

PFC - Eine neue Stoffgruppe auch mit Altlastenrelevanz

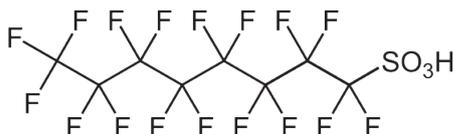
VOLKER ZEISBERGER

Einleitung

PFC in Oberflächen- und Grundwässern gefährden die Trinkwasserversorgung. In Nordrhein-Westfalen, Baden-Württemberg und Bayern sind Ackerflächen großräumig mit PFC verunreinigt, auch in Bodenseefischen sind PFC nachweisbar: Was hat es mit den PFC auf sich? Sind sie altlastenrelevant? Inwieweit sind PFC auch in Hessen von Bedeutung?

Neben den typischen Schadstoffen wie LHKW, PAK, BTEX und MKW rückt zunehmend die Stoffgruppe der poly- und perfluorierten Chemikalien, kurz PFC, in den Fokus der Altlastenbearbeitung. Die Abkürzung PFC wird im Folgenden verwendet, auch wenn in der neueren Literatur sich der Begriff per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) durchgesetzt hat.

Ein typischer Vertreter der PFC ist die Perfluorooctansulfonsäure (PFOS):



Unter den PFC werden organische Fluorverbindungen verstanden, bei denen alle oder nahezu alle Wasserstoffatome am Kohlenstoffgerüst durch Fluoratomer ersetzt sind. Dadurch weisen diese Stoffe spezielle Stoffeigenschaften auf: PFC sind chemisch extrem stabil und nur unter sehr hohen Temperaturen zersetzbar. Sie sind biologisch entweder nicht abbaubar oder höchstens einem Teilabbau zugänglich, sie sind also persistent. Weiterhin weisen sie schmutz-, fett- und wasserabweisende Eigenschaften auf.

Aufgrund der letztgenannten Eigenschaften und der thermischen Stabilität werden PFC in gro-

ßem Umfang produziert und vielfältig eingesetzt. Hauptanwendungsbereiche sind Feuerlöschschäume (AFFF-Schäume), die Imprägnierung von Stoffen und Papieren und der Einsatz als Hilfsstoff bei der Verchromung in Galvaniken.

PFC werden in der Natur nicht gebildet, somit sind sämtliche PFC anthropogenen Ursprungs. Aufgrund der sehr hohen Persistenz und Mobilität sind PFC mittlerweile ubiquitär nachweisbar, z. B. in Eisbären und in Muttermilch. Das PFC-Problem wird uns auf Dauer begleiten, denn ein sehr hoher Anteil der produzierten PFC wird quasi für immer in der Bio-, Hydro- und Geosphäre bleiben.

Zu den PFC gibt es umfangreiche Literatur. Einen schnellen Überblick geben Länderarbeitshilfen wie z. B. [1, 2, 3]. Einen tieferen Einblick in die Problematik ermöglicht insbesondere der LFP-Leitfaden „Arbeitshilfe zur flächendeckenden Erfassung, standortbezogenen historischen Erkundung und zur Orientierenden Untersuchung“ [4]. Das HLUG hat bereits 2010 eine Publikation zum Thema PFC veröffentlicht [6] und in den Folgejahren das Thema im Rahmen des Altlastenseminars wiederholt aufgegriffen. Beim HLNUG-Altlastenseminar 2018 wurde das Thema PFC mit drei Vorträgen intensiv beleuchtet. Die Beiträge finden Sie auf den Seiten 73 ff des vorliegenden Altlasten-annuals. Im Folgenden wird kurz auf verschiedene Aspekte hinsichtlich der PFC eingegangen, insbesondere aus hessischer Sicht.

