS</b>	≤ 0,1	≤ 0,2	≤ 1
	Perfluoroktansulfonsäure, <b>PFOS</b>	≤ 0,1	≤ 0,2	≤ 1

- 20 Die Verwertungsklassen VK 2 und VK 3 werden dem Vollzug helfen, PFAS-haltigen Boden zu verwerten und die Deponien zu entlasten. Auch der Sachverhalt, dass weitere PFAS-Verbindungen miteinbezogen werden können, stellt eine Hilfestellung für den Vollzug dar.

**Tab. 3:** Einbauklassen nach PFAS-Leitfaden (GOW-basierte Werte) [23].

21	Orientierungswerte im W/F 2:1 Eluat [µg/L]	VK 1	VK 2	VK 3
	Perfluorpentansäure, <b>PFPeA</b>	≤ 3,0	≤ 6,0	≤ 15
	Perfluorheptansäure, <b>PFHpA</b>	≤ 0,3	≤ 0,6	≤ 3
	Perfluordecansäure, <b>PFDA</b>	≤ 0,1	≤ 0,2	≤ 1
	Perfluorheptansulfonsäure, <b>PFHpS</b>	≤ 0,3	≤ 0,6	≤ 3
	6:2 Fluortelomersulfonsäure, <b>6:2 FTSA (H4PFOS)</b>	≤ 0,1	≤ 0,2	≤ 1
	Perfluoroktansulfonamid <b>PFOSA</b>	≤ 0,1	≤ 0,2	≤ 1
	Weitere PFAS	≤ 0,1	≤ 0,2	≤ 1

### 3 Untersuchungsmethoden zur Analyse von PFAS

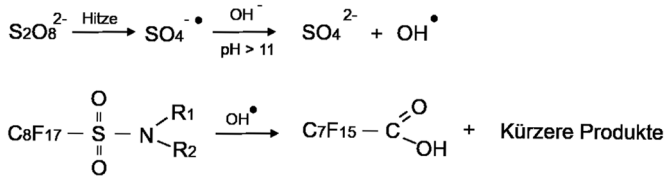
Die Stoffklasse der PFAS umfasst, wie bereits geschildert, knapp 4730 Einzelsubstanzen [2]. Dies stellt eine Einzelstoffanalytik, bei der nach spezifisch definierten Einzelstoffen gesucht wird, vor ein nahezu unlösbares Problem. Zum Zweck der Überwachung der entsprechenden Vorgaben wurde durch das Deutsche Institut für Normung (DIN) und Internationale Organisation für Normung (ISO) eine Einzelstoffanalytik mittels LC-MS/MS für verschiedene Matrices etabliert. Als Normen für die Untersuchungen stehen für Feststoffuntersuchungen die DIN 38414-14:2011 und für wässrige Proben die DIN 38407-42:2011 sowie ISO 21675:2019 zur Verfügung [25, 26, 27]. Die Methoden werden ebenfalls für Eluat-Untersuchungen genutzt. Hierfür werden die gültigen Methoden DIN 19528:2009 und DIN 19529:2015 zur Herstellung der Eluate genutzt [28, 29]. Bisher wurden eher Eluate für die Untersuchungen von Feststoffen verwendet, da die erreichbaren Bestimmungsgrenzen bei den Eluaten besser als bei Feststoffuntersuchungen (1–2 µg/kg) waren. Mit neueren Messgeräten ist heute eine Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/kg erreichbar.

In belasteten Flächen liefern sowohl das Schüttel- als auch das Säuleneluat vergleichbare Ergebnisse. Eine Tendenz bei den kurz- und langkettigen Verbindungen ist bei belasteten Flächen nicht ableitbar [25]. Bei gering belasteten Proben liefert das Säuleneluat höhere Werte als das Schüttel- eluat [30]. Im Leitfaden PFAS-Bewertung wird beschrieben, dass gerade bei geringen Belastungen eine Trocknung bei 40 °C zu einer besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse führt. Ferner wird ein Verzicht der Filtration nach der Zentrifugation empfohlen. Diese Vorgehensweise widerspricht jedoch der DIN 19529:2015. „Grundsätzlich ist die Probe unverändert im Original zu untersuchen. Lufttrocknung (< 40 °C) darf nur bei Bedarf für die Siebung und Probenteilung erfolgen“. Dieser Widerspruch zwischen Empfehlung und DIN-Norm sollte geklärt werden. Die Eluat-Normen befinden sich in Überarbeitung. Die Einzelstoffanalytik kann aber, wie in Abbildung 2 illustriert, nur einen kleinen Teil der möglichen Verbindungen und somit der Gesamtkontamination durch PFAS in Umweltmatrices bestimmen. In der 2019 veröffentlichten ISO 21675:2019 Norm sind 30 Einzelstoffe (z. B. N-EtFOSAA, 8:2 diPAP oder DONA) aufgeführt. Zwar können weitere Einzelstoffe nach erfolgreicher Validierung zugefügt werden. Bei der großen Anzahl an möglichen Einzelstoffen ist es jedoch illusorisch, dass auch nur annähernd alle Schadensfälle durch die Einzelstoffanalytik aufgeklärt werden können.



