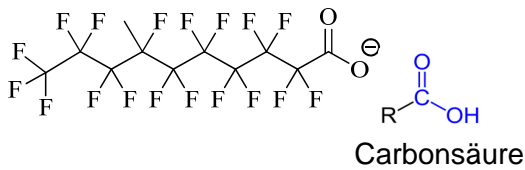
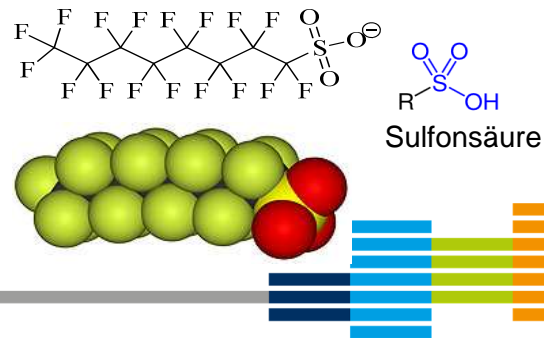


Perfluordecansäure (PFDA)



Perfluorooctansulfonsäure (PFOS)



PFC: Grundlagen zum Verhalten von PFC in Grundwasser und Boden, Analytik und Bewertung

Altlastenseminar LLUR 2611.2018

Dr. Andrea Hädicke, LANUV NRW, FB 32: Bodenschutz, Altlasten, Ökotoxikologie

Mitautoren: Stefan Schroers, MULNV NRW

Dr. Joachim Hähnle, LANUV NRW, FB 62, Auftragsmanagement

27.11.2018

Gliederung

1. Grundlagen fluororganische Verbindungen, speziell PFC
 - Eigenschaften
 - Begrifflichkeiten
2. Einsatz von PFC (Erfassung)
3. Analytik
4. Stoffverteilung
5. Ableitung der GFS und Trinkwasserleitwerte
6. Bewertungsmaßstäbe
 - Trinkwasser
 - Grundwasser
 - Einleitung in Oberflächenwasser
 - Boden inkl. Wirkungspfade
 - Deponierung / Verwertung von Boden
7. Fazit

Fluorchemie

Element **Fluor** und seine Verbindungen

- Ein **Halogen** - 1. Element in der 7. Hauptgruppe des Periodensystems
- Element mit höchster Elektronegativität, **EN=4**
- stärkste chemische Aktivität - stark oxidierend
- immer **negativ** polarisierter Bindungspartner
- in der Natur fast ausschließlich in mineralischen Verbindungen als **F**-Ion vorkommend, z.B. **Fluorit (Flussspat): CaF₂**
- außergewöhnliche Eigenschaften von **fluororganischen** Stoffen

Fluor
9
F
18,998

LANUV 27.11.2018



Fluororganische Verbindungen

Fluororganische Stoffe von Chemikern synthetisiert, z.B.:

- **Teflon®** (=PTFE) mit **Tetrafluorethen** **CF₂=CF₂** als Monomerem
- **Trifluoressigsäure**, vielfältiger Einsatz
https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/analytik/pdf/ECHO_Trifluoracetat.pdf
- **Chlorfluor**kohlenstoffe: „CFK, FCKW“ (**Freon®**, **Frigen®**)
- **per-** und **poly**fluorierte Tenside (**PFC**) in **Feuerlöschschaummitteln, in Galvanikbädern, Papierschlämmen, Outdoor Textilien u.a.**

Fluororganische Stoffe sind „Fremdstoffe“ in ökologischen Systemen

LANUV 27.11.2018



Per- und polyfluorierte Chemikalien

- Per- und Polyfluorierte Chemikalien (PFC) besitzen einzigartige Eigenschaften die zum Beispiel in schmutz-, öl- und wasserabweisenden Beschichtungen von Textilien oder Feuerlöschschäumen eingesetzt werden. Allerdings sind PFC in der Umwelt nicht abbaubar, reichern sich in Lebewesen an und können dadurch Organismen schaden.
- Chemische Eigenschaften:
Polare hydrophile funktionelle Gruppe und hydrophobe Kohlenstoffkette, Wasserstoffatome vollständig oder teilweise durch Fluor-Atome ersetzt.
- PFC haben eine hohe thermische, photolytische und chemische Stabilität.

Synthese per- und polyfluorierter Tenside (PFC)

Zwei wesentliche Verfahren in der industriellen Produktion für die Herstellung von per- und polyfluorierten Tensiden

1. elektrochemische Fluorierung – Austausch von an Kohlenstoff gebundenem Wasserstoff (H) gegen **Fluor** (F) aus Fluorwasserstoff (HF)



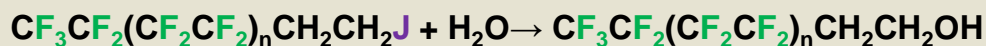
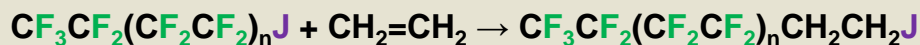
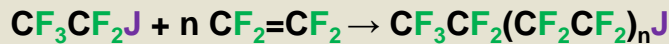
→ Herstellung von **perfluorierten Tensiden** - preiswert, aber wenig selektiv

2. Telomerisierungsreaktionen über:
Tetrafluorethen und Fluorierungsreagenzien



Synthese **poly**fluorierter Tenside (PFC)

2. Telomerisierungsreaktionen über:



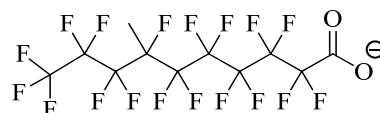
Derivatisierungen → Herstellung von **poly**fluorierten Tensiden

Begriffe „per“ und „poly“ bei den Fluortensiden

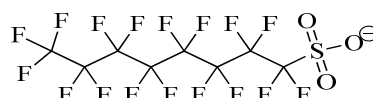
Perfluorierte Tenside: **vollständig** fluoriert, bis auf die **funktionelle Gruppe** – 2 Beispiele mit den bekanntesten PFT:



PFDA



PFOS



Begriffe „per“ und „poly“ bei den Fluortensiden

Polyfluorierte Tenside: großer Molekülteil *vollständig fluoriert*, ein Teil der Kohlenstoffkette und die funktionelle Gruppe ist *fluorfrei*

z.B.: $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$

6:2-Fluortelomersulfonsäure (H4PFOS)

„einfache“ **poly**fluorierte Sulfonsäure

$\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF-CO}_2\text{H}$ (GenX)

CF_3

PFC = Per- und Polyfluorierte Chemikalien

PFAS = **per**- und **poly**fluorierte Alkylsubstanzen

Erfassung: Potentielle PFC-Quellen von Boden- und Grundwasserkontaminationen mit PFC

- Altstandorte / Betriebsstandorte: Galvanikbäder, Ledergerbereien, Textilverarbeitung, Papierherstellung
- Betriebe
 - Herstellung von PFC
 - Herstellung von A3F-Löschmitteln
 - betriebliche Anwendung
 - Fest installierte Feuerlöscheinrichtungen, Löschübungsbecken
- Standorte der Feuerwehren
 - Lagerung und Handling der Löschmittel, Löschübungen
 - Funktionstest, Reinigung der techn. Aggregate und Schläuche
- Altablagerungen
- Unsachgemäße Materialaufbringung (Bio-Abfälle, verunreinigter Kompost, Papierschlämme, Klärschlämme, Bodenverbesserer mit PFC-verunreinigten Schlämmen)
- Schadensfälle: Löschereignisse

Erfassungshilfen

http://www.laenderfinanzierungsprogramm.de/cms/WaBoAb_prod/WaBoAb/Vorhaben/LABO/B_4.14/index.jsp

**Projekt
B 4.14**

Länderfinanzierungsprogramm „Wasser, Boden und Abfall“

Sie sind hier: [Startseite](#) / [altlastverdächtigen](#)

Boden- und Grundwasserkontaminationen mit PFC bei altlastverdächtigen Flächen und nach Löschmitteleinsätzen
Projekt-Nr.: B 4.14

Projektbearbeiter:
Ansprechpartner:
Projektbetreuer:

PFC Handbuch
[Download](#) (2,8 M)

Anhang A Grundrisse
[Download](#) (2,6 M)

Anhang B Länder...
[Download](#) (265 K)

Anhang C Physikalische...
[Download](#) (66 KB)

Anhang D Branchen...
[Download](#) (35 KB)

Boden- und Grundwasserkontaminationen mit PFC bei altlastverdächtigen Flächen und nach Löschmitteleinsätzen

Arbeitshilfe zur flächendeckenden Erfassung, standortbezogenen historischen Erkundung und zur Orientierenden Untersuchung (Projektstufe 1)

(Projekt-Nr. B 4.14)

Erfassungshilfen

Länderfinanzierungsprogramm „Wasser, Boden und Abfall“

Projekt-Nr. 4.15

http://www.laenderfinanzierungsprogramm.de/cms/WaBoAb_prod/WaBoAb/Vorhaben/LABO/B_4.15/index.jsp

Länderfinanzierungsprogramm
"Wasser, Boden und Abfall"

Sie sind hier: [Startseite](#) / [abgeschlossene Vorhaben](#) / [LABO](#) / [Boden- und Grundwasserkontaminationen mit PFC bei altlastverdächtigen Flächen und nach Löschmitteleinsätzen](#)

Boden- und Grundwasserkontaminationen mit PFC bei altlastverdächtigen Flächen und nach Löschmitteleinsätzen, Projektstufe 2
Projekt-Nr.: B 4.15

Projektbearbeiter: Berghof Analytik + Umweltengineering GmbH
Ob dem Himmelreich 9
72074 Tübingen

Ansprechpartner: Herr Frank Walter
Tel.: 07071 987854
Fax: 07071 987888
e-mail: frank.walter@berghof.com
Internet: www.berghof-umweltengineering.com

Projektbetreuer: Herr Stefan Schroers
Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen
Referat - IV - 4 Bodenschutz und Altlasten, Deponien
Schwannstraße 3
40476 Düsseldorf

Tel.: 0211/4566-307
e-mail: stefan.schroers@mln.nrw.de
Internet: www.umwelt.nrw.de

Abschlussbericht
[Download](#) (386 KB)

[zurück zur aktuellen Vorhabenkategorie](#)

[diese Seite drucken](#)

Boden- und Grundwasserkontaminationen mit PFC bei altlastverdächtigen Flächen und nach Löschmitteleinsätzen

Durchführung und Ergebnisse zu exemplarischen flächendeckenden und systematischen Erfassungen und standortbezogenen Erhebungen (Projektstufe 2)

