



Forum Abfalluntersuchung

**PFAS: Vorschlag zur Erweiterung des
Untersuchungs- und
Bewertungsspektrums sowie
Vorschlag geeigneter
Analysemethoden**

Stand: 04. November 2021

An der fachlichen Erarbeitung beteiligte Personen/Institutionen in alphabetischer Reihenfolge:

Dr. Ulrich Bochert	Institut für Hygiene und Umwelt der Freien und Hansestadt Hamburg
Dominik Bogner	Bayerisches Landesamt für Umwelt
Dr. Jürgen Diemer	Bayerisches Landesamt für Umwelt
Sibylle Fütterer	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen
Marion Grötzner	Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt
Dr. Ina Gründer	Gewerbeaufsichtsamt Hildesheim
Dr. Anja König	Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und Ländliche Räume des Landes Schleswig-Holstein
Dr. Reinhard Meuser	Landesamt für Umwelt Rheinland-Pfalz
Ute Nowatzki	Berliner Senatsverwaltung für Umwelt, Verkehr und Klimaschutz
Dr. Carsten Schäfer	Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg
Florian Schaller	Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie
Reinhard Sudhoff	Regierungspräsidium Kassel
Dr. Janek Tomaschautzky	Landesbetrieb Hessisches Landeslabor

Ergebnis zum LAGA-Auftrag PFAS-Bewertung und Analytik

Der Arbeitsauftrag der LAGA lautet:

„Die LAGA bittet das LAGA-Forum Abfalluntersuchung in Abstimmung mit dem ATA, geeignete Analysemethoden sowie eine Erweiterung des Untersuchungs- und Bewertungsspektrums auch auf PFC-Einzelstoffe, für die es Geringfügigkeitsschwellenwerte der LAWA oder gesundheitliche Orientierungswerte gibt, vorzuschlagen.“

Es existieren folgende GFS/GOW für PFAS Einzelstoffe:

Einzelstoff	GFS (µg/l) = PW MantelV	GOW (µg/l)
Perfluorbutansäure	10,0	
Perfluorpentansäure		3,0
Perfluorhexansäure	6,0	
Perfluorheptansäure		0,3
Perfluoroctansäure	0,1	
Perfluorononansäure	0,06	
Perfluordecansäure		0,1
Perfluorbutansulfonsäure	6,0	
Perfluorhexansulfonsäure	0,1	
Perfluorheptansulfonsäure		0,3
Perfluoroctansulfonsäure	0,1	
Perfluoroctansulfonamid		0,1
6:2-Fluortelomersulfonsäure		0,1
Weitere PFAS mit R1-(CF ₂) _n -R ₂ , n>3		0,1

Zur Bearbeitung dieses Auftrages werden folgende Ziele verfolgt:

- Es sind entsprechende Analysenverfahren vorzuschlagen, mit denen die 13 explizit genannten PFAS (s.o.) bestimmt werden können
- Zudem sollen weitere PFAS-Einzelstoffe vorgeschlagen werden, die die Kriterien für „Weitere PFAS mit R1-(CF₂)_n-R₂, n>3“ erfüllen, für den Abfallbereich relevant sind und sich ebenfalls analytisch bestimmen lassen.

Bei den derzeit existierenden Verfahren zur PFAS-Bestimmung (DIN 38414-14 für Boden/Feststoff und DIN 38407-42 für Wasser/Eluat) werden die gelösten PFAS (Wasser/Eluat bzw. Methanolextrakt bei der Feststoffanalytik) an einer SPE-Kartusche (schwaches Anionenaustauscherharz) angereichert, aufgereinigt und anschließend mittels HPLC-MS/MS bestimmt. Die Bestimmung der Einzelstoffe erfolgt mit Hilfe von internen Standards.