24 **Abb. 2:** PFAS-Verteilung und deren analytische Zugänglichkeit. Datengrundlage aus [31]

25 Wenn jedoch in PFAS-kontaminiertem Boden Einzelstoffe beinhaltet sind, die durch die Einzelstoffanalytik nicht zugänglich sind, können diese Einzelstoffe auch nicht nach den Verwertungsklassen einbezogen werden. Zwar würden sich polyfluorierte Alkylverbindungen mit der Zeit in messbare Perfluorcarbonsäuren umwandeln, jedoch kann niemand vorhersagen, welche Zeit dafür benötigt wird und welcher Anteil transformiert wurde. Um einen Schadensfall beurteilen zu können, muss nach Recherche eine Vielzahl an unterschiedlichen Methoden einbezogen werden. Das TOP-Assay kann daher helfen, den Anteil an Vorläuferverbindungen zu ermitteln. Denn durch eine Oxidation mit Peroxodisulfat können die Vorläuferverbindungen in messbare perfluorierte Alkylcarbonsäuren umgewandelt werden, die dann wieder über die Einzelstoffanalytik erfasst werden (siehe Abb. 3) [32]. Zunächst wird das Peroxodisulfat durch Hitze in Anwesenheit einer Lauge in Hydroxid-Radikale zersetzt. Bei Anwesenheit von Vorläuferverbindungen werden diese durch das Hydroxid-Radikal angegriffen und in Perfluorcarbonsäuren transformiert. PFOSA wandelt sich dabei ausschließlich in PFOA um. Bei anderen Vorläufersubstanzen entstehen unterschiedliche Perfluorcarbonsäuren. Eigene Untersuchungen konnten zeigen, dass bei der Oxidation maßgeblich Perfluorcarbonsäuren mit Kohlenstoffketten zwischen C4 und C8 entstehen.



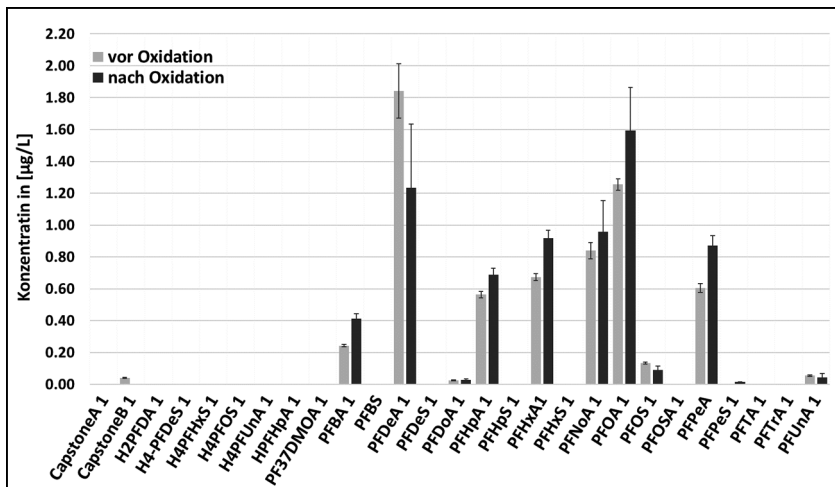
**Abb. 3:** Oxidation von Vorläuferverbindungen durch Peroxodisulfat. Verändert nach [1] 26

Da AFFF-Löschschäume nach 2011 eher auf kürzeren Kohlenstoffketten C6 basieren, sollten die Oxidationsprodukte maßgeblich kürzere Perfluorcarbonsäuren sein. Es können aber auch Reaktionsprodukte kleiner C2 entstehen, die mit der PFAS-Einzelstoffanalytik nicht erfasst werden. Beim TOP-Assay können die Bestimmungsgrenzen der Einzelstoffanalytik verwendet werden. Das Verfahren befindet sich momentan fortgeschritten in der DIN-Normung. Weitere Methoden, wie die Bestimmung von adsorbierbarem organisch gebundenem Fluor (AOF) für wässrige Proben und die Bestimmung von extrahierbaren organischen Fluorverbindungen (EOF) für Feststoffe, können in der Routine genutzt werden, um Schadenfälle besser zu charakterisieren [31, 32, 33]. Nachteilig bei den Summenparametern ist die hohe Bestimmungsgrenze beim AOF von 1 µg/L und beim EOF von 10 µg/kg. Des Weiteren erhält man keine Strukturinformationen, die für die Interpretation von Daten hilfreich wären. Selbstverständlich muss sich auch die Analytik weiterentwickeln, um zukünftig die Gesamtbelastung mit den notwendigen Bestimmungsgrenzen bereitzustellen. Eine deutliche Reduzierung der Bestimmungsgrenzen bei den Summenparametern wäre wünschenswert. Die Weiterentwicklung der NMR-Spektroskopie [36] sowie der Non Target Analyse [37] für die PFAS-Analytik wären hilfreich. Mit den momentan zur Verfügung stehenden Untersuchungsmethoden können viele Schadensfälle schon deutlich besser interpretiert werden, jedoch besteht im gesamten Bereich noch erheblicher Forschungsbedarf. 27