Projekt-Nr. B 4.15

PFC-Parameterumfang bei der Analytik von Feuerlöschschäumen

Substanzname	Kurzbezeichnung	Summenformel	Rel. mol. Masse	CAS-Nr.	Fluor-Anteil
Perfluorbutansäure	PFBA	C ₃ F ₇ CO ₂ H	214,0	375-22-4	0,621
Perfluorpentansäure	PFPeA	C ₄ F ₉ CO ₂ H	264,0	2706-90-3	0,648
Perfluorbutansulfonsäure	PFBS	C ₄ F ₉ SO ₃ H	300,1	375-73-5	0,570
4:2FTS	H4PFHxS	C ₄ F ₉ C ₂ H ₄ SO ₃ H	328,2	757124-72-4	0,521
Perfluorhexansäure	PFHxA	C ₅ F ₁₁ CO ₂ H	314,1	307-24-4	0,666
Perfluorheptansäure	PFHpA	C ₆ F ₁₃ CO ₂ H	364,1	375-85-9	0,679
Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS	C ₆ F ₁₃ SO ₃ H	400,1	355-46-4	0,617
6:2FTS	H4PFOS	C ₆ F ₁₃ C ₂ H ₄ SO ₃ H	428,2	27619-97-2	0,577
Perfluoroktansäure	PFOA	C ₇ F ₁₅ CO ₂ H	414,1	335-67-1	0,688
Perfluorheptansulfonsäure	PFHpS	C ₇ F ₁₅ SO ₃ H	450,1	357-92-8	0,633
Perfluornonansäure	PFNA	C ₈ F ₁₇ CO ₂ H	464,1	375-95-1	0,696
Perfluoroktansulfonsäure	PFOS	C ₈ F ₁₇ SO ₃ H	500,1	1763-23-1	0,646
8:2FTS	H4PFDS	C ₈ F ₁₇ C ₂ H ₄ SO ₃ H	528,2	39108-34-4	0,612
Perfluordekansäure	PFDA	C ₉ F ₁₉ CO ₂ H	514,1	335-76-2	0,702
Perfluordekansulfonsäure	PFDS	C ₁₀ F ₂₁ SO ₃ H	600,1	335-77-3	0,665
Perfluorundekansäure	PFUnA	C ₁₀ F ₂₁ CO ₂ H	564,1	2058-94-8	0,707
Perfluordodekansäure	PFDoA	C ₁₁ F ₂₃ CO ₂ H	614,1	307-55-1	0,712
Capstone Produkt A	6:2FtSaB	C ₁₃ F ₁₃ H ₁₇ N ₂ O ₃ S	528,3	80475-32-7	0,468
Capstone Produkt B	6:2FtSaB	C ₁₅ F ₁₃ H ₁₉ N ₂ O ₄ S	570,4	34455-29-3	0,433

Aktuell 17 + 2 PFC, Fluoranteil bei den einzelnen PFC zwischen 43 und 71%
 Untere Anwendungsgrenzen: 10 µg/kg Boden, 10 ng/l Wasser

LANUV 27.11.2018

13

Unbekannte polyfluorierte Tenside

Unbekannte polyfluorierte Tenside in Feuerlöschschaummitteln!?

Vollständige Erfassung der PFC - ein Problem für die Analytik!

- Polyfluorierte Tenside von A3F-Schaummittelherstellern
- → **keine** chemischen Bezeichnungen, **keine** Standards...
- Mühsame, oft erfolglose Suche nach den Fluortensid-Komponenten!

Neue Wege in der Analytik...

LANUV 27.11.2018

14

Derzeitige Analytik-Situation

Analytik mittels HPLC-MS-MS

Grundlage DIN 38407-14 (Sediment, Klärschlamm) bzw. DIN 38407-42 (Wasser) mit 10 Einzelverbindungen

Bereits von vielen Untersuchungsstellen erweiterter Untersuchungsumfang von über 20 Einzelverbindungen

Häufig jedoch keine Referenzmaterialien / Standards zu unbekanntem oder neuen, angewandten **PFC** vorhanden, deshalb

Precursor-Oxidation

AOF-Bestimmung

Eine Möglichkeit die **PFC** vollständig zu erfassen!?
Analytische Entwicklungsarbeit...

Grenzwerte für **PFC** nach Precursor-Oxidation und **AOF**!?

LANUV 27.11.2018



Unbekannte polyfluorierte Tenside – was gibt es für analytische Möglichkeiten?

1. Precursor-Oxidation (TOP-Verfahren= „Total Oxidizable Precursor“)

Oxidation von „Vorläuferverbindungen“ in z.B. Löschwasserproben im Labor

- Oxidation mit heißer, alkalischer Kaliumperoxodisulfat-Lösung ($K_2S_2O_8$) über Hydroxylradikale $\cdot OH$
- Überführung in „bekannte **PFC**“
- Analytik mit üblichem PFC-Analysenumfang mittels LC/MS/MS **vor** und **nach** der Oxidation

LANUV 27.11.2018



Unbekannte polyfluorierte Tenside – was gibt es für analytische Möglichkeiten?

2. AOF

Bestimmung des adsorbierbaren organisch gebundenen Fluors = AOF
mittels CIC = combustion ion chromatography

Prinzip: Adsorption von fluororganischen Verbindungen an Aktivkohle,
Waschen und Verbrennen der Aktivkohle, Bestimmung von F⁻ mittels IC

Erfassung von **fluororganischen Stoffen** - nicht nur Fluortenside!

Schlechte Adsorbierbarkeit von polaren Stoffen wie z.B.:

Trifluoressigsäure (CF₃CO₂H)

AOF-Bestimmungsgrenze: 1-3 µg/l

Ermittlung des Fluortensid-Potentials

z.B. für AFFF-Feuerlöschschaummittel:

Vor Precursor-Oxidation „relativ geringe Gehalte“ an PFC mittels
LC/MS/MS ermittelt → abhängig vom PFC-Untersuchungsumfang.

Nach Precursor-Oxidation wesentlich höhere Gehalte an PFC.

Unbekannte polyfluorierte Tenside durch Oxidation in bekannte per-
und polyfluorierte Tenside überführt → →

→ → PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA sowie teils H4PFOS (6:2-FTS)

Methode der Precursor-Oxidation im LANUV eingeführt.

Ermittlung des Fluortensid-Potentials

z.B. für AFFF-Feuerlöschschaummittel:

AOF-Werte $\geq \Sigma F_{\text{berechnet}}$ aus **PFC** nach Precursor-Oxidation

