



Forum Abfalluntersuchung

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

Überarbeitete Version, Stand: Oktober 2024

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
Marion Grötzner	Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt
Dr. Ina Gründer	Gewerbeaufsichtsamt Hildesheim
Eva Knoll	Bayerisches Landesamt für Umwelt
Tanja Mackiw	LUBW Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg
Ute Nowatzki	Berliner Senatsverwaltung für Mobilität, Verkehr, Klimaschutz und Umwelt
Manuela Rieneck	Niedersächsisches Ministerium für Umwelt, Energie, Bauen und Klimaschutz
Florian Schaller	Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie
Bettina Streit	LUBW Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg
Dr. Janek Tomaschautzky	Landesbetrieb Hessisches Landeslabor
Dr. Regina Will	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen

Ergebnis zum LAGA-Auftrag PFAS-Bewertung und Analytik (1. Überarbeitung)

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.“

Mit der Überarbeitung des Dokumentes werden aktuelle Entwicklungen und neue Erkenntnisse aus dem Bereich der PFAS-Analytik sowie aktuelle Regelungen berücksichtigt.

Es existieren für PFAS folgende GFS/GOW:

Einzelstoff	GFS (µg/l) = PW MantelIV	GOW (µg/l)
Perfluorbutansäure	10,0	
Perfluorpentansäure		3,0
Perfluorhexansäure	6,0	
Perfluorheptansäure		0,3
Perfluoroctansäure	0,1	
Perfluornonansäure	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

Ziel des Arbeitsauftrages:

- 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 im Umweltbereich (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 i. d. R. von den Laboratorien (im akkreditierten Bereich) praktiziert. Hierbei ist folgendes anzumerken:

- Mit dem Anionenaustauscherharz lassen sich lediglich PFAS mit Säuregruppe anreichern/aufreinigen. Zur Bestimmung des Perfluorooctansulfonamids muss dieser Verfahrensschritt daher mit einem anderen SPE-Material (z. B. Aktivkohle) durchgeführt werden.
- Abweichend von den Vorgehensweisen in den Normverfahren ist generell für alle Einzelstoffe auch eine Direktinjektion der Lösung bzw. des Extraktes ohne SPE-Aufreinigung möglich.
- Abweichend von den Vorgehensweisen in den Normverfahren kann der Extrakt nach der SPE-Aufreinigung vor der Messung im Verhältnis 1:100 mit Wasser verdünnt werden. Durch diese Vorgehensweise lassen sich $BG \leq 0,1 \mu\text{g/kg TM}$ für die Feststoffanalytik erreichen.

Zusätzlich existiert mit der DIN EN 17892 ein Verfahren zur Bestimmung von PFAS-Einzelstoffen in Trinkwasser, welches 29 Stoffe explizit im Anwendungsbereich enthält (hier sind die 20 Stoffe enthalten, für deren Summe ab 12. Januar 2026 ein Trinkwassergrenzwert von $0,1 \mu\text{g/l}$ nach Trinkwasserverordnung gilt). Der Anwendungsbereich dieser Norm lässt sich um weitere Einzelstoffe erweitern und kann ggf. auch für andere Wässer angewendet werden. Die Norm beschreibt sowohl das Direktinjektions- als auch das SPE-Anreicherungsverfahren, wobei die Bestimmung mittels LC-MS/MS und mit Hilfe von internen Standards erfolgt.

Unter „Weitere PFAS mit $R1-(CF_2)_n-R2$, $n > 3$ “ 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.

Aus den Informationen führender Laboratorien ergibt sich, dass aktuell bis zu 60 PFAS-Einzelstoffe bestimmt werden (siehe nachfolgende 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 ($\mu\text{g/l}$)	GOW ($\mu\text{g/l}$)
TFA (Trifluoressigsäure)*		
PFPrA (Perfluorpropansäure)*		
PFBA (Perfluorbutansäure)	10,0	
PFPeA (Perfluorpentansäure)		3,0
PFHxA (Perfluorhexansäure)	6,0	
PFHpA (Perfluorheptansäure)		0,3
PFOA (Perfluorooctansäure)	0,1	
PFNA (Perfluornonansäure)	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 (Perfluorooctadecansäure)		0,1
TFMS (Trifluormethansulfonsäure)*		
PFES (Perfluorethansulfonsäure)*		

PFPoS (Perfluorpropansulfonsäure)*		
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 (Perfluornonansulfonsäure)		0,1
PFDS (Perfluordecansulfonsäure)		0,1
PFUnS (Perfluorundecansulfonsäure)		0,1
PFDoS (Perfluordodecansulfonsäure)		0,1
PFTriDS (Perfluortridecansulfonsäure)		0,1
PFBSA (Perfluorbutansulfonamid)		0,1
PFHxSA (Perfluorhexansulfonamid)		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, H4PFHxS)		0,1
6:2 FTS (6:2-Fluortelomersulfonsäure, H4PFOS)		0,1
8:2 FTS (8:2-Fluortelomersulfonsäure, H4PFDS)		0,1
10:2 FTS (10:2 Fluortelomersulfonsäure, H4PFDoS)		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
MeFOSA (N-Methylperfluoroctansulfonamid)		0,1
MeFOSAA (N-Methylperfluoroctansulfonamidoessigsäure)		0,1
EtFOSA (N-Ethylperfluoroctansulfonamid)		0,1
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-Perfluordodecansäure)		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 (Perfluorhexylperfluoroctylphosphinsäure)		0,1

* ultrakurzkettige PFAS werden nur in Wasserproben bestimmt

 GFS/GOW explizit genannt	 Weitere PFAS mit R1-(CF ₂) _n -R2, n>3	 Kein GFS/GOW vorhanden, Stoff fällt nicht unter „Weitere PFAS mit R1-(CF ₂) _n -R2, n>3“
---	--	--

Ergebnis des Arbeitsauftrages:

Mit den beiden etablierten Normverfahren für den Wasser- sowie Boden-/Feststoffbereich lassen sich alle 13 explizit genannten Einzelverbindungen, für die GFS/GOW existieren, bestimmen. Eine leichte Modifizierung der Verfahren ist dafür notwendig. Der Untersuchungsumfang kann nach derzeitigem Stand auf bis zu 60 Einzelstoffe ausgeweitet werden (s. o.). Neben den 13 genannten Verbindungen sind 41 davon „weitere PFAS mit R1-(CF₂)_n-R₂, n>3“, für die ein GOW von 0,1 µg/l existiert. Für 6 der bestimmaren PFAS existiert weder ein GFS-Wert noch ein GOW.

Nach aktuellem Stand der Technik lassen sich für Einzelstoffe bei Feststoffen BG von bis zu 0,1 µg/kg TM und für wässrige Matrices von bis zu 0,001 µg/l erreichen. Hierfür ist ggf. eine Modifizierung des Verfahrens notwendig (s. o.). Für die Ermittlung von Hintergrundwerten und zur Abgrenzung von Schadensfällen im Bereich Boden hat der FBU zusätzliche Empfehlungen zur PFAS-Analytik veröffentlicht [5].

Zusätzliche Informationen zur PFAS-Bewertung:

An dieser Stelle sei auf die durch das UBA publizierten Neubewertungen von PFAS-Einzelstoffen hingewiesen [1]. Es ist damit zu rechnen, dass diese Neubewertungen einzelner PFAS mittelfristig in umweltrechtlichen Regelungen Berücksichtigung finden.

Zusätzlich existiert seit 2022 der Leitfaden des BMUV zur PFAS-Bewertung [4].