#### 4 Untersuchungsbeispiele

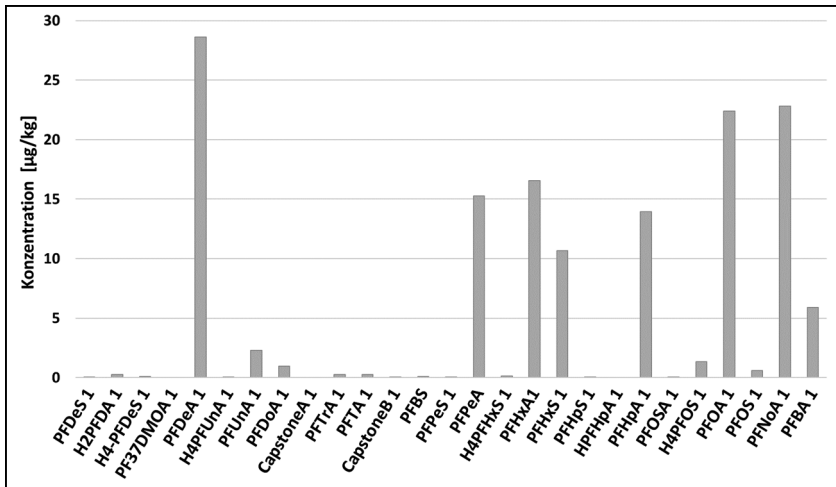
Da die Verwertung bei den Verwertungsklassen VK 1 bis VK 3 auf Basis von Eluaten mit einem W/F-Verhältnis von 2:1 und der Wirkungspfad Boden – Grundwasser ebenfalls auf Parametern im 2:1 Eluat basieren, stellt sich die Frage, ob es Schadensfälle gibt, die durch die Betrachtung von Eluat-Werten nicht erfasst werden. Es wurden von einer landwirtschaftlichen Fläche in Baden 2:1 Eluat-Untersuchungen (DIN 19529:2015) durchgeführt. Aufgrund 28

des PFOA-Wertes wären diese Böden nicht verwertbar, da der PFOA-Wert oberhalb von 1 µg/L liegt und somit die Verwertungsklasse 3 überschreitet. Großflächige Verunreinigungen von landwirtschaftlichen Flächen stellen grundsätzlich ein Problem dar. Denn Pflanzen können PFAS aufnehmen, was letztendlich dazu führen kann, dass die Lebensmittel nicht in Verkehr gebracht werden können [29]. Nach der Oxidation mit Peroxodisulfat war eine geringfügige Zunahme an Perfluorcarbonsäuren zu beobachten (siehe Abb. 4).



29 **Abb. 4:** Konzentrationen im 2:1 Eluat (DIN 19529:2015) vor und nach der Oxidation, basierend auf eigenen Messungen der Eurofins Umwelt West GmbH, Wesseling

30 Die geringe Zunahme an Perfluorcarbonsäuren war nicht zu erwarten, da vorherige Untersuchungen von Summenparametern zeigen konnten, dass eine erhebliche PFAS-Belastung im Boden vorgelegen hat. Der AOF-Wert konnte die Einzelstoffuntersuchungen bestätigen (9 µg/L). Der EOF-Wert hingegen wies auf eine deutlich höhere Belastung hin (263 µg/L). Aufgrund dieser Tatsache wurde eine Feststoff-TOP-Assay (Oxidation) mit einen Methanol Extrakt des Bodens durchgeführt (siehe Abb. 5).

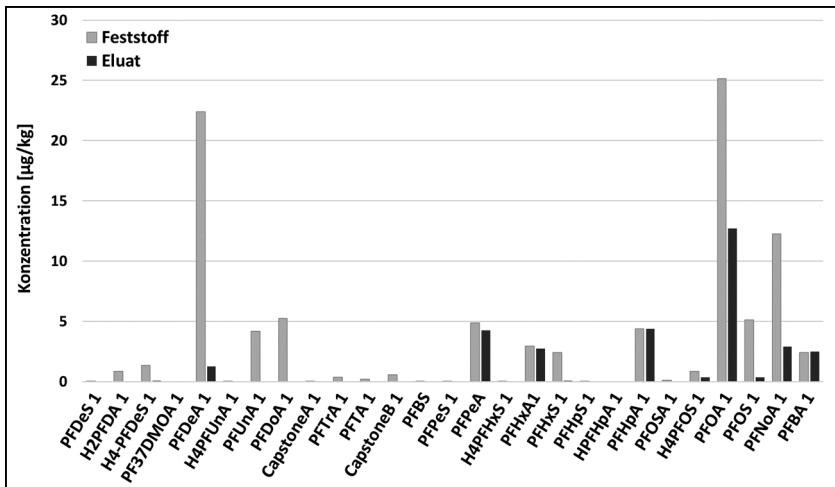


**Abb. 5:** Konzentrationen im TOP-Assay Feststoff, basierend auf eigenen Messungen der Eurofins Umwelt West GmbH, Wesseling 31

Das Ergebnis der Untersuchung bestätigt durch die deutliche Zunahme der Perfluorcarbonsäuren das Ergebnis der EOF-Untersuchung. Der Boden ist mit polyfluorierten Alkylphosphaten verunreinigt. Diese Verbindungsklasse wird durch Wasser nur geringfügig gelöst und täuscht geringe Eluat-Werte selbst nach Oxidation vor. Die Oxidation einer Feststoffprobe konnte zeigen, dass polyfluorierte Alkylphosphate in Perfluorcarbonsäuren umgewandelt werden. Aufgrund der hohen Anzahl an möglichen PFAS-Verbindungen besteht die Gefahr, dass durch Einzelstoffuntersuchungen sowohl im Feststoff als auch im Eluat einerseits das Potenzial der Belastung unterschätzt und andererseits eine nachträgliche Freisetzung von Perfluorcarbonsäuren möglich ist. Werden solche Feststoffe einer Verwertung zugeführt, könnte das Grundwasser durch eine nachträgliche Freisetzung von Perfluorcarbonsäuren belastet werden. Dieses Beispiel zeigt deutlich, wie wichtig es ist, das Gesamtpotenzial einer Belastung durch unterschiedliche Methoden zu verifizieren und abzusichern. Zwar empfiehlt der Leitfaden für die PFAS-Bewertung die Einbeziehung der Feststoffwerte, die Einstufung der Verwertungsklassen basiert jedoch ausschließlich auf Eluat-Werten. Es sollte berücksichtigt werden, dass nur ein Bruchteil der Verbindungen durch die Einzelstoffanalytik zugänglich ist und somit in die Bewertung einbezogen werden kann. 32

Wie Abbildung 6 zeigt, können die Gehalte im Feststoff höher als im Eluat ausfallen. Bei kurzkettigen PFAS-Verbindungen sind die Unterschiede nicht 33

so stark ausgeprägt wie bei langkettigen Verbindungen. Das lässt sich aus den unterschiedlichen Löslichkeiten ableiten. Dies würde bedeuten, dass Eluat-Untersuchungen bei hohen Gehalten nicht alle langkettigen Verbindungen vollständig lösen werden. In der Realität können aber durchaus andere Verhältnisse vorliegen. Auch besteht die Möglichkeit, dass hohe Gehalte anderer polyfluorierter Verbindungen vorliegen, die durch die Einzelstoffanalytik nicht erfasst werden und langfristig Perfluorcarbonsäuren bilden. Diese Sachverhalte können bei der Einstufung in Verwertungsklassen zu einer Unterbewertung führen.



34 **Abb. 6:** Vergleich von Konzentrationen im Feststoff und Eluat (DIN 19529:2015), basierend auf eigenen Messungen der Eurofins Umwelt West GmbH, Wesseling

35 Durch den Einsatz von AFFF- bzw. AFFF-AR-Löschschäumen bei Übungszwecken und Brandereignissen sind Böden und Grundwasser kontaminiert worden. Letztere Schäume bilden einen alkoholbeständigen Film. Bis 2011 konnten Restbestände von Löschschäumen mit PFOS verwendet werden. Nach Verbot vom PFOS wurden andere polyfluorierte Verbindungen in den Löschschäumen eingesetzt. Auch die neuen Löschschäume dürfen noch PFOS in einer Konzentration bis 0,001 M-% beinhalten. Bei AFFF-Löschschäumen bildet sich auf der Oberfläche des Brandherdes ein Wasserfilm, der den Zutritt von Sauerstoff verhindert. Bei AFFF-AR ersetzt ein Polymer die Funktionsweise der Sauerstoffabtrennung. Löschschäume beinhalten eine komplexe Zusammensetzung von per- und polyfluorierten Verbindungen



gen. Alle in Tabelle 4 aufgelisteten Löschschäume wurden nach 2020 analysiert. Die Bandbreite reicht von „fast vollständig fluorfrei“ bis zu einem PFOS-Wert oberhalb von 0,001 M-%, was nach dem Verbot von PFOS nicht zulässig ist. Es sollte jedoch auch beachtet werden, dass selbst bei Einhaltung der 0,001 M-% weiterhin geringe PFOS-Einträge durch neue Löschschäume in die Umwelt stattfinden können. Mittlerweile stehen auch fluorfreie Schaummittel für Brände der Brandklassen A und B (Brände fester Stoffe und Brände flüssiger bzw. flüssig werdender Stoffe) zur Verfügung und die Verwendung von AFFF- und AFFF-AR-Löschschäumen sollte auf Brände in Bereichen mit speziellen Sicherheitsanforderungen, wo ein Einsatz von fluorhaltigen Schaummitteln notwendig ist, begrenzt werden.