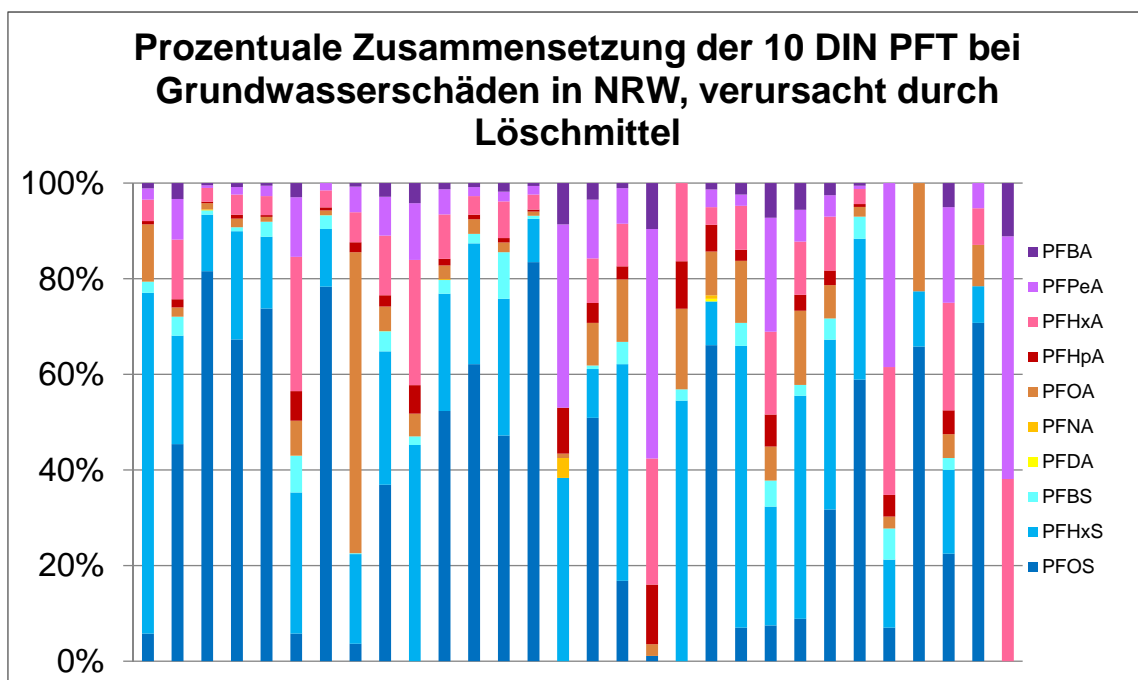
Analytische Wege zur Ermittlung des Fluortensid-Potentials in Feuerlöschschaummitteln über:

- **PFC**-Bestimmung nach Precursor-Oxidation
- Bestimmung des **AOF**-Wertes
- ΣF aus **PFC** berechnet, Vergleich mit **AOF**-Wert - im Idealfall Werte annähernd identisch
- Erste Erkenntnisse des LHL: Mittels Einzelstoffanalytik werden nur 10 % (aktueller Löschwasserschadensfall) bis max. 70 % der mittels AOF summarisch erfassten Fluorverbindungen analysiert.

LANUV 27.11.2018

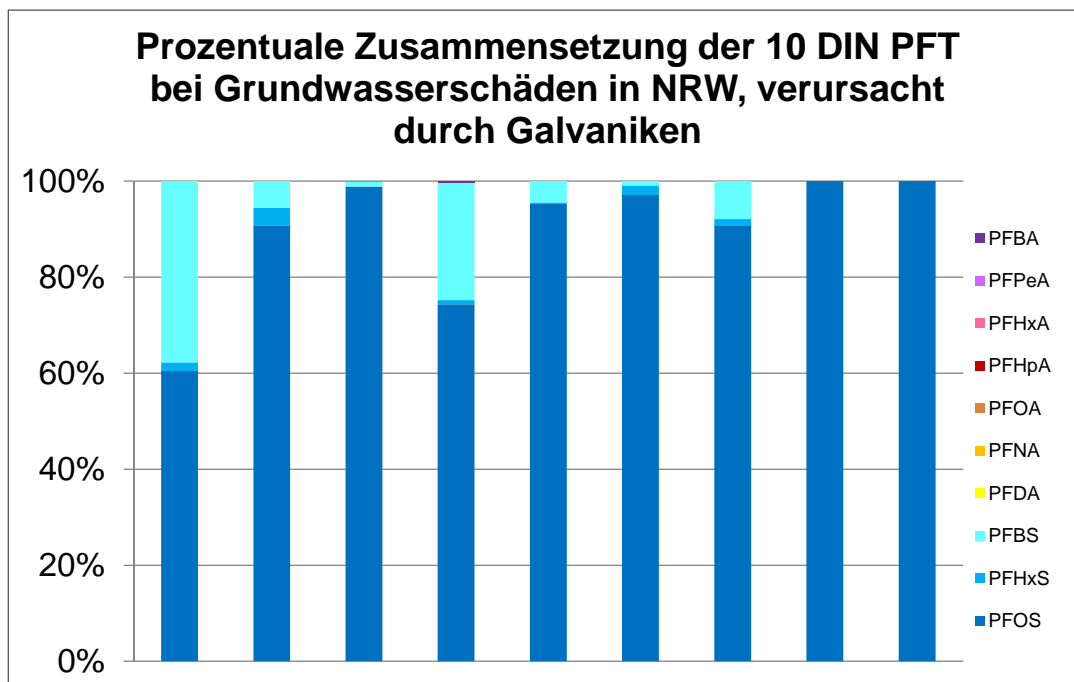
19

Stoffverteilung



20

Stoffverteilung



Ableitung von GFS-Werten für PFC

1. Priorität Auswahl

10 DIN-PFC, zusätzlich PFHpS, H4PFOS und PFOSA

Name	Abkürzung
Perfluorbutansäure	PFBA
Perfluorpentansäure	PFPeA, PFPA
Perfluorhexansäure	PFHxA
Perfluorheptansäure	PFHpA
Perfluoroctansäure	PFOA
Perfluornonansäure	PFNA
Perfluordecansäure	PFDA
Perfluorbutansulfonsäure	PFBS
Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS
Perfluorheptansulfonsäure	PFHpS
Perfluoroctansulfonsäure	PFOS
1H,1H,2H,2H-Polyfluoroctansulfonsäure, H4-Polyfluoroctansulfonsäure, Fluorotelomersulfonsäure 6:2 FTS	6:2 FTSA, H4PFOS
Perfluoroctansulfonamid	PFOSA oder FOSA



Ableitung von GFS-Werten für PFC

2. Priorität Auswahl

längerkettigen PFC (> 10 Kohlenstoffatome) und polyfluorierte Verbindungen mit Werten < Bestimmungsgrenze im Grundwasser

Name	Abkürzung
Perfluorundecansäure	PFUnA, PFUdA, PFUndA+D53
Perfluordodecansäure	PFDaA
Perfluortridecansäure	PFTrA, PFTrdA
Perfluortetradecansäure	PFTeA, PFTetA
Perfluordecansulfonsäure	PFDS, PFDeS
2H,2H,3H,3H-Perfluorundecansäure	H4PFUnA
7H-Dodecanfluorheptansäure	HPFHpA
2H,2H-Perfluordecansäure	8:2 FTA, 8:2 FTCA, n-8:2FTCA, H2PFDA
1H,1H,2H,2H-Polyfluorhexansulfonsäure	4:2 FTSA, H4PFHxS
1H,1H,2H,2H-Polyfluordecansulfonsäure; 8:2-Fuortelomersulfonsäure	8:2 FTSA, H4PFDS

23

Vorgehen

- Auswertung von Literatur insbesondere von Tierstudien >90 Tagen und von epidemiologischen Humanstudien zur Ermittlung des Point of Departure bzw. der Akzeptablen Dosis (humantoxikologischer GFS_h).
- Auswertung von Literatur und eigene Untersuchungen (Bayrisches Landamt) für die Ermittlung von PNEC (predicted no effect concentration) für die Trophiestufen Algen, Daphnien und Fische (Fischeitest), Ableitung eines PNEC-Wertes.
- Vergleich GFS_h mit PNEC (aquat).
- Der niedrigere Wert ist maßgeblich.
- Wenn kein GFS_h abgeleitet werden kann, wird der Gesundheitliche Orientierungswert (GOW), der Vorsorgecharakter hat, mit dem PNEC-Wert verglichen.
- Das Ergebnis der ökotoxikologischen Bewertung wird dann noch als GFS akzeptiert, wenn es nur bis zu einem Faktor drei über dem entsprechenden GOW liegt. Dieser Unterschied liegt noch in einem als toxikologisch gleichwertig anzusehenden Bereich.

24

(Human)toxikologische Wirkungen

- Langzeitstudien mit Mäusen, Ratten und Affen
- Humanepidemiologische Studien
- Wirkungen insbesondere von PFOA und PFOS:
 - Vergrößerung der Leberzellen (Lebervergrößerung, erhöhtes Lebergewicht, gutartige Lebertumore)
 - Bei PFOA, PFOS, PFDA erhöhte Mortalität des Fötus (1. Schwangerschaftsdrittel)
 - Beeinträchtigung des Immunsystems
 - Fettwechselstörungen
 - Verminderter Impfschutz
- Problem bei humanepidemiologischen Studien: Wirkungen können durch Umweltschadstoffe mit ähnlichem Wirkmechanismus kumuliert oder sogar potenziert werden.
- Dosisabschätzung ist dadurch schwierig.



25

Ergebnisse

- Für 7 der 13 PFC 1. Priorität ließen sich humantoxikologisch begründete GFS analog der Trinkwasserverordnung ableiten.
- Für 10 PFC waren ökotoxikologische Bewertungen möglich.
- Der Mensch zeigte sich im Vergleich mit den Ergebnissen der ökotoxikologischen Bewertungen bei allen Verbindungen als empfindlicher – meistens sogar deutlich – als die zu schützenden trophischen Ebenen der Gewässerorganismen.
- Die GFS-Werte für PFC stützen sich daher durchgängig auf humantoxikologische Wirkungen und das Szenario der Trinkwasserverordnung.
- Die Exposition des Menschen über die Nahrungskette bei Verzehr von durch Bewässerung belasteten Nutzpflanzen und Fischen aus schadstoffbelastetem Grund-/Quellwasser wird bei Ableitung der GFS nur indirekt berücksichtigt (10 % Aufnahme über das Trinkwasser). Im Einzelfall ist die weitere Aufnahme über die Nahrungskette gesondert zu berücksichtigen bzw. abzuschätzen.



26

Bewertungsmaßstäbe - Inhalt

- **Einleitung**
 - Stand der Bearbeitung von PFC-Fällen in NRW
 - PFC-Parameterumfang im LANUV
- **Bewertungsmaßstäbe**
 - Trinkwasser, Rohwasser, Wasserressourcen
 - Grundwasser
 - Einleitungen in Oberflächengewässer
 - Boden
 - Wirkungspfad Boden-Grundwasser
 - Wirkungspfad Boden-Pflanze
 - Wirkungspfad Boden-Mensch
 - Sanierungsziele, Sanierungszielwerte
 - Deponierung / Verwertung von Boden



27

Trinkwasser, Rohwasser, Wasserressourcen

- **Aktuelle Leitwerte (LW) und Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW)**
 - Veröffentlicht im Bundesgesundheitsblatt 3 / 2017

Lfd. Nr.	Name, Abkürzung (CAS Nr.)	TW _{LW} [µg/l]	GOW [µg/l]
1	Perfluorbutansäure, PFBA (375-22-4)	10	–
2	Perfluorpentansäure, PFPeA (2706-90-3)	–	3,0
3	Perfluorhexansäure, PFHxA (307-24-4)	6	–
4	Perfluorheptansäure, PFHpA (375-85-9)	–	0,3
5	Perfluoroktansäure, PFOA (335-67-1)	0,1	–
6	Perfluornonansäure, PFNA (375-95-1)	0,06	–
7	Perfluordekansäure, PFDA (335-76-2)	–	0,1
8	Perfluorbutansulfonsäure, PFBS (375-73-5)	6	–
9	Perfluorhexansulfonsäure, PFHxS (355-46-4)	0,1	–
10	Perfluorheptansulfonsäure, PFHpS (375-92-8)	–	0,3
11	Perfluoroktansulfonat, PFOS (1763-23-1)	0,1	–
12	H4-Polyfluoroktansulfonsäure, H4PFOS (27619-97-2)	–	0,1
13	Perfluoroktansulfonamid, PFOSA (754-91-6)	–	0,1



28

Trinkwasser, Rohwasser, Wasserressourcen

➤ Stoffsummen:

- Keine wissenschaftlich schlüssige Methode für die humantoxikologische Bewertung von Mehrstoffbelastungen.
- Auf das Schutzgut menschliche Gesundheit bezogen, gibt die TRGS 402 für Arbeitsplatzexpositionen eine praktische Anleitung (Quotientenregel):

$$BI_{LW_h} = \frac{C_1}{LW_{h1}} + \frac{C_2}{LW_{h2}} + \frac{C_3}{LW_{h3}} + \dots$$

Wenn als Summe aller Quotienten (Konzentration zu Leitwert) ein Wert von „kleiner oder gleich 1“ erhalten wird, ist das betreffende Trinkwasser lebenslang gesundheitlich duldbar. Bei Summen „größer 1“ ist dies dagegen nicht der Fall, wohl aber möglicherweise für kürzere als lebenslange Zeiträume.