Stoffvielfalt

Unter den Begriff PFC fallen mehr als 1 000 Stoffe, viele davon werden industriell hergestellt oder entstehen beim biologischen Teilabbau der PFC [4]. Zu unterscheiden sind **per**fluorierte und **poly**fluorierte Stoffe. Bei **per**fluorierten Verbindungen sind sämtliche Wasserstoffatome des Kohlenstoffgerüsts durch

Fluoratome ersetzt. Diese Stoffgruppe ist analytisch gut erfassbar. Hervorzuheben ist, dass die perfluorierten Stoffe nach jetzigem Kenntnisstand keinem biologischen Abbau unterliegen.

Eine deutlich größere Stoffvielfalt liegt bei den **poly**fluorierten Verbindungen vor [12]. Hier sind nicht alle, sondern nur die meisten Wasserstoffatome am Kohlenstoffgerüst durch Fluor ersetzt. Die PFC-Produzenten bieten eine kaum überschaubare Produktvielfalt an. Daher gestaltet sich die analytische Bestimmung dieser Stoffe sehr schwierig und ist oftmals aufgrund fehlender Referenzsubstanzen nicht möglich.

Typisch ist, dass die polyfluorierten Stoffe einem biologischen Teilabbau unterliegen. Der nicht-fluorierte Molekülteil ist dabei abbaubar, während der perfluorierte Teil persistent ist. So ist das Phänomen erklärbar, dass im Ablauf von Kläranlagen scheinbar größere PFC-Konzentrationen vorliegen als im Zulauf, denn erst in der Kläranlage entstehen aus nicht-analysierbaren polyfluorierten PFC solche PFC, die routinemäßig analytisch bestimmbar werden.

Einige perfluorierte PFC wie PFOS sind mittlerweile verboten. Als Ersatzstoffe werden oftmals kürzerkettige PFC (siehe „Toxizität“) oder nunmehr polyfluorierte Verbindungen eingesetzt.

Toxizität

PFC sind stärker humantoxisch als ökotoxisch. Bei der Ableitung von Geringfügigkeitsschwellen (GFS) einzelner PFC war daher stets die Humantoxizität entscheidend für den GFS-Wert [13].

Tendenziell sind längerkettige PFC toxischer als kürzerkettige PFC, da die erstgenannten sich stärker in Lebewesen anreichern.

Analytik

Da unter den PFC eine hohe Stoffvielfalt vorliegt, sollte die Analytik möglichst viele PFC umfassen. Die gültigen Normen DIN 38407-42 und DIN 38414-14 wurden nur für 10 perfluorierte PFC validiert. Ein-

ge Laboratorien haben den Anwendungsbereich der DIN-Normen erweitert, so dass ein üblicher Analysemumfang mittlerweile 15 bis ca. 25 PFC umfasst.

Wie bereits unter „Stoffvielfalt“ ausgeführt, können viele PFC nicht direkt analytisch bestimmt werden, weil für die Kalibrierung der Analyseverfahren keine Standards marktverfügbar sind. Um festzustellen, ob in einer Wasser-/Bodenprobe neben den routinemäßig bestimmbar PFC noch weitere PFC enthalten sind, stehen zwei Wege zur Verfügung, die allerdings noch in der Erprobungsphase sind: Die beiden Summenparameter AOF bzw. EOF sowie das sogenannte TOP-Assay.

Beim Summenparameter AOF (adsorbierbares organisch gebundenes Fluor) wird bestimmt, wie hoch der Anteil des organisch gebundenen Fluors in einer Wasserprobe ist (siehe Beitrag auf S. 83 ff [14]). Mit dem AOF werden zwar prinzipiell alle an Aktivkohle adsorbierbaren PFC erfasst, es sind jedoch keine Aussagen über die vorliegenden Einzelsubstanzen möglich. Eine Bewertung des Analyseergebnisses anhand der Geringfügigkeitsschwellen (GFS) ist daher nicht möglich, denn die GFS gelten für bestimmte Einzelstoffe (siehe „Bewertung“). Jedoch ist mittels des AOF eine Aussage möglich, ob mit der üblichen Einzelstoffanalytik alle PFC tatsächlich erfasst wurden. Hierzu wird eine Wasserprobe sowohl mittels Einzelstoffanalytik als auch mittels AOF untersucht. Sofern der AOF deutlich höher ist als die Summe der Einzelstoffe, liegen weitere (unbekannte) PFC vor. Der Summenparameter EOF (extrahierbares organisch gebundenes Fluor) wird analog zum AOF auf Bodenproben angewandt.