**Tab. 4:** PFAS-Zusammensetzung aktuell eingesetzter Löschschäume, basierend auf eigenen Messungen der Eurofins Umwelt West GmbH, Wesseling

PFAS	Löschschaum 1 [µg/L]	Löschschaum 2 [µg/L]	Löschschaum 3 [µg/L]
PFOS	<100	58.000	410
PFOA	<100	2040	750
PFBS	<100	910	<100
PFBA	<100	660	440
PFPeA	<100	470	220
PFHxS	<100	4950	120
PFHxA	<100	3790	3360
PFHpA	<100	1420	240
PFDeS	<100	105	<100
Capstone A	<100	2.900.000	2.300.000
Capstone B	122	4.0000.00	4.000.000
PFDeA	<100	390	540
H4PFOS	<100	122.000	87000
8:2 FTS	<100	22.000	19.500
4:2 FTS	<100	460	490
PFHpS	<100	750	<100
PFPeS	<100	620	<100

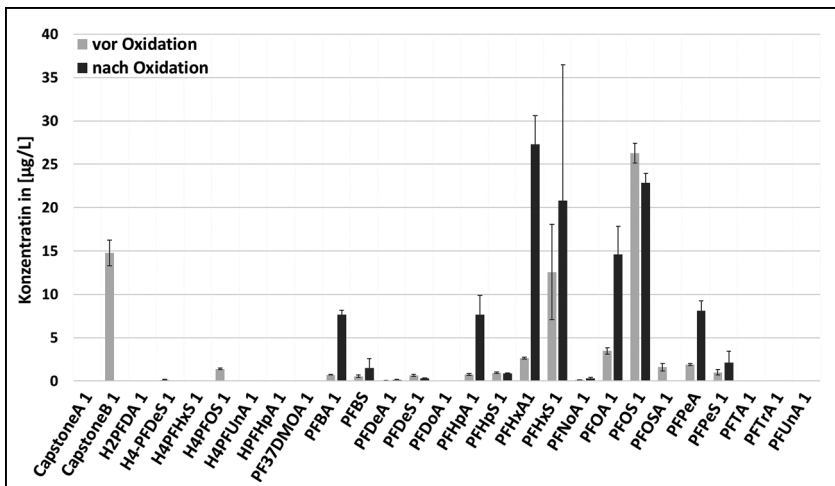
- 37 In Tabelle 5 sind die Analyseergebnisse von zwei kommerziellen Löschschäumen dargestellt. Insgesamt fallen die Konzentrationen sehr unterschiedlich aus. Vor der Oxidation konnten keine Perfluorcarbonsäuren (PFCA) festgestellt werden. Nach der Oxidation konnten die Precursor Capstone B und H4PFOS nicht mehr nachgewiesen werden. Dafür nahm der Anteil an Perfluorcarbonsäuren signifikant zu. Es wurden auch mehr Perfluorcarbonsäuren (PFCA) als vorher gemessene Precursor-Verbindungen gemessen. Somit sind in den Löschschäumen weitere Precursor-Verbindungen vorhanden, die durch die vorherige Einzelstoffanalytik nicht erfasst worden sind.

**Tab. 5:** Analyseergebnisse von Löschschäumen vor und nach Oxidation, basierend auf eigenen Messungen der Eurofins Umwelt West GmbH, Wesseling

PFAS	Löschschaum 1 [µg/L]	Löschschaum 2 [µg/L]
PFBA	470.000	24.000
PFPeA	880.000	45.000
PFHxA	540.000	28.000
PFHpA	210.000	7.600
PFOA	110.000	4.500
PFNA	15.000	–
H4PFOS	25.000	–
Capstone B	1.600.000	71.000
ΣPFCA ohne Oxidation	–	–
ΣPFCA mit Oxidation	2.225.000	109.100

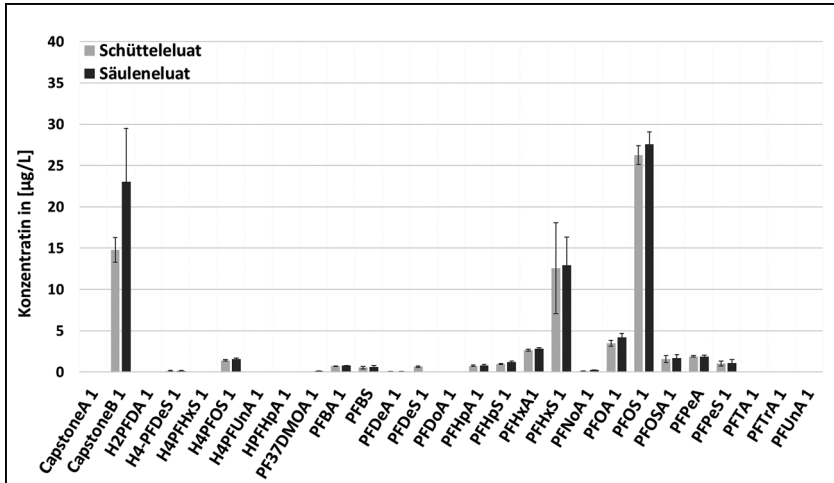
- 39 Da die wirkliche Zusammensetzung der neuen fluorhaltigen Löschschäume durch die Einzelstoffanalytik nur begrenzt zugänglich ist, können weitere Untersuchungsmethoden helfen, um die Gesamtbelastung in Böden und Grundwasser abzuschätzen. In Abbildung 7 sind Untersuchungen an einen Eluat vor und nach der Oxidation mit Peroxodisulfat dargestellt. Der Boden stammte von einem Brandfall, bei dem Löschschaum zum Einsatz kam. Bereits im Original-Eluat konnten polyfluorierte Verbindungen wie Capstone B und H4PFOS festgestellt werden, die aus dem Löschschaum stammen. Durch Oxidation mit Peroxodisulfat werden diese polyfluorierten Verbindungen in Perfluorcarbonsäuren umgewandelt. Die Vollständigkeit der Oxi-

