

ENTSCHEIDUNGSGRUNDLAGEN FÜR DEN VOLLZUG BEI PFAS-BELASTETEN STANDORTEN IN DER SCHWEIZ

EXPERTENBERICHT IM AUFTRAG DES BUNDESAMTES FÜR UMWELT (BAFU)

12. JULI 2021

Auftraggeberin

Bundesamt für Umwelt (BAFU), Abt. Boden und Biotechnologie, Sektion Altlasten, CH-3003 Bern

Auftragnehmerin

Arcadis Schweiz AG, Ifangstrasse 3, CH-8952 Schlieren

Berichtsv Verfasser

Lukas Gasser	Arcadis Schweiz AG (Leitung)
Thomas Held	Arcadis Deutschland GmbH
Fritz Krieg	Arcadis Schweiz AG
Luzia Kathriner	Arcadis Schweiz AG
Alicia Lipsky	Arcadis Schweiz AG
Michael Reinhard	Arcadis Deutschland GmbH

Begleitung BAFU

Rolf Kettler	BAFU, Abt. Boden und Biotechnologie
Monika Schwab-Wyssner	BAFU, Abt. Boden und Biotechnologie (Projektleitung)
Christiane Wermeille	BAFU, Abt. Boden und Biotechnologie (Sektionschefin Altlasten)

Begleitgruppe Teilprojekte 2 und 3

TP 2: Stoffeigenschaften, Referenzwerte / TP 3: Untersuchungsstrategie, Analytik

Andreas Buser	BAFU, Sekt. Industriechemikalien
Nicole Chollet	AWA Bern
Alain Davit	OECF Genève
Carole Guggenheim	AWEL Zürich
Anke Hofacker	BAFU, Sekt. Wasserqualität
Achim Kayser	AfU Thurgau
Jürgen van der Voet	AfU Aargau
Miriam Reinhardt	BAFU, Sekt. Hydrogeologische Grundlagen
Karl Stransky	AfU Solothurn
Matthias Stuhmann	AUE Basel-Landschaft
Murielle Voutaz	DUW Wallis

Expertengruppe Teilprojekt 4

TP 4: Sanierungsmethoden und Abfallentsorgung

Ursin Ginsig	Vertreter ARV
Achim Kayser	AfU Thurgau
Rainer Kegel	BAFU, Sekt. Industrie und Feuerungen
Martin Luther	BAFU, Sekt. Industrieabfälle
Michael Madliger	AfU Aargau
Beat Müller	BAFU, Sekt. Industrie und Feuerungen
Veronika Scholz	Lonza AG
Martin Tschan	cemsuisse

Diese Studie wurde im Auftrag des BAFU verfasst. Für den Inhalt ist allein die Auftragnehmerin verantwortlich.

Verdankung

Der vorliegende Bericht stützt sich auf den Bericht «Sanierungsmanagement für lokale und flächenhafte PFAS-Kontaminationen» des deutschen Umweltbundesamtes (UBA, 2020). Dabei wurden mit gewissen Anpassungen auf schweizerische Verhältnisse ganze Textpassagen übernommen. Diese Verwendung erfolgte mit freundlicher Genehmigung des Umweltbundesamtes und der Autoren Thomas Held und Michael Reinhard (Arcadis Deutschland GmbH).

Inhalt

1	EINLEITUNG	1
2	ÜBERSICHT ÜBER DIE PFAS-STOFFGRUPPE	3
3	PHYSIKOCHEMISCHE EIGENSCHAFTEN VON PFAS	6
4	UMWELTVERHALTEN	8
4.1	Transport- und Mobilisierungsverhalten	8
4.1.1	Sorption	8
4.1.2	Elution	10
4.2	Verteilung im gesättigten und ungesättigten Untergrund	10
4.2.1	Retardation	10
4.2.2	Verteilungsprozesse	11
4.2.3	Anreicherung an der Luft-Wasser-Grenzfläche	12
4.3	Mikrobielle Biotransformation	12
4.4	Aufnahme in Pflanzen	13
4.5	Bioakkumulation in tierischen Organismen	15
5	ÖKOTOXIKOLOGIE UND HUMANTOXIKOLOGIE	17
5.1	Ökotoxikologie	17
5.2	Humantoxikologie	17
6	EINSATZ VON PFAS	20
6.1	Überblick	20
6.2	Einsatz nach Branchen und relevante Stoffe	21
6.2.1	Löschmitteleinsätze	21
6.2.1.1	Allgemeiner Anwendungszeitraum	21
6.2.1.2	Brandlöschungen	22
6.2.1.3	Brandübungsplätze	22
6.2.1.4	Relevante Branchen / Industrien	23
6.2.2	Herstellung von Metallerzeugnissen	23
6.2.3	Herstellung von Textilien	24
6.2.4	Herstellung von Datenverarbeitungsgeräten, elektronischen und optischen Erzeugnissen (Halbleiterindustrie)	25
6.2.5	Herstellung von Druckerzeugnissen; Vervielfältigung von bespielten Ton-, Bild- und Datenträgern	26
6.2.6	Herstellung von Papier, Pappe und Waren daraus	26

6.2.7	Herstellung von chemischen Erzeugnissen	27
6.2.8	Ehemalige und heutige Deponien, Entsorgungsbetriebe	29
6.3	Priorisierung für die Schweiz	29
7	ERFASSUNG IM KATASTER DER BELASTETEN STANDORTE	31
7.1	Grundlagen	31
7.2	Ablagerungsstandorte	32
7.3	Unfallstandorte	33
7.4	Betriebsstandorte	33
8	BEURTEILUNGS- UND REFERENZWERTE	35
8.1	Internationale Beurteilungs- und Referenzwerte	35
8.2	Aktueller Stand in der Schweiz	36
8.2.1	Herleitungsmethoden	36
8.2.2	Konzentrationswerte	36
8.2.3	Abfallgrenzwerte	37
8.3	Ausblick Grenzwerte Schweiz	38
8.3.1	Konzentrationswerte	38
8.3.2	Abfall-Grenzwerte	39
9	ANALYTISCHER NACHWEIS	40
9.1	Probenahme	40
9.2	Analytische Verfahren	42
9.2.1	Einzelstoffanalytik	42
9.2.2	Analytik Summenparameter	42
9.2.2.1	Adsorbierbare organische Fluorverbindungen (AOF)	42
9.2.2.2	Extrahierbare organische Fluorverbindungen (EOF)	43
9.2.2.3	Total Oxidizable Precursor-Verfahren (TOP Assay)	43
10	ANALYTIK- UND UNTERSUCHUNGSSTRATEGIE	46
10.1	Analytikstrategie	46
10.2	Untersuchungsstrategie	46
11	SANIERUNGSVERFAHREN	48
11.1	Überblick	48
11.2	In-situ Sanierungsverfahren	49
11.2.1	Immobilisierung	49
11.2.2	In-situ Auswaschung (Spülung)	52
11.2.3	Phytosanierung	53
11.2.4	In-situ Schaumfraktionierung	53
11.2.5	Pump and Treat	55

11.3	On-site Sanierungsverfahren	55
11.4	Off-Site Sanierungsverfahren	55
12	AUFBEREITUNGSVERFAHREN GRUNDWASSER	56
12.1	Sorption an Trägermaterialien	56
12.1.1	Sorption an Aktivkohle	56
12.1.2	Sorption an Ionentauscher	58
12.1.3	Sorption an Polymere oder andere Stoffe	61
12.1.4	PerfluorAd®	63
12.2	Membranfiltration	64
12.3	Ozofraktionierung	66
12.4	Ultraschall-Behandlung (Sonolyse)	68
12.5	Advanced Oxidation/Reduction	71
12.6	Elektrochemische Verfahren	74
12.6.1	Elektrochemische Oxidation	74
12.6.2	Elektrokoagulation	75
12.7	Ausblick	76
13	ABFALL UND ENTSORGUNG	77
13.1	Verfahren zur Behandlung von Aushubmaterial	77
13.1.1	Sondermüll-/Hochtemperaturverbrennungsanlagen	77
13.1.2	Thermische Desorption	79
13.1.3	Zementwerk	80
13.1.4	Bodenwäsche	82
13.1.5	Sonstige Verfahren	84
13.2	Deponierung	85
13.3	Fazit Abfall und Entsorgung	85
14	LITERATURVERZEICHNIS	86

Tabellen

Tab. 1:	Beispiele für Retardationsfaktoren einