

Wissenswertes zur
PFAS-Analytik
mineralischer Abfälle

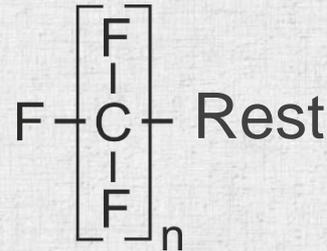
1. Begriffe + Verwendung

PFAS: Definition

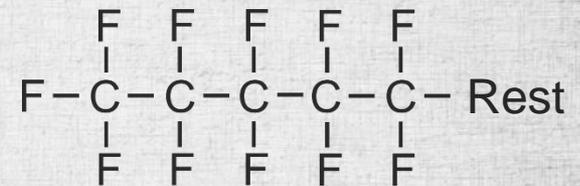
Poly/per

Fluorierte

Alky-**S**ubstanzen



N = 5:



- Kettenförmige Kohlenwasserstoff-Verbindungen (verzweigte + unverzweigte Ketten)
- Wasserstoff-Atome sind teilweise (poly) oder vollständig (per) durch Fluor-Atome ersetzt
- Rest = verschiedene funktionelle Gruppen und/oder weitere C-H-Ketten



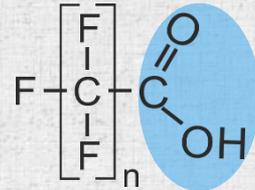
mehrere Tausend Verbindungen gehören zur Gruppe der PFAS

1. Begriffe + Verwendung

PFAS: Verbindungsklassen (Beispiele)

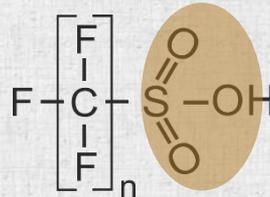
Perfluorierte Carbonsäuren

- Z.B. Perfluorooctansäure (PFOA)



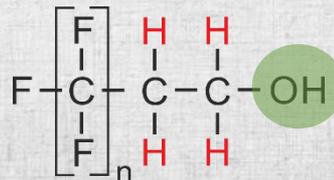
Perfluorierte Sulfonsäuren

- Perfluorooctansulfonsäure (PFOS)



Polyfluorierte Alkylverbindungen (Vorläuferverbindungen)

- können zu den perfluorierten Verbindungen umgewandelt werden
- z.B. Fluortelomer-Alkohole



1. Begriffe + Verwendung

PFAS - Abkürzungen (Beispiele):

PFBA: Perfluorbutansäure

PFPnA Perfluorpentansäure

PFHxA Perfluorhexansäure

PFHpA Perfluorheptansäure

PFOA Perfluoroctansäure

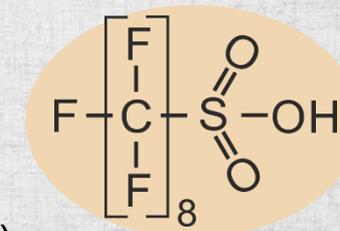
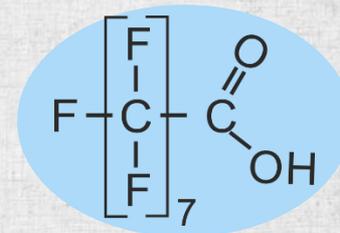
PFNA Perfluornonansäure

PFBS Perfluorbutansulfonsäure

PFHxS Perfluorhexansulfonsäure

PFOS Perfluoroctansulfonsäure

6:2 FTSA 6:2 Fluortelomersulfonsäure (H4PFOS)



2. Eigenschaften + Verwendung

PFAS: Eigenschaften

werden wesentlich durch die Kohlenstoff-Fluor-Bindung bestimmt – stärkste bekannteste Bindung in der organischen Chemie (Fluch und Segen)

- wasser-, fett- und schmutzabweisend
- chemisch und thermisch sehr stabil (vollständige Zerstörung > 1.100 °C)
- gering flüchtig (Ausnahme Fluortelomeralkohole)



interessant für Vielzahl industrieller Anwendungen

2. Eigenschaften + Verwendung

PFAS: Verwendung (Beispiele)