dition kann durch eine vollständige Abnahme von Capstone B und H4PFOS nachgewiesen werden. Die Zunahme an Perfluorcarbonsäuren ist ein Maß für den Anteil an polyfluorierten Verbindungen. Durch die deutliche Zunahme an Perfluorcarbonsäuren kann festgestellt werden, dass weitere polyfluorierte Verbindungen vorhanden sein müssen, die vorher durch die Einzelstoffanalytik nicht zugänglich waren. Das TOP-Assay bietet eine Möglichkeit, den Anteil an polyfluorierten Verbindungen durch messbare Perfluorcarbonsäuren zu bestimmen. Bei höheren Belastungen findet man eine gute Übereinstimmung zwischen Schüttel- und Säulen-Eluat.



**Abb. 7:** Konzentrationen im 2:1 Eluat (DIN 19529:2015) vor und nach Oxidation, basierend auf eigenen Messungen der Eurofins Umwelt West GmbH, Wesseling

40



41 **Abb. 8:** Vergleich von Konzentrationen im Schüttel- und Säuleneluat, basierend auf eigenen Messungen der Eurofins Umwelt West GmbH, Wesseling

42 Die Übereinstimmung der Werte zwischen Schüttel- und Säulen-Eluat muss nicht zwangsweise sein. Bei gering belasteten Böden liefert das Säuleneluat tendenziell höhere Werte [29]. Die Bindung von PFAS-Verbindungen am Boden ist aufgrund der unterschiedlichen Kettenlängen, Polaritäten, TOC-Gehalten und der weiteren geochemischen Zusammensetzung des Bodens komplex.

## 5 Zusammenfassung und Fazit

43 Bisher sind nur wenige PFAS-Verbindungen in Ihrem Einsatz beschränkt bzw. verboten. Selbst bei einem Gehalt von 0,001 M-% können beim Einsatz von fluorhaltigen Löschschäumen geringe Verunreinigungen von Böden und Grundwasser stattfinden. Zwar wurden PFOS durch polyfluorierte Verbindungen ersetzt, aber auch diese Verbindungen können in Perfluorcarbonsäuren umgewandelt werden. Die große Anzahl von Verbindungen stellt alle Beteiligten vor Herausforderungen. Momentan steht eine Reihe unterschiedlicher Messmethoden für die Erkundung zur Verfügung. Jede Methode hat seine Möglichkeiten und Grenzen. Es gibt polyfluorierte Verbindungen auf Etherbasis, die schlecht mit Peroxodisulfat oxidiert werden können. Kritische Substanzen, die durch die Oxidation nicht zugänglich sind, können in der Einzelstoffanalytik etabliert werden. Auch beim AOF werden fluorhaltige Herbizide und Medikamente miterfasst. Die Summen-

parameter AOF und EOF liefern zwar Gesamtwerte, jedoch liegen die momentan verfügbaren Bestimmungsgrenzen zu hoch und es fehlen Hinweise zur Struktur. Trotzdem kann mit den Summenparametern die Gesamtbelastung abgeschätzt werden. Weitere Methoden, wie NMR-Spektroskopie und die Non Target Analyse, müssen weiterentwickelt werden. Ziel aller Bestrebungen muss eine Gesamterfassung aller PFAS-Verbindungen mit den notwendigen Bestimmungsgrenzen sein. Jede Methode kann helfen, um Schadensfälle besser zu verstehen. Die dargestellten Untersuchungsbeispiele deuten an, dass die alleinige Betrachtung von einigen Verbindungen, welche durch die Einzelstoffanalytik zugänglich sind, zur Unterschätzung des tatsächlichen Potenzials führt. Es deutet sich an, dass vermutlich der Luft-Pfad eine Rolle in der Verbreitung von PFAS-Verbindungen spielt. Es müssen Messmethoden für Luftproben und für die Probenahme entwickelt werden. Momentan gehen wir davon aus, dass eine Kombination aus unterschiedlichen Sorbentien benötigt wird, um die große Variabilität an Verbindungen in der Luft zu erfassen.