Zusätzliche Informationen zur PFAS-Analytik:

Es existiert ein Normentwurf für den Feststoffbereich aus den Niederlanden zur PFAS-Einzelstoffanalytik. Dieser entspricht mit leichten Modifikationen der Vorgehensweise nach DIN 38414-14 (Extraktionsmittel: ACN möglich; SPE mit Aktivkohle) und enthält über 40 Einzelstoffe im Anwendungsbereich. Da diese Norm auf europäischer Ebene (CEN) erscheinen soll, wird sie voraussichtlich die DIN 38414-14 ersetzen. Die Vergleichsuntersuchung zu diesem Projekt wurde abgeschlossen und wird aktuell diskutiert. Mit einer Veröffentlichung der finalen Norm ist ab 2025 zu rechnen. Die Norm strebt eine BG von ~ 0,1 µg/kg je Einzelsubstanz an.

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 [2] 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 bis um den 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.

Zur Prüfung auf nicht in der Einzelstoffanalytik enthaltener PFAS und 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 Perfluorcarbonsäuren oxidiert, die nach den oben genannten Verfahren bestimmt werden können. Eine Abschätzung über zukünftig neu entstehende Einzelstoffe im Untersuchungsmedium kann dadurch ermöglicht werden. Für den TOP-Assay in Wässern bzw. Eluat existiert das genormte Verfahren DIN 3608.

Eine TOP-Assay-Bestimmung im Feststoff (Methanolextraktion oder direkte Oxidation des Feststoffs – sog. dTOP) ist grundsätzlich ebenfalls möglich, wobei gerade zum dTOP aktuell nur wenige Forschungsergebnisse vorhanden sind (siehe z. B. [3]). Mit dem Feststoff-TOP-Assay dürften prinzipbedingt auch nicht extrahierbare, z. B. polymere Vorläufer erfasst werden (z. B. diPAP). Allerdings sind die BG im Feststoffbereich grundsätzlich deutlich höher als bei Eluat- bzw. Wasseruntersuchungen (s. o.).

Ebenso kann es sinnvoll sein, zusätzlich zur Einzelstoffanalytik die gesamten adsorbierbaren organischen Fluorverbindungen (AOF) im Wasser (z. B. DIN 38409-59) bzw. die gesamten extrahierbaren Fluorverbindungen (EOF; siehe auch [3]) im Boden/Feststoff zu bestimmen. Die EOF-Bestimmung erfolgt nach Methanolextraktion, es werden also die unter diesen Versuchsbedingungen extrahierbaren organischen Fluorverbindungen erfasst.

Die Nachfolgende Tabelle enthält die bisher genormten Verfahren zur PFAS-Analytik im Umweltbereich:

Bezeichnung	Verfahren
DIN 38414-14	Einzelstoffanalytik Feststoff
DIN 38407-42	Einzelstoffanalytik Wasser
DIN EN 17892	Einzelstoffanalytik (Trink-)Wasser
DIN 3608	TOP-Assay Wasser/Eluat
DIN 38409-59	AOF Wasser
ISO 21675	Einzelstoffanalytik Wasser – kommt in Deutschland nicht zur Anwendung

Abkürzungsverzeichnis:

ACN	Acetonitril
AOF	Adsorbierbare organische Fluorverbindungen
ATA	Ausschuss für Abfalltechnik
BMUV	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz
CEN	Europäisches Komitee für Normung (Comité Européen de Normalisation)
DIN	Deutsches Institut für Normung
EOF	Extrahierbare organische Fluorverbindungen
FBU	Fachbeirat Bodenuntersuchungen
GFS	Geringfügigkeitsschwelle
GOW	Gesundheitlicher Orientierungswert
(HP)LC-MS/MS	(Hochleistungs)flüssigkeitschromatografie 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 precursor
UBA	Umweltbundesamt

Literaturquellen:

- [1] https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/13195/dokumente/empfehlung_des_umweltbundesamtes_-_bewertung_der_pfas-20_aus_der_trinkwasserverordnung.pdf
- [2] <https://pd.lubw.de/10185>
- [3] <https://pd.lubw.de/64684>
- [4] https://www.bmu.de/fileadmin/Daten_BMU/Download_PDF/Bodenschutz/pfas_leitfaden_bf.pdf
- [5] https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/359/dokumente/fbu_2024_bestimmung_pfas_im_boden_20240426.pdf