Beim TOP-Assay (total oxidable precursor) wird eine Wasser-/Bodenprobe auf zwei Wegen untersucht. Ein Probenanteil wird wie üblich auf PFC analysiert (Originalprobe). Ein anderer Probenanteil wird zunächst einer starken Oxidation unterworfen, bei der sich die (mittels Routineanalytik nicht-bestimmbaren) **poly**fluorierten Verbindungen in (bestimmbare) **per**fluorierte Verbindungen umwandeln, erst anschließend erfolgt die Analyse analog zur Originalprobe [14]. Nun werden beide Ergebnisse verglichen. Enthält die oxidierte Probe deutlich mehr PFC als die Originalprobe, ist dies ein starker Hinweis, dass die Originalprobe weitere unbekannt PFC enthält.

Um aussagekräftige und vergleichbare Analyseergebnisse zu erhalten, ist der Einsatz von genormten oder zumindest validierten Analyseverfahren notwendig. Das Verfahren zur Bestimmung des AOF befindet sich momentan in der Normung und steht unter der Voraussetzung eines erfolgreich durchgeführten Ringversuchs kurz vor der Fertigstellung und Veröffentlichung. Die beiden Verfahren zur Bestimmung des EOF und des TOP-Assay befinden sich noch im Entwicklungsstadium und werden momentan nur von wenigen Laboratorien angeboten. Dennoch können sie wertvolle Hinweise auf das Vorhandensein unbekannter PFC liefern.

Nachweise in hessischen Böden, Gewässern und Lebensmitteln

Die HLUG-Veröffentlichung „Perfluorierte Chemikalien in Hessen – Untersuchungsprogramm des HLUG“ [6] aus dem Jahr 2010 gibt einen Überblick über PFC-Belastungen von Böden, Oberflächengewässern und Grundwässern. Daten mit Stand 2015 können [15] entnommen werden.

Landwirtschaftlich genutzte Böden sind in einigen Teilen Nordhessens mit PFC verunreinigt (Landkreis Kassel und Waldeck-Frankenberg). Grund ist ein sogenannter Bodenverbesserer, der mit PFC-belasteten Papierschlämmen vermischt war. Infolge der PFC-Auswaschung aus den Böden sind auch nahegelegene Bäche belastet. Die Flächen werden vom HLNUG überwacht, die PFC-Gehalte sind tendenziell leicht abnehmend [18].

In vielen hessischen Oberflächengewässern sind PFC nachweisbar. Während im Rhein Werte von ca. 20 ng/l (= 0,02 µg/l) typisch sind, wurden im südhessischen Schwarzbach Werte oberhalb 100 ng/l nachgewiesen [6]. Ursache für die Belastung sind wahrscheinlich Einleitungen aus einer industriellen und kommunalen Kläranlage [8]. Im Bereich des Schwarzbaches werden auch landwirtschaftlich genutzte Flächen durch das HLNUG beprobt, die Ergebnisse werden Anfang 2019 vorliegen.

In den hessischen Grundwässern konnten 2016 in rund 40 % der untersuchten Grundwasserproben PFC nachgewiesen werden [7, 9, 10]. Einträge erfolgten insbesondere bei Brandübungsplätzen von Flug-

häfen und bei Brandereignissen sowie in Bereichen, wo belastete Oberflächengewässer in das Grundwasser infiltrieren. Bei einigen PFC-Nachweisen in Grundwässern konnte die Ursache noch nicht gefunden werden.

Unter den Lebensmitteln ist Fisch besonders relevant als Quelle für die PFC-Belastung von Menschen, auch Rheinfische können hoch belastet sein [15, 16]. Zum Übergang von PFC aus Ackerböden in Nutzpflanzen liegen in Hessen [17, 19] und Baden-Württemberg [20] Untersuchungen vor. Tendenziell sind die PFC-Gehalte im Korn niedriger als im Sproß und in der Wurzel. Weizen und Gemüse nehmen eher PFC auf als Körnermais, Gerste und Raps (siehe S. 77 ff des vorliegenden Altlasten-annuals).