Für die PFAS-Bewertung hat der Bund einen Leitfaden entwickelt. Für diese Bewertung werden die GFS- und GOW-Werte herangezogen. Weitere PFAS-Verbindungen sollen mit einem Wert von 0,1 µg/L in die Bewertung mit einbezogen werden. Diese Herangehensweise ist gut, jedoch müssen weitere PFAS-Verbindungen auch durch die Einzelstoffanalytik zugänglich sein. Die Anwesenheit weiterer polyfluorierter Verbindungen, die nicht durch Einzelstoffanalytik zugänglich sind, bildet auch in der Realität durch Transformation Perfluorcarbonsäuren. 44

Weiterhin sollen auch Feststoffwerte mit in die Betrachtung einbezogen werden. Hier gilt ebenso wie für die Eluate, dass auch diese Verbindungen identifiziert und quantifiziert werden müssen. Insbesondere die langkettigen Verbindungen, die aufgrund von Bioakkumulation problematisch für den Menschen sind, werden bei hohen Gehalten im Labor nicht vollständig gelöst. In der Realität können diese Verbindungen langfristig ausgewaschen bzw. transformiert werden. Der PFAS-Leitfaden hat ebenfalls die Verwertungsklassen VK 1 bis VK 3 geschaffen, um gering belastete Böden einer Verwertung zukommen zu lassen. Dies wird dem Vollzug helfen, mit gering belasteten Böden umzugehen. Die hoch belasteten Böden werden die Werte der Verwertungsklasse VK 3 überschreiten. Momentan stellt die Beseitigung von kontaminierten Böden aufgrund fehlender Deponien ein großes Problem dar. Auch großflächige Verunreinigungen wie Ackerflächen können wirtschaftlich nicht saniert werden. Die Kosten für eine vollständige Entfernung durch Bodenwäsche bzw. thermische Verfahren sind eher auf kleinere Flächen begrenzt. 45

- 46 Da die EFSA den TWI-Wert für vier PFAS-Verbindungen deutlich abgesenkt hat, stellt sich die Frage, ob die 2017 abgeleiteten Geringfügigkeitsschwellenwerte nicht angepasst werden müssen. Auch müssten die Werte für PFOS/PFOA in der Düngemittelverordnung nach unten korrigiert werden. In den verschiedenen Regulierungen von PFAS werden 2 bis max. 20 PFAS-Verbindungen betrachtet. Diese Zahl ist bei der großen Anzahl an möglichen PFAS-Verbindungen sehr überschaubar. Nach der neuen Trinkwasserrichtlinie, die noch ins nationale Recht umgesetzt werden muss, wurde für die 20 PFAS-Verbindungen ein Grenzwert von 0,1 µg/L festgelegt. Dabei werden die kurz- und langkettigen Verbindungen gleichbehandelt. Bei der Ableitung der Geringfügigkeitsschwellenwerte war ersichtlich, dass kurz-kettige Verbindungen eine höhere Wasserlöslichkeit und dementsprechend eine geringere Toxizität aufweisen. Für die größte Anzahl an per- und polyfluorierten Verbindungen existieren keine toxikologischen Daten. Aus diesem Grund ist die Bewertung der Substanzgruppe schwierig. Dementsprechend ist die Initiative einiger europäischer Länder nachvollziehbar, die gesamte Substanzgruppe zu verbieten und auf wenige essenzielle Ausnahmen zu begrenzen. Die neueren Entwicklungen für die PFAS-Bewertung und die Aufnahme in den verschiedenen Regularien sind wichtige Schritte. Jedoch besteht in allen relevanten Bereichen auch weiterhin ein erheblicher Forschungsbedarf. Diese Aufgabe kann nur interdisziplinär mit gesetzgebenden Behörden, Gutachtern und Laboren erfolgen.