29

Bewertungsmaßstäbe - Inhalt

➤ Einleitung

- Stand der Bearbeitung von PFC-Fällen in NRW
- PFC-Parameterumfang im LANUV

➤ Bewertungsmaßstäbe

- Trinkwasser, Rohwasser, Wasserressourcen
- Grundwasser
 - Einleitungen in Oberflächengewässer
 - Boden
 - Wirkungspfad Boden-Grundwasser
 - Wirkungspfad Boden-Pflanze
 - Wirkungspfad Boden-Mensch
- Sanierungsziele, Sanierungszielwerte
- Deponierung / Verwertung von Boden

30

Grundwasser

- Die für Trinkwasser / Rohwasser empfohlenen Leitwerte / GOW können orientierend auch für die Bewertung von Grundwasser herangezogen werden.
- Für 7 Einzel-PFC wurden **GFS-Werte** abgeleitet.
(Basis: humantoxikologische Ableitung):

Lfd. Nr.	Name, Abkürzung	GFS [µg/L]	Basis [µg/L]	
			Humantox.	Ökotox.
1	Perfluorbutansäure, PFBA	10	10	1.260
2	Perfluorpentansäure, PFPeA	-	- (GOW: 3,0)	320
3	Perfluorhexansäure, PFHxA	6	6	1.000
4	Perfluorheptansäure, PFHpA	-	- (GOW: 0,3)	-
5	Perfluoroktansäure, PFOA	0,1	0,1	570
6	Perfluornonansäure, PFNA	0,06	0,06	8
7	Perfluordecansäure, PFDA	-	- (GOW: 0,1)	10
8	Perfluorbutansulfonsäure, PFBS	6	6	3.700
9	Perfluorhexansulfonsäure, PFHxS	0,1	0,1	250
10	Perfluorheptansulfonsäure, PFHpS	-	- (GOW: 0,3)	-
11	Perfluoroktansulfonsäure, PFOS	0,1	0,1	0,23
12	H4-Polyfluoroktansulfonsäure, H4PFOS	-	- (GOW: 0,1)	870
13	Perfluoroktansulfonamid, PFOSA	-	- (GOW: 0,1)	-

- Charakter GFS: nachteilige Veränderung des Grundwassers

31

Grundwasser

- Leitlinien Bayern vom April 2017



Stoff	Vorläufiger Schwellenwert (SW) in µg/l	Summenbedingung	Begründung
Perfluornonansäure PFNA	0,06	$\sum \frac{C_n}{SW_n} \leq 1$	Jeweils Übernahme des aktuell vorliegenden GFS-Wert-Vorschlages der LA-WA
Perfluoroktansulfonsäure PFOS	0,1		
Perfluoroktansäure PFOA	0,1		
Perfluorhexansulfonsäure PFHxS	0,1		
Perfluorhexansäure PFHxA	6,0		
Perfluorbutansulfonsäure PFBS	6,0		
Perfluorbutansäure PFBA	10,0		
Perfluordecansäure PFDA	0,1		
H4-Polyfluoroktansulfonsäure H4PFOS	0,1		
Perfluoroktansulfonamid PFOSA	0,1		
Perfluorheptansulfonsäure PFHpS	0,3		
Perfluorheptansäure PFHpA	0,3		
Perfluorpentansäure PFPeA	3,0		

32

Grundwasser

- PFC-Quotientenregel sind nach aktuellem LfU-Newsletter 06.2018 bis auf weiteres kein zusätzliches Kriterium für die Einhaltung der GFS und kein Entscheidungskriterium für Sanierungsmaßnahmen.
- Lediglich zusätzliche Bewertungshilfe für den Einzelfall.



4.1	Gewässerschutz
4.1.1	Trinkwasser
4.1.2	Grundwasser
4.1.3	Oberflächengewässer
4.1.4	Abwasser
4.1.5	Klärschlamm
4.2	Boden
4.2.1	Schädliche Bodenveränderungen und Altlasten
4.2.2	Verwertung (außerhalb von Deponien)
4.3	Abfallentsorgungsanlagen
4.3.1	Entsorgung auf Deponien
4.3.2	Weitere Entsorgungsoptionen

33

Bewertungsmaßstäbe - Inhalt

- **Einleitung**
 - Stand der Bearbeitung von PFC-Fällen in NRW
 - PFC-Parameterumfang im LANUV
- **Bewertungsmaßstäbe**
 - Trinkwasser, Rohwasser, Wasserressourcen
 - Grundwasser
 - Einleitungen in Oberflächengewässer
 - Boden
 - Wirkungspfad Boden-Grundwasser
 - Wirkungspfad Boden-Pflanze
 - Wirkungspfad Boden-Mensch
 - Sanierungsziele, Sanierungszielwerte
 - Deponierung / Verwertung von Boden

34

Einleitungen in Oberflächengewässer

➤ NRW-Erlass vom 16.06.2014

(„Neubewertung der PFT-Substanzen“)

- Für **Direkteinleitungen** in Oberflächengewässer gilt in NRW ein Orientierungswert von **0,3 µg/l für die Summe PFOA+PFOS** und ein Orientierungswert von **1,0 µg/l für die Summe aller gemessenen PFC**
- Maßstab Oberflächengewässer:
Hinweis auf die Richtlinie 2013/39/EU:
UQN PFOS = 0,65 ng/l
 - Um diese Anforderung zu erreichen, müssen alle Maßnahmen auf eine **Vermeidung bzw. Verminderung von analytisch messbaren PFOS-Emissionen** (und anderer per- und polyfluorierten Verbindungen) ausgerichtet werden.
 - Einleitungen sind nach dem **Stand der Technik** aufzubereiten.
 - Es gilt das Verschlechterungsverbot.
 - Einzelfallentscheidung!