Altstandorte

Altstandorte mit PFC-Relevanz können sein [4, 5]:

- Brandereignisse: Grundsätzlich können PFC bei großen Brandereignissen (Einsatz von AFFF-Schaumlöschmitteln) freigesetzt werden, also auch bei Bränden auf Altstandorten. Während früher perfluorierte PFC wie PFOS eingesetzt wurden, werden derzeit meist polyfluorierte Stoffe eingesetzt, z. B. Polyfluoralkylbetaine wie Capstone™.
- Brandübungsplätze der Werks-, Berufs- und Flughafenfeuerwehren: Hier sind PFC-Verunreinigungen des Bodens und Grundwassers zu erwarten.
- Galvaniken: Bei der Verchromung wurde PFOS bis zum Jahr 2015 eingesetzt. Ersatzstoff ist meist H4PFOS, eine polyfluorierte Verbindung.
- Papierherstellung: Einige fettabweisende Papiere sind mit PFC beschichtet (polyfluorierte PFC, die mit üblichen Analyseverfahren nicht bestimmt werden können). PFC können sich in Papierschlämmen anreichern [21].
- Imprägnierung von Berufskleidung: Hier werden ebenfalls polyfluorierte PFC eingesetzt, die mit üblichen Analyseverfahren nicht bestimmt werden können. Bei der Reinigung von Berufskleidung werden PFC mit dem Waschwasser freigesetzt [22].

In Hessen sind bisher nur wenige Altstandorte bekannt, an denen eine relevante PFC-Belastung vor-

liegt. In der überwiegenden Zahl der Fälle waren Großbrände die Ursache für eine PFC-Belastung des Bodens bzw. des Grundwassers. Eine untersuchte Feuerwache zeigte nur geringe PFC-Konzentrationen im Grundwasser. Bei einer Galvanik ist Chromat der Hauptschadstoff, so dass eine Sanierung bereits am Laufen war. Brandübungsplätze werden in Hessen bislang nicht systematisch untersucht, in Nordrhein-Westfalen sind jedoch einige PFC-belastete Brandübungsplätze bekannt [23].

Bewertung

Grundwasser: Zur Bewertung von Grundwasser stehen für 7 PFC Geringfügigkeitsschwellen (GFS) zur Verfügung [13]. Für weitere 6 PFC hat die Trinkwasserkommission Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) abgeleitet [24]. Diese Werte haben Eingang in Arbeitshilfen der Bundesländer gefunden [1, 2]. Zur Bewertung von PFC-Stoffgemischen kommt die Bildung eines Bewertungsindex analog zur TRGS 402 in Frage [13].

Oberflächengewässer: Für PFOS ist in der Oberflächengewässerverordnung (OGewV) eine Umweltqualitätsnorm (UQN) von 0,65 ng/l genannt. Dies ist ein sehr strenger Wert, der derzeit unterhalb der Bestimmungsgrenze der gängigen Analysenverfahren liegt. Die Ableitung basiert auf dem Verzehr von Fisch, die UQN für Fisch beträgt 9,1 µg/kg PFOS. Dieser Wert wird vielerorts bereits erreicht [15, 16, 25].

Boden: Für die Bewertung von Böden liegen keine allgemeingültigen Werte vor. Im Einzelfall sind Werte für die Wirkungspfade Boden-Grundwasser und Boden-Nutzpflanze herzuleiten. Für den Pfad Boden-Grundwasser werden nicht die PFC-Gesamtgehalte in den Bodenproben bewertet, sondern Bodeneluate.