## 6 Literatur

- [1] Länderfinanzierungsprogramm „Wasser, Boden und Abfall“ Boden- und Grundwasserkontaminationen mit PFC bei altlastverdächtigen Flächen und nach Löschmitteleinsätzen Arbeitshilfe zur flächendeckenden Erfassung, standortbezogenen historischen Erkundung und zur Orientierenden Untersuchung (Projektstufe 1). Anlage A – Grundlagen
- [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/MO-NO (2018)7
- [3] Martín J., Hidalgo F., García-Corcoles M. T., Ibáñez-Yuste A. J., Alonso E., Vilchez J. L. and Zafra-Gómez A. (2019): Bioaccumulation of perfluoroalkyl substances in marine echinoderms: Results of laboratory-scale experiments with *Holothuria tubulosa* Gmelin, 1791. *Chemosphere*, 215, 261–271. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.10.037
- [4] Duffek A., Conrad A., Kolossa-Gehring M., Lange R., Rucic E., Schulte C. & Wellmitz, J. (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, 113549. doi: 10.1016/j.ijheh.2020.113549
- [5] EFSA (2020) Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food; *EFSA Journal* 2020; 18(9) 6223
  - [6] Stockholm Convention (2009): Governments unite to step-up reduction on global DDT reliance and add nine new chemicals under international treaty. Press Release 9 May 2009.
  - [7] Stockholm Convention (2020): Governments unite to step-up reduction on global DDT reliance and add nine new chemicals under international treaty. Press Release 4 July 2020.
  - [8] EPA-GOV (2021): OTM-45 – Measurement of Selected Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances from Stationary Sources
  - [9] Fünfter Bodenschutzbericht der Bundesregierung (2021): 19. Legislaturperiode Beschluss des Bundeskabinetts vom 1.9.2021.
  - [10] Kabiri S., Centner M. and McLaughlin M. J. (2021): Durability of sorption of per- and polyfluorinated alkyl substances in soils immobilised using common adsorbents: 1. Effects of perturbations in pH. *Science of The Total Environment*, 766, 144857. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144857
  - [11] Kabiri S. and McLaughlin M. J. (2021): Durability of sorption of per- and polyfluorinated alkyl substances in soils immobilized using common adsorbents: 2. Effects of repeated leaching, temperature extremes, ionic strength and competing ions. *Science of The Total Environment*, 766, 144718. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144718
  - [12] Programm Reine Ruhr (2014): Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen
  - [13] PFC-Problematik in Nord- und Mittelbaden: Statusbericht (2020) Regierungspräsidium Karlsruhe
  - [14] Verordnung über die Verwertung von Klärschlamm, Klärschlammgemisch und Klärschlammkompost (Klärschlammverordnung – Abf-KlärV) (2020); <https://www.gesetze-im-internet.de/>
  - [15] Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln<sup>1</sup> (Düngemittelverordnung – DüMV) (2019); <https://www.gesetze-im-internet.de/>
  - [16] Klärschlammentsorgung in der Bundesrepublik Deutschland (2018): Umweltbundesamt, Fachgebiet III 2.4-Abfalltechnik, Abfalltechniktransfer und III 2.5 Überwachungsverfahren und Abwasserentsorgung

- [17] LAWA (Bund/Länder Arbeitsgemeinschaft Wasser) (2017): Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerte für das Grundwasser – Per und polyfluorierte Chemikalien
- [18] UBA (2003): Bewertung der Anwesenheit teil- oder nicht bewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht. Bundesgesundheitsblatt. – Gesundheitsforschung – Gesundheitsschutz 46, 249–251
- [19] Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates [2000]
- [20] Richtlinie 2020/2184/EU des Europäischen Parlaments und des Rates [2020]
- [21] <https://www.lanuv.nrw.de/umwelt/gefahrstoffe/pfc/bewertungsmaassstabe>
- [22] Verordnung zur Einführung einer Ersatzbaustoffverordnung, zur Neufassung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung und zur Änderung der Deponieverordnung und der Gewerbeabfallverordnung (2021) Drucksache 19/29636
- [23] Leitfaden zur PFAS-Bewertung (2022): Erarbeitet durch die Bund/Länder Arbeitsgruppe PFAS (PFC); Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz
- [24] VERORDNUNG (EU) Nr. 1342/2014 (2014); zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 850/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates über persistente organische Schadstoffe hinsichtlich der Anhänge IV und V; Amtsblatt der europäischen Union L 363/67
- [25] 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)
- [26] 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)
- [27] 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)
- [28] 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
- [29] DIN 19528:2009: Elution von Feststoffen – Perkulationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen



- [30] LUBW Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg (2019), Bestimmung von per- und polyfluorierten Verbindungen (PFAS) in Feststoffen: Vergleich Schüttel- und Säulenelutionsverfahren
- [31] Held T. und Reinhard M. (2016). Analysierte PFAS–die Spitze des Eisbergs. Altlasten Spektrum, 5, 173–186. doi: 10.37307/j.1864–8371.2016.05.03
- [32] 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
- [33] Söhlmann R., Striegel G. und 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
- [34] Abschlussbericht EOP-Plus Verfahren (2019): Optimierung der EOF Analytik unter Berücksichtigung verschiedener Stoffklassen poly- und perfluorierter Verbindungen, TZW Karlsruhe
- [35] Metzger M., Ley P., Sturm M. and Meermann B. (2019): Screening method for extractable organically bound fluorine (EOF) in river water samples by means of high resolution-continuum source-graphite furnace molecular absorption spectrometry (HR-CS GF MAS). Anal. Bioanal. Chem.; 411:4647–4660. doi: 10.1007/s00216–019–01698–1
- [36] Camdzic D., Dickman R. A., and Aga D. S. (2021): Total and class-specific analysis of per-and polyfluoroalkyl substances in environmental samples using nuclear magnetic resonance spectroscopy. Journal of Hazardous Materials Letters, 2, 100023. doi: 10.1016/j.hazl.2021.100023
- [37] Hensema T. J., Berendsen B. J. and van Leeuwen S. P. (2021): Non-targeted identification of per-and polyfluoroalkyl substances at trace level in surface water using fragment ion flagging. Chemosphere, 265, 128599. doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128599