10 der 13 genannten Einzelverbindungen (s.o.) sind im Anwendungsbereich der beiden Normverfahren explizit genannt. Der Anwendungsbereich lässt sich allerdings um die 3 weiteren PFAS (Perfluorheptansulfonsäure, Perfluoroctansulfonamid und 6:2-Fluortelomersulfonsäure) erweitern. Dies wird auch von einigen Laboratorien (im akkreditierten Bereich) praktiziert. Hierbei ist folgendes anzumerken:

- Mit dem Anionenaustauscherharz lassen sich lediglich PFAS mit Säuregruppe anreichern/aufreinigen. Zur Bestimmung des Perfluoroctansulfonamids muss dieser

Verfahrensschritt daher mit einem anderen SPE-Material (z.B. Aktivkohle) durchgeführt werden.

Unter „Weitere PFAS mit R1-(CF₂)_n-R2, n>3“ fällt eine sehr hohe Anzahl an Einzelverbindungen, auch mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen. Beim Vorschlag weiterer Einzelverbindungen wird sich daher an den derzeit analytisch bestimmbaren Verbindungen orientiert.

Der Parameterumfang der Laboratorien geht üblicherweise über die 13 relevanten Einzelverbindungen hinaus. Recherchen ergaben, dass in den führenden Laboratorien in Summe bis zu 51 PFAS-Einzelstoffe bestimmbar sind (siehe Tabelle). Die Tabelle ist nicht als abschließend anzusehen, sondern kann grundsätzlich erweitert werden. Die Aufnahme weiterer Einzelverbindungen in den Untersuchungsumfang von Laboratorien ist u.a. vom Untersuchungsbedarf und von der Verfügbarkeit entsprechender Standardverbindungen abhängig.

Einzelstoff	GFS (µg/l) = PW MantelIV	GOW (µg/l)
PFPrA (Perfluorpropansäure)		
PFBA (Perfluorbutansäure)	10,0	
PFPeA (Perfluorpentansäure)		3,0
PFHxA (Perfluorhexansäure)	6,0	
PFHpA (Perfluorheptansäure)		0,3
PFOA (Perfluoroctansäure)	0,1	
PFNA (Perfluorononansäure)	0,06	
PFDA (Perfluordecansäure)		0,1
PFUnA (Perfluorundecansäure)		0,1
PFDoA (Perfluordodecansäure)		0,1
PFTTrDA (Perfluortridecansäure)		0,1
PFTeDA (Perfluortetradecansäure)		0,1
PFHxDA (Perfluorhexadecansäure)		0,1
PFODA (Perfluoroctadecansäure)		0,1
PFBS (Perfluorbutansulfonsäure)	6,0	
PFPeS (Perfluorpentansulfonsäure)		0,1
PFHxS (Perfluorhexansulfonsäure)	0,1	
PFHpS (Perfluorheptansulfonsäure)		0,3
PFOS (Perfluoroctansulfonsäure) linear	0,1	
PFOS (Perfluoroctansulfonsäure) verzweigt		0,1
PFNS (Perfluorononansulfonsäure)		0,1
PFDS (Perfluordecansulfonsäure)		0,1
PFUnS (Perfluorundecansulfonsäure)		0,1
PFDoS (Perfluordodecansulfonsäure)		0,1
PFTTrDS (Perfluortridecansulfonsäure)		0,1
PFOSA (Perfluoroctansulfonamid)		0,1
PFECHS (Perfluor-4-ethylcyclohexansulfonsäure)		0,1
Capstone A (DPOSA)		0,1
Capstone B (CDPOS)		0,1
3,7-DMPFOA (3,7-Dimethylperfluoroctansäure)		0,1
4:2 FTS (4:2-Fluortelomersulfonsäure)		0,1
6:2 FTS (6:2-Fluortelomersulfonsäure (H4PFOS))		0,1
8:2 FTS (8:2-Fluortelomersulfonsäure)		0,1
H2PFDA (2H,2H-Perfluordecansäure)		0,1
H4PFUnA (2H,2H,3H,3H-Perfluorundecansäure)		0,1

HPFHpA (7H-Perfluorheptansäure)		0,1
(A)DONA (Perfluor-4,8-dioxa-3H-nonansäure (NH ₄ ⁺ -Salz))		
11Cl-PF3OUdS (11-Chloroperfluor-3-oxaundecansulfonsäure)		0,1
9Cl-PF3ONS (9-Chloroperfluor-3-oxanonansulfonsäure)		0,1
GenX (HFPO-DA; Perfluor-2-propoxypropansäure)		0,1
N-MeFOSAA (N-Methylperfluoroctansulfonamidoessigsäure)		0,1
N-EtFOSAA (N-Ethylperfluoroctansulfonamidoessigsäure)		0,1
FOUEA (2H-Perfluor-2-decensäure)		0,1
FHEA (2H,2H-Perfluoroctansäure)		0,1
FDUEA (2H-Perfluor-2-dodecensäure)		0,1
FDEA (2H,2H-Perfluordodecensäure)		0,1
diSamPAP (N-Alkylperfluoralkylsulfonamidoethanol-basierte Phosphorsäurediester)		0,1
8:2diPAP (6:2/8:2 Polyfluoralkylphosphorsäurediester)		0,1
6:2diPAP (6:2 Polyfluoralkylphosphorsäurediester)		0,1
6:2-8:2diPAP (6:2/8:2 Polyfluoralkylphosphorsäurediester)		0,1
6:6 PFPiA (Bis(perfluorhexyl)phosphinsäure)		0,1
6:8 PFPiA (Perfluorhexylperfluorocetylphosphinsäure)		0,1

GFS/GOW explizit genannt
 Weitere PFAS mit R1-(CF₂)_n-R₂, n>3
 Kein GFS/GOW vorhanden, Stoff fällt nicht unter „Weitere PFAS mit R1-(CF₂)_n-R₂, n>3“

Als Ergebnis des Auftrages bleibt somit festzuhalten, dass mit den beiden etablierten DIN Verfahren für den Wasser- sowie Boden-/Feststoffbereich alle 13 explizit genannten Einzelverbindungen, für die GFS/GOW existieren, bestimmt werden können. Eine leichte Modifizierung der Verfahren ist dafür notwendig. Der Untersuchungsumfang kann nach derzeitigem Stand auf bis zu 51 Einzelstoffe ausgeweitet werden (s.o.). Neben den 13 genannten Verbindungen sind 36 davon „weitere PFAS mit R1-(CF₂)_n-R₂, n>3“, für die der GOW 0,1 µg/l existiert. Für 2 der bestimmbareren PFAS existiert kein GFS oder GOW.

Es gibt einen Normentwurf für den Feststoffbereich aus den Niederlanden zur PFAS-Einzelstoffanalytik. Dieser entspricht mit leichten Modifikationen der DIN 38414-14 (Extraktionsmittel: ACN möglich; SPE mit Aktivkohle) und enthält 41 Einzelstoffe im Anwendungsbereich. Da diese Norm auf europäischer Ebene (CEN) erscheinen soll, wird sie voraussichtlich die DIN 38414-14 ersetzen. Im CEN möchte man gegen Jahresende in die Vergleichsuntersuchung gehen; ob es zu diesem Zeitpunkt schon dazu kommen wird, ist jedoch fraglich. Mit einer offiziellen Erscheinung dieser Norm ist nicht vor 2023 zu rechnen.

Bezüglich der PFAS-Analytik in Eluaten sollte beachtet werden, dass die Eluatgehalte abhängig vom Elutionsverfahren (Säulenverfahren nach DIN 19528 oder Schüttelverfahren nach DIN 19529) sowie abhängig davon, ob eine feldfrische oder eine vorgetrocknete Probe zur Elution verwendet wurde, mitunter erhebliche Differenzen aufweisen können. Untersuchungen der LUBW zeigen, dass bei Anwendung des Säulenverfahrens im niedrigen Konzentrationsbereich (ca. 0,001-0,1 µg/l) i.d.R. deutlich höhere Werte gemessen werden als bei Eluierung nach dem Schüttelverfahren. Zudem zeigen diese Untersuchungen, dass die Eluatgehalte aus getrockneten Proben um bis zu Faktor 10 über den Eluatgehalten aus feldfrischen Proben liegen können, wobei dies ebenfalls in erster Linie im niedrigen Konzentrationsbereich (s.o.) festgestellt wurde. Aus diesen Erkenntnissen lässt sich jedoch nicht ableiten, ob eine Vortrocknung generell als sinnvoll zu erachten ist oder nicht. Wir

weisen darauf hin, dass gemäß den beiden Normverfahren zur Eluatherstellung (s.o.) eine feldfrische Probe zu verwenden ist. Die Ergebnisse zur genannten Studie sind unter folgendem Link zu finden: <https://pd.lubw.de/10185>

Ergänzungen zur Einzelstoffanalytik

Sofern im Untersuchungsmedium Vorläuferverbindungen (Präkursoren) zu erwarten sind, kann die Anwendung des sog. TOP-Assay (total oxidizable precursors) zusätzlich zur „normalen“ Einzelstoffanalytik sinnvoll sein. Hierbei werden die nicht als Einzelsubstanzen bestimmbar Vorläuferverbindungen zu solchen Einzelstoffen oxidiert, die nach den oben genannten Verfahren bestimmt werden können. Eine Abschätzung über zukünftig neu entstehende Einzelstoffe im Untersuchungsmedium kann dadurch ermöglicht werden. Ein entsprechendes Verfahren für Eluate (auch anwendbar auf z.B. Grundwasser) befindet sich derzeit in der Normung (DIN 3608). Die Normung wurde durch das UBA beauftragt; das Labor Eurofins hat dazu bereits eine Robustheitsstudie durchgeführt und wird voraussichtlich im Frühjahr 2022 einen Ringversuch starten.

Eine TOP-Assay-Bestimmung im Feststoff (Methanolextraktion) ist ebenfalls möglich. Hiermit können prinzipiell mehr Vorläufer als bei der Eluatuntersuchung extrahiert und bestimmt werden (z.B. diPAP). Allerdings sind die Bestimmungsgrenzen im Feststoffbereich grundsätzlich deutlich höher als bei Eluat- bzw. Wasseruntersuchungen. Auch zum TOP-Assay in Feststoffen wurden bereits Untersuchungen vorgenommen und veröffentlicht (z.B. <https://pd.lubw.de/64684>).

Abhängig von der Fragestellung kann es außerdem sinnvoll sein, zusätzlich zur Einzelstoffanalytik die gesamten adsorbierbaren organischen Fluorverbindungen (AOF) im Wasser (z.B. DIN 38409-59:2020-11 – Entwurf) bzw. die gesamten extrahierbaren Fluorverbindungen (EOF; z.B. <https://pd.lubw.de/64684>) im Boden/Feststoff zu bestimmen. Die EOF-Bestimmung erfolgt grundsätzlich wie der TOP-Assay mit Methanolextraktion, es werden also die unter diesen optimierten Versuchsbedingungen extrahierbaren organischen Fluorverbindungen erfasst.

Abkürzungsverzeichnis

ACN	Acetonitril
AOF	Adsorbierbare organische Fluorverbindungen
ATA	Ausschuss für Abfalltechnik
CEN	Europäisches Komitee für Normung (Comité Européen de Normalisation)
DIN	Deutsches Institut für Normung
EOF	Extrahierbare organische Fluorverbindungen
GFS	Geringfügigkeitsschwelle
GOW	Gesundheitlicher Orientierungswert
HPLC-MS/MS	Hochleistungsflüssigkeitschromatografie mit Tandemmassenspektrometrie-Kopplung
LAGA	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall
LAWA	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser
LUBW	Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg
PFAS	Per-/polyfluorierte Alkylsubstanzen (= PFC)
PFC	Per-/polyfluorierte Chemikalien (= PFAS)
PW	Prüfwert
SPE	Festphasenextraktion (solid-phase extraction)
TOP	total oxidizable precursors