Lebensmittel: Bei Nutzpflanzen besteht kein eindeutiger Zusammenhang zwischen PFC-Gehalten in Böden und PFC-Gehalten in Nutzpflanzen. Auf hochbelasteten Ackerflächen in Baden-Württemberg wird daher ein Vorernte-Monitoring durchgeführt. Für kurzkettinge PFC in Getreide, Obst, Gemüse, Fleisch und Fisch stehen in Baden-Württemberg Beurteilungswerte zur Verfügung [20]. Bundesweit geltende Grenz- oder Richtwerte für den Boden und/

oder Lebens- und Futtermittel stehen noch nicht zur Verfügung.

Sanierungszielwerte

Sanierungsziele können nicht pauschal festgelegt werden, sondern sie müssen im Einzelfall abgeleitet werden.

Grundwasser: Ausgangspunkt hierfür können die Geringfügigkeitsschwellen der LAWA oder Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) der Trinkwasserkommission sein [13, 24].

Boden: Für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser ist eine Sickerwasserprognose sinnvoll. Für die Bewertung der PFC-Konzentration am Ort der Beurteilung können die sieben PFC-Prüfwerte der geplanten Mantelverordnung (Verordnung zur Einführung einer Ersatzbaustoffverordnung, zur Neufassung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung und zur Änderung der Deponieverordnung und der Gewerbeabfallverordnung) herangezogen werden, hierzu ist der Boden einer 2:1-Elution zu unterziehen.

Sanierung von Grundwasser

Für die Sanierung von PFC-belastetem Grundwasser ist die Reinigung mittels Aktivkohle der Stand der Technik, eine Vorbehandlung des Grundwassers durch Chemikalienzugabe oder Enteisung ist häufig sinnvoll [26]. Die beladene Aktivkohle muss einer Hochtemperaturverbrennung unterzogen werden, um die PFC thermisch zu zerstören.

Entsorgung belasteter Böden

Die Entsorgung größerer Mengen PFC-belasteter Böden ist derzeit sehr schwierig, da nur wenige Deponien diese Böden annehmen. Eine Bodenwäsche kommt nur bei sandig-kiesigem Substrat in Frage. In einigen Fällen wurden belastete Böden umgelagert und mit einer Oberflächenabdichtung versehen, um eine Auslaugung der PFC zu verhindern.

Literatur:

- [1] Landesamt für Umwelt Rheinland-Pfalz, ALEX- Informationsblatt 29, Per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC) in der Umwelt, 2017, mueef.rlp.de/de/themen/klima-und-ressourcenschutz/bodenschutz/rundschreiben-und-arbeitshilfen/arbeitshilfen/
- [2] Bayerisches Landesamt für Umwelt: Leitlinien zur vorläufigen Bewertung von PFC-Verunreinigungen in Wasser und Boden, 2017, www.lfu.bayern.de/publikationen/index.htm
- [3] Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg: Per- und polyfluorierte Chemikalien - Hintergrundwerte und mögliche Eintragsquellen in Böden in Nichtschadensfällen, 2016; fachdokumente.lubw.baden-wuerttemberg.de
- [4] 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), Projekt-Nr.: B 4.14, 2015, www.laenderfinanzierungsprogramm.de
- [5] Länderfinanzierungsprogramm Wasser, Boden und Abfall: 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, 2017, www.laenderfinanzierungsprogramm.de
- [6] Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie: Perfluorierte Chemikalien (PFC) in Hessen, Untersuchungsprogramm des HLUG, 2010, www.hlnug.de/themen/boden.html
- [7] Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie: Jahresbericht 2016, Artikel von H. Rückert: Grundwasserbeschaffenheit – Ausgewählte organische Spurenstoffe 2016, www.hlnug.de/ueber-uns/jahresberichte/jahresbericht-2016.html
- [8] Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie: Projektbericht des HLNUG für die Arbeitsgruppe beim RP Darmstadt „Kläranlageneinleitungen in oberirdische Gewässer und dadurch bedingte Spurenstoffeinträge in das Grundwasser im Hessischen Ried“, 2016, www.hlnug.de/themen/wasser/grundwasser/berichte/projektbericht-spurenstoffe.html
- [9] Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie: Grundwasserbeschaffenheitsbericht 2017
- [10] Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie: Fachinformationssystem Grundwasser- und Trinkwasserschutz Hessen (Gruschu), gruschu.hessen.de
- [11] Bundesamt für Infrastruktur, Umweltschutz und Dienstleistungen der Bundeswehr (BAI-UDBW): Bearbeitung von Verdachtsbereichen mit per- und polyfluorierten Chemikalien (PFC) auf von der Bundeswehr genutzten Liegenschaften, 2015
- [12] T. HELD, M. REINHARD: Analytierte PFAS – die Spitze des Eisbergs?
- [13] Bund/Länderarbeitsgemeinschaft Wasser: Ableitung von Geringfügigkeitsschwellen für das Grundwasser – Per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC), 2017, www.lawa.de/Publikationen-Veroeffentlichungen-nach-Sachgebieten-Grundwasser.html
- [14] F.T. LANGE et al.: Analytische Möglichkeiten zur Erfassung von sog. Präkursoren bei PFAS-Schadensfällen, altlasten annual 2018, www.hlnug.de/themen/altlasten/arbeitshilfen/altlasten-annual.html
- [15] T. STAHL: Umwelt- und Gewässerbelastungen durch Fluorchemikalien - Gefahr für unser Grundwasser? Vortrag auf dem 2. Wiesbadener Grundwassertag, 22. September 2015, www.hlnug.de/themen/wasser/hydrogeologie-wasserschutzgebiete/downloads/fortbildungs-und-vortragsveranstaltungen/2-wiesbadener-grundwassertag.html
- [16] T. STAHL, S. FALK, H. BRUNN: PFC – Anthropogen, ubiquitär und persistent, GIT Labor-Fachzeitschrift, 57. Jahrgang, April 2013, 222-225

- [17] T. STAHL et al.: Long-Term Lysimeter Experiment to Investigate the Leaching of Perfluoroalkyl Substances (PFASs) and the Carry-over from Soil to Plants - Results of a Pilot Study, dx.doi.org/10.1021/jf305003h, J. Agric. Food Chem. 2013, 61, 1784–1793
- [18] B. KLEIN: Auswaschung und Verlagerung von Perfluorierten Chemikalien (PFC) aus landwirtschaftlich genutzten Böden, Masterarbeit an der Fachhochschule Bingen, 2014
- [19] H. B. MARBACH: Das Stoffverhalten von perfluorierten Chemikalien (PFC) in den Wirkungspfaden Boden-Grundwasser und Boden-Pflanze unter besonderer Berücksichtigung von Perfluoroktansulfonat (PFOS)
- [20] Regierungspräsidium Karlsruhe: Internetauftritt der Stabsstelle PFC, rp.baden-wuerttemberg.de/rpk/Abt5/Ref541/PFC
- [21] Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg: PFC - Einträge in Böden durch Kompost und Klärschlamm, 2017, fachdokumente.lubw.baden-wuerttemberg.de
- [22] SABINE ANTON-KATZENBACH: Einzug der Ökologie, 2010, aufgerufen am 11.10.2018, www.rw-textilservice.de/einzug-der-oekologie/150/8657/230069#
- [23] Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen: PFC in Boden und Grundwasser, Ergebnisbericht des Workshops am 25.09.2017, www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/altlast/20171214_Ergebnisbericht_PFC_in_Boden_und_Grundwasser.pdf
- [24] Fortschreibung der vorläufigen Bewertung von per- und polyfluorierten Chemikalien (PFC) im Trinkwasser – Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission, Bundesgesundheitsbl 2017 · 60: 350–352, DOI 10.1007/s00103-016-2508-3
- [25] Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Karlsruhe, Perfluorierte Tenside in Fischen aus dem Bodensee, 2009, www.ua-bw.de/upload-doc/cvuaka/PFTinBodenseefischen_2009.pdf
- [26] H.-G. EDEL et al.: PFC-Grundwassersanierungen – Stand der Technik und Kostenvergleich, in: Handbuch Altlastensanierung und Flächenmanagement (HdA), 83. Aktualisierung, 3. Aufl., 2018