- Papierindustrie (wasser- und fettabweisende Beschichtung)
- Lebensmittelindustrie (z.B. nassfeste Verpackung von Fleisch- und Wurstwaren, Backpapier, Einwegkaffeebecher):
im Jahr 2000 in EU 160 t PFOS-verwandte Substanzen in Papierindustrie
- Textilindustrie (Imprägnierung von Kleidung, Teppichfasern und Polstermöbeln zur Wasser- und Schmutzabwehr, etc.)
- Antihalt-Beschichtung von Haushaltsgeräten (Pfannen, Grills, Waffeleisen)
- Löschmittelzusätze zur besseren Verteilung auf brennenden Oberflächen
- Galvanik (Oberflächenveredlung)

2. Eigenschaften + Verwendung

PFAS: Verwendung

sehr umfangreiche
Anwendungspalette

sehr umfangreiche
Substanzpalette



PFAS gelangen in die Umwelt (Boden, Wasser, Luft)

3. PFAS in der Umwelt

Haupteintragswege:

- beim **Herstellungs- und Verarbeitungsprozesses** der Produkte (z.B. über Abwässer)
- **Nutzung** der PFAS-haltiger Produkte (z.B. beim Waschen von behandelten Textilien, Einsatz von Feuerlöschschäumen)
- Einträge über **atmosphärische Deposition** (PFAS binden an Staubpartikel)
- bei der **Entsorgung** PFAS-haltiger Produkte

WICHTIG:

In die Umwelt gelangen nicht nur die bekannten perfluorierten Säuren, sondern alle fluorierten Verbindungen, die in Industrieprodukten verwendet werden bzw. bei der Herstellung als Nebenprodukte entstehen.

3. PFAS in der Umwelt

PFAS-Abbau:

- durch biotische (z.B. Mikroorganismen) und/oder nicht biotische (chemische Umwandlungen z.B. Oxidation) Prozesse
- Perfluorierte Verbindungen sind sehr stabil und werden kaum abgebaut
- Abbau der polyfluorierten Verbindungen erfolgt über Zwischenstufen zu den perfluorierten Säuren
- Abbau unterschiedlich lange je nach Verbindungsart und Umweltbedingungen (mehrere Monate bis mehrere 100 Jahre)

4. Gefährdungspotential

Hinweise auf gesundheitliche Risiken durch PFAS: ¹⁾

- verminderte Immunantwort auf Impfungen
- erhöhter Cholesterinspiegel
- reduzierte Nierenfunktion
- Beeinflussung der Schilddrüsen- und Sexualhormone
- Verringerung der Fruchtbarkeit bei Frauen
- geringeres Geburtsgewicht bei Säuglingen
- **PFOS** gilt als potentiell kanzerogen
- **PFOA** gilt als kanzerogen

¹⁾ UBA 2020b, WHO IARC 2023

5.1 PFAS-Analytik: Einzelsubstanzen

	DIN 38407-42: 2011-03	DIN 38414-14: 2011-08
Inhalt	Quantitative Bestimmung ausgewählter PFAS in Wasser	Quantitative Bestimmung ausgewählter PFAS in Feststoffen
Analytik	Gerätekombination HPLC-MS HPLC zur Auftrennung der Einzelsubstanzen und Massenspektrometer zur Detektion + Gehaltsbestimmung der getrennten Einzelsubstanzen Eichsubstanzen erforderlich	
Substanzen	10 Verbindungen von perfluorierten Alkyl- und Alkylsulfonsäuren in Norm erfasst, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFBS, PFHxS, PFOS erweiterbar	
Bestimmungsgrenze (je Einzelsubstanz)	0,005 - 0,010 µg/l	10 µg/kg untere Anwendungsgrenze 1-10 µg/kg aktuelle BG

- Norm-Entwurf Niederlande für Feststoff-Untersuchung mit 41 Einzelsubstanzen (BG 0,1 µg/kg) als Grundlage für europäische CEN-Norm
- Bestimmung weiterer PFAS abhängig von Verfügbarkeit entsprechender Standardsubstanzen
- [Separate Norm für Trinkwasser mit 29 Einzelsubstanzen \(DIN EN 17892\)](#)

5.1 PFAS-Analytik: Einzelsubstanzen

Problem:

- DIN-Verfahren zur Bestimmung einzelner PFAS (überwiegend perfluorierte Säuren) bisher nur für 10 Verbindungen (erweiterbar auf über 40)
 - Aber:
Mehrere Tausend poly- und perfluorierte Substanzen gehören zur PFAS-Gruppe
 - In die Umwelt (Boden, Grundwasser, etc.) gelangen nicht nur die perfluorierten Verbindungen sondern auch deren Vorläufersubstanzen (polyfluorierte Substanzen), die dort zu den perfluorierten Säuren (z.B. PFOS, PFOA) abgebaut werden – langsamer Prozess
- ➔
- mit Bestimmung der Einzelsubstanzen wird nicht das gesamte Gefährdungs-Potential der PFAS erfasst
 - Gemessenen Konzentrationen der Einzelsubstanzen sind nur eine Momentaufnahme

5.2 PFAS-Analytik: Summenparameter

AOF

Adsorbierbare **O**rganische **F**luorverbindungen
Wasserproben

EOF

Extrahierbare **O**rganische **F**luorverbindungen
Feststoffproben



Ermittlung Gesamt-Fluor-Gehalt aus vorhandenen organischen Fluorverbindungen
(Summenparameter)

TOP-Assay

Verfahren zur Bestimmung der **T**otal **O**xidizable **P**recursors

Macht Angaben zum PFAS-Potential, indem die Umsetzung aller im
Untersuchungsmedium vorhandener fluororganischer Verbindungen zu
perfluorierten Säuren simuliert wird (kein klassischer Summenparameter)

5.2 PFAS-Analytik: Summenparameter

AOF-Bestimmung

DIN 38409-59 (10-2022)

Wasserproben (auch wässrige Eluate)

Abtrennung der halogenorganischen Verbindungen durch **Adsorption** an Aktivkohle

Spülen der Aktivkohle (Abtrennung störender Halogenid-Ionen): **PFAS auf Aktivkohle**

Verbrennen Aktivkohle im O₂-Strom + Einleiten Verbrennungsgase in Wasser

EOF-Bestimmung

keine DIN-Norm

Feststoffproben

Abtrennung der halogenorganischen Verbindungen durch **Extraktion** mit Methanol

Reinigen + Aufkonzentrieren Methanol-Extrakt: **PFAS im Methanol-Extrakt**

Verbrennen Methanol-Extrakt im O₂-Strom + Einleiten Verbrennungsgase in Wasser

Trennung der Halogene und **Bestimmung des Fluor-Gehalts** mittels **Ionen-Chromatographie**

BG AOF 0,1 µg/l Fluor

BG EOF 10 µg/kg Fluor

5.2 PFAS-Analytik: Summenparameter

TOP-Assay-Bestimmung DIN 3608 (08-2024)

nur für Boden-Eluate

Allgemeiner inhaltlicher Ablauf:

- Teilung der Probe in Teilprobe 1 + Teilprobe 2
- **Teilprobe 1:** Ermittlung **IST-Zustand**
Bestimmung der perfluorierten Säuren ohne Oxidationsmittel
Analytik PFAS-Einzelsubstanzen nach DIN 38407-42 (LC/MS/MS)
- **Teilprobe 2:** Ermittlung **möglicher END-Zustand**
Bestimmung der perfluorierten Säuren nach Behandlung mit Oxidationsmittel
(**Simulation der Umsetzungsprozesse in Natur**)
Analytik PFAS-Einzelsubstanzen nach DIN 38407-42 (LC/MS/MS)

5.3 PFAS-Analytik: Zusammenfassung

AOF / EOF

Aussagen zum Gesamt-Fluor-Gehalt

- AOF: für an Aktivkohle adsorbierbare organische Fluorverbindungen (wässrigen Medien)
- EOF: für in LM (MeOH, ACN) extrahierbare organische Fluorverbindungen (Feststoffe)



Klassischer Summenparameter
Eventuell Hilfsmittel bei Entscheidungen zur Feststellung der Entsorgungswege von mineralischen Abfällen

TOP-Assay

Aussagen zum Potential von perfluorierten Säuren



kein „klassischer“ Summenparameter
Hilfsmittel bei der Bewertung von Altlastengefährdungen

6. PFAS-Prüfwerte in Verordnungen

- Trinkwasserverordnung
- Bundesbodenschutz-Verordnung, Wirkungspfad Boden-Grundwasser
- POP-Verordnung, Anhang IV (Grenzwerte für Abfälle)
- Leitfaden zur PFAS-Bewertung, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz (21.02.2022)

Frage:

Helpen Summenparameter (AOF, EOF) bei der Bewertung

6. PFAS-Prüfwerte in Verordnungen

POP-Verordnung, Anhang IV

PFAS-Einzelsubstanz	Grenzwert [mg/kg]
Perfluoroktansulfonsäure (PFOS)	50
Perfluorooctansäure (PFOA) + Salze	1
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS) + Salze	1

6. PFAS-Prüfwerte in Verordnungen

POP-Verordnung, Anhang IV

PFAS-Einzelsubstanz	Grenzwert [mg/kg]
Perfluoroktansulfonsäure (PFOS)	50
Perfluorooctansäure (PFOA) + Salze	1
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS) + Salze	1

PFAS-Einzelsubstanz	Grenzwert [mg/kg] Fluor
Perfluoroktansulfonsäure (PFOS)	32,3
Perfluorooctansäure (PFOA) + Salze	0,69
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS) + Salze	0,62

BG EOF
0,01 mg/kg Fluor

6. PFAS-Prüfwerte in Verordnungen

Beurteilung der Verwertbarkeit von Böden UBA-Leitfaden zur PFAS-Bewertung [4]

Verwertungskategorie VK 1, VK 2, VK 3 für PFAS-belastete Böden

VK 1: uneingeschränkter offener Einbau

VK 2: eingeschränkter offener Einbau in Gebieten mit erhöhten PFAS-Belastungen

VK 3: eingeschränkter Einbau in technischen Bauwerken mit definierten
Sicherungsmaßnahmen

>VK 3: gefährlicher Abfall (Berlin)

Entscheidend für Zuordnung sind Konzentrationen von ausgewählten Einzelverbindungen im 2:1-Eluat. Grenzwerte orientieren sich an:

- Geringfügigkeitsschwellenwerten (**GFS**), wenn ausreichende Daten zur human-toxikologischen Bewertung vorliegen (Tabelle 1)
- an Gesundheitlichen Orientierungswerten (**GOW**), wenn keine ausreichenden Daten zur humantoxikologischen Bewertung vorliegen (Tabelle 2)

6. PFAS-Prüfwerte in Verordnungen

Beurteilung der Verwertbarkeit von Böden UBA-Leitfaden zur PFAS-Bewertung [4]

Maximal zulässige Konzentrationen im 2:1-Eluat [$\mu\text{g/l}$]

Tabelle 1: PFAS mit **bekanntem GFS-Werten**

PFAS-Einzelsubstanz	Grenzwert VK 1	Grenzwert VK 2	Grenzwert VK 3
Perfluorbutansäure (PFBA)	10	20	50
Perfluorhexansäure (PFHxA)	6	12	30
Perfluoroktansäure (PFOA)	0,1	0,2	1
Perfluorononansäure (PFNA)	0,06	0,12	0,6
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	6	12	30
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	0,1	0,2	1
Perfluoroktansulfonsäure (PFOS)	0,1	0,2	1

GFS-Wert:

Geringfügigkeitsschwellenwert [$\mu\text{g/l}$]
für PFAS, bei denen ausreichende Daten zur
humantoxikologischen Bewertung vorliegen

[4] „Leitfaden zur PFAS-Bewertung“,
Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz,
nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz
(21.02.2022)

6. PFAS-Prüfwerte in Verordnungen

Beurteilung der Verwertbarkeit von Böden UBA-Leitfaden zur PFAS-Bewertung [4]

Maximal zulässige Konzentrationen im 2:1-Eluat [$\mu\text{g/l}$] **Fluor**

Tabelle 1: PFAS mit **bekanntem GFS-Werten**

PFAS-Einzelsubstanz	Grenzwert VK 1	Grenzwert VK 2	Grenzwert VK 3
Perfluorbutansäure (PFBA)	6,21	12,43	31,08
Perfluorhexansäure (PFHxA)	3,99	7,99	19,96
Perfluoroktansäure (PFOA)	0,07	0,14	0,69
Perfluorononansäure (PFNA)	0,04	0,08	0,42
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	3,42	6,84	17,10
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	0,06	0,12	0,62
Perfluoroktansulfonsäure (PFOS)	0,06	0,13	0,65

BG AOF
0,1 $\mu\text{g/l}$ Fluor

GFS-Wert:

Geringfügigkeitsschwellenwert [$\mu\text{g/l}$] für PFAS, bei denen ausreichende Daten zur humantoxikologischen Bewertung vorliegen

[4] „Leitfaden zur PFAS-Bewertung“, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz (21.02.2022)

6. PFAS-Prüfwerte in Verordnungen

Beurteilung der Verwertbarkeit von Böden UBA-Leitfaden zur PFAS-Bewertung [4]

Maximal zulässige Konzentrationen im 2:1-Eluat [$\mu\text{g/l}$]

Tabelle 2: PFAS mit **unbekannten GFS-Werten, dafür GOW-Werte**

PFAS-Einzelsubstanz	Grenzwert VK 1	Grenzwert VK 2	Grenzwert VK 3
Perfluorpentansäure (PFPeA)	3	6	15
Perfluorheptansäure (PFHpA)	0,3	0,6	3
Perfluordekansäure (PFDA)	0,1	0,2	1
Perfluorheptansulfonsäure (PFHpS)	0,3	0,6	3
6:2 Fluortelomersulfonsäure (H4PFOS)	0,1	0,2	1
Perfluorooctansulfonamid (PFOSA)	0,1	0,2	1
weitere PPFAS	0,1	0,2	1

GOW-Wert:

Gesundheitlicher Orientierungswert [$\mu\text{g/l}$] wird zur orientierenden Bewertung herangezogen, wenn für PFAS kein GFS-Wert existiert

[4] „Leitfaden zur PFAS-Bewertung“, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz (21.02.2022)

6. PFAS-Prüfwerte in Verordnungen

Beurteilung der Verwertbarkeit von Böden UBA-Leitfaden zur PFAS-Bewertung [4]

Maximal zulässige Konzentrationen im 2:1-Eluat [$\mu\text{g/l}$] **Fluor**
Tabelle 2: PFAS mit **unbekannten GFS-Werten, dafür GOW-Werte**

PFAS-Einzelsubstanz	Grenzwert VK 1	Grenzwert VK 2	Grenzwert VK 3
Perfluorpentansäure (PFPeA)	1,94	3,89	9,71
Perfluorheptansäure (PFHpA)	0,20	0,41	2,04
Perfluordekansäure (PFDA)	0,07	0,14	0,70
Perfluorheptansulfonsäure (PFHpS)	0,19	0,38	1,90
6:2 Fluortelomersulfonsäure (H4PFOS)	0,06	0,12	0,58
Perfluorooctonsulfonamid (PFOSA)	0,06	0,13	0,65
weitere PPFAS	ca. 0,06	ca. 0,13	ca. 0,65

BG AOF
0,1 $\mu\text{g/l}$ Fluor

GOW-Wert:
Gesundheitlicher Orientierungswert [$\mu\text{g/l}$]
wird zur orientierenden Bewertung herangezogen,
wenn für PFAS kein GFS-Wert existiert

[4] „Leitfaden zur PFAS-Bewertung“, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz (21.02.2022)

6. PFAS-Prüfwerte in Verordnungen

Nutzung von Summenparametern AOF / EOF

- geeignet zur Indikation von Grenzwert-Überschreitungen der POP-Verordnung
- nicht bzw. nur bedingt geeignet für Indikation von Grenzwert-Überschreitungen der Klassen VK 1 und VK 2 nach UBA-Leitfaden zur PFAS-Bewertung im Abfallbereich
- geeignet zur Indikation von Grenzwert-Überschreitungen der Klasse VK 3 nach UBA-Leitfaden zur PFAS-Bewertung im Abfallbereich

7. Hinweise

- PFAS-Analytik bedeutet arbeiten im Ultraspurenbereich
Grenzwerte liegen für einige PFAS 1-2 Größenordnungen tiefer im Vergleich zu Standardparameter bei Analysen nach EBV, VH, BBodSchV
- Hohe Anforderungen an Probenahme zum Vermeiden von Kontaminationen
Probengefäße, Probenahmegeräte, Kleidung
- Hohe Anforderungen an PFAS-Analytik
kontaminationsfreie Gefäße, Geräte, Raumluft
- Wichtig sind Informationen zum historischen Hintergrund des Untersuchungsbereichs:
Wenn mit PFAS in hohen Konzentrationen zu rechnen ist, dann



Information des Prüflabors!
Maßnahmen zum Vermeiden von Kontaminationen im Labor