35

Bewertungsmaßstäbe - Inhalt

➤ Einleitung

- Stand der Bearbeitung von PFC-Fällen in NRW
- PFC-Parameterumfang im LANUV

➤ Bewertungsmaßstäbe

- Trinkwasser, Rohwasser, Wasserressourcen
- Grundwasser
- Einleitungen in Oberflächengewässer
- Boden
 - Wirkungspfad Boden-Grundwasser
 - Wirkungspfad Boden-Pflanze
 - Wirkungspfad Boden-Mensch
- Sanierungsziele, Sanierungszielwerte
- Deponierung / Verwertung von Boden

36

Boden

- Keine allgemeingültigen Werte für den Boden
- Die Bewertung belasteter Böden erfolgt auf den **Einzelfall bezogen** hinsichtlich festzustellender schädlicher Wirkungen, insbesondere auf Gewässer und Pflanzen
(„**Wirkungspfad-Betrachtung**“).



37

Bewertungsmaßstäbe - Inhalt

- **Einleitung**
 - Stand der Bearbeitung von PFC-Fällen in NRW
 - PFC-Parameterumfang im LANUV
- **Bewertungsmaßstäbe**
 - Trinkwasser, Rohwasser, Wasserressourcen
 - Grundwasser
 - Einleitungen in Oberflächengewässer
 - Boden
 - Wirkungspfad Boden-Grundwasser
 - Wirkungspfad Boden-Pflanze
 - Wirkungspfad Boden-Mensch
 - Sanierungsziele, Sanierungszielwerte
 - Deponierung / Verwertung von Boden



38

Wirkungspfad Boden-Grundwasser

- Untersuchungen haben gezeigt, dass auch unterhalb der UAWG des Analysenverfahrens (10 µg/kg) relevante **Eluatgehalte** von mehreren Hundert µg/L auftreten können.
- Bei UAWG (10 µg/kg) relevantes Inventar und relevante Freisetzung möglich.
- Folgerung **NRW**: Zur Beurteilung des WP Boden-GW reichen Feststoffkonzentrationen nicht aus. **Eluate erforderlich**.
- Empfehlung NRW: Elution mit W/F 2:1
- **Prüfwerte am OdB** im E-BBodSchV vorgesehen:

Stoff	Prüfwert
	[µg/l]
Perfluorbutansäure (PFBA)	10
Perfluorhexansäure (PFHxA)	6
Perfluoroktansäure (PFOA)	0,1
Perfluorononansäure (PFNA)	0,06
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	6
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	0,1
Perfluoroktansulfonsäure (PFOS)	0,1

39

Wirkungspfad Boden-Grundwasser

- Leitlinien **Bayern** vom April 2017:
 - Elution W/F 10:1 bis zum Inkrafttreten Mantelverordnung
 - Stufe-1- und Stufe-2-Werte
(Stufe 1 = GW, entsprechen GFS und Prüfwerte am OdB im E-BBodSchV)
(Stufe 2 = Sickerwasser am OdB, d. h. Einmischung eingerechnet)

- PFC-Quotientenregel sind nach aktuellem LfU-Newsletter 06.2018 bis auf weiteres kein zusätzliches Kriterium für die Einhaltung der GFS und kein Entscheidungskriterium für Sanierungsmaßnahmen
- Lediglich zusätzliche Bewertungshilfe für den Einzelfall

Stoff	Vorläufiger Stufe-1-Wert in µg/l	Summenbedingung für Stufe-1	Vorläufiger Stufe-2-Wert in µg/l	Summenbedingung für Stufe-2
Perfluorononansäure PFNA	0,06	$\Sigma (C_i / \text{Stufe-1}_i) \leq 1$	0,25	$\Sigma (C_i / \text{Stufe-2}_i) \leq 1$
Perfluoroktansulfonsäure PFOS	0,1		0,4	
Perfluoroktansäure PFOA	0,1		0,4	
Perfluorhexansulfonsäure PFHxS	0,1		0,4	
Perfluorhexansäure PFHxA	6,0		24,0	
Perfluorbutansulfonsäure PFBS	6,0		24,0	
Perfluorbutansäure PFBA	10,0		40,0	
Perfluordekansäure PFDA (ggf. Summe mit allen PFC > C10)	0,1			
H4-Polyfluoroktansulfonsäure H4PFOS	0,1	0,4		
Perfluoroktansulfonamid PFOSA	0,1	0,4		
Perfluorheptansulfonsäure PFHpS	0,3	1,0		
Perfluorheptansäure PFHpA	0,3	1,0		
Perfluorpentansäure PFPeA	3,0	12,0		

40

Bewertungsmaßstäbe - Inhalt

- **Einleitung**
 - Stand der Bearbeitung von PFC-Fällen in NRW
 - PFC-Parameterumfang im LANUV
- **Bewertungsmaßstäbe**
 - Trinkwasser, Rohwasser, Wasserressourcen
 - Grundwasser
 - Einleitungen in Oberflächengewässer
 - Boden
 - Wirkungspfad Boden-Grundwasser
 - Wirkungspfad Boden-Pflanze
 - Wirkungspfad Boden-Mensch
 - Sanierungsziele, Sanierungszielwerte
 - Deponierung / Verwertung von Boden



41

Wirkungspfad Boden-Pflanze

- **Prüfwerte für PFC existieren nicht.**
- Untersuchungen an Gras, Silomais, Kartoffeln und Weizen im Auftrag des MKULNV **NRW** zeigen, dass mit höherer Bodenbelastung auch die PFT-Gehalte in den Pflanzen steigen (Fraunhofer, 2008).
- Untersuchungen des **Hessischen Landeslabors (LHL)** haben gezeigt:
 - Die Aufnahme von PFC von Pflanzen und die Verlagerung innerhalb der Pflanzen ist kettenlängenabhängig.
 - Kurzkettige PFC werden sehr schnell in die vegetativen Teile der Pflanze verlagert.
- **Im Einzelfall** anhand der Belastungssituation: Beurteilung anhand eines **Vorerntemonitorings**
- Baden-Württemberg: Erlasse mit Beurteilungswerten im Rahmen eines Vorerntemonitorings.



42

Bewertungsmaßstäbe - Inhalt

- **Einleitung**
 - Stand der Bearbeitung von PFC-Fällen in NRW
 - PFC-Parameterumfang im LANUV
- **Bewertungsmaßstäbe**
 - Trinkwasser, Rohwasser, Wasserressourcen
 - Grundwasser
 - Einleitungen in Oberflächengewässer
 - Boden
 - Wirkungspfad Boden-Grundwasser
 - Wirkungspfad Boden-Pflanze
 - Wirkungspfad Boden-Mensch
 - Sanierungsziele, Sanierungszielwerte
 - Deponierung / Verwertung von Boden



43

Externe Ablagerung, Deponierung von Boden

- **NRW-Ablagerungsempfehlungen** für Abfälle mit organischen Schadstoffen (Vollzugshilfe des MKULNV **NRW** vom 06.12.2011) (<http://www.lanuv.nrw.de/abfall/deponierung/vollzugshilfe.htm>): Grenzwert für die oberirdische Ablagerung von **50 mg/kg (PFOS)** (Deponieklasse III) auf Grundlage der EU-POP-Verordnung, Anhang IV
- Darüber hinaus: keine generelle Festlegung differenzierter Feststoffwerte für einzelne Deponieklassen



44

Externe Ablagerung, Deponierung von Boden

Ablagerungsempfehlungen NRW (2011):

- Entscheidung im Einzelfall anhand von Eluatwerten.

- Entscheidungskriterien:
 - Dichtungssystem
 - Art und Umfang der Sickerwasserbehandlung
 - getrennte Ablagerung in oberen Deponiebereichen
 - Sofortige Abdeckung nach der Ablagerung



45

Verwertung außerhalb von Deponien

- **NRW:**
 - Dienstbesprechung Bodenschutz / Altlasten 2014:**
 - Aufgrund des ausgeprägten Löslichkeitsverhaltens ist von einer **Verwertung** von PFC-beeinflusstem Bodenmaterial in **Gebiete, die nicht mit PFC vorbelastet sind, abzusehen.**
 - Die Zulässigkeit einer Umlagerung von PFC-beeinflusstem Bodenmaterial **innerhalb von mit PFC vorbelasteten Gebieten** ist **im Einzelfall** durch die zuständige Behörde zu prüfen. Sofern hier eine Verwertung ermöglicht wird, ist diese derzeit bis zu einem **maximalen Eluatgehalt von 0,3 µg/L** (Summe der 10 DIN-PFT zzgl. H4PFOS, 2:1-Elution) möglich.



46

Fazit

- Bewertungsmaßstäbe für **unterschiedliche Bereiche**
 - Vorsorge: Trinkwasser, Grundwasser, Abwasser, Oberflächengewässer, Verwertung
 - Gefahrenbeurteilung: Boden (Wirkungspfade)
- **Unterschiedliche Regelungen** in einzelnen Bundesländern (Deponierung, Verwertung, Elutionsverfahren)
- Aktuell erarbeitet eine **bundesweite Arbeitsgruppe unter Federführung von BMUB** einheitliche Regelungen
- **Informationslücken**



Fazit

- **Beschlüsse von UMK, LABO und LAWA** hinsichtlich **einheitlicher Vorgaben für die Bewertung und Sanierung von Boden- und Gewässerverunreinigungen sowie für die Entsorgung PFC-haltiger Materialien** :
- **UMK-Beschluss** zu TOP 25, 88. UMK, 05.05.2017:
„Die Umweltministerinnen, -minister, -senatorin und -senatoren der Länder bitten den Bund, in der bereits existierenden LAWA-LABO Kleingruppe PFC mitzuwirken, um zum Schutz vor PFC-Verunreinigungen Grenz- und Zielwerte für Wasser und Boden abzuleiten. Sie bitten um Beteiligung der LAGA.“
- **LABO-Beschluss** zu TOP 14.2, 52. LABO, 13.09.2017:
 - *„LABO bittet BMUB, zu einer Bund-Länder-Besprechung unter Einbindung von Vertretern der LABO, der LAWA und der LAGA einzuladen, in der die Aufgabenstellung und der erforderliche Zeitraum für die Umsetzung des UMK-Auftrags geklärt werden.“*



Fazit

**Koordinierter Forschungsbedarf in den Bereichen
PFC-Bewertung und Analytik zielführend, insbesondere:**

- Bewertung Transfer Boden-Pflanze:
 - zu wenige Daten zum Transfer
 - systematische Untersuchungen unter Feldbedingungen (Einfluss physikalischer-chemischer Bodeneigenschaften und klimatische Einflüsse)
- Bewertung Wirkungspfad Boden-Grundwasser:
 - Weitere humantoxikologische Grundlagen zur Ableitung von GFS bzw. Prüfwerten
- Einheitliche Bewertungsmaßstäbe für die Verwertung und Deponierung
- Analytik:
 - Weiterentwicklung und Normung der Precursoroxidation
 - Forschung zum AOF, um Differenzen aus dem AOF-Wert (Gesamtfluorgehalt) zu den aus mittels LC/MS bestimmten PFC erklären zu können
 - Bewertungsmaßstäbe für AOF-Gehalte und weitere PFC-Beurteilungswerte nach Precursor-Oxidation erforderlich

49



Vielen Dank!

Haben Sie noch Fragen?

Dr. Andrea Hädicke
Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW
Fachbereich Bodenschutz, Altlasten, Ökotoxikologie
Wallneyer Str. 6
45133 Essen
andrea.haedicke@lanuv.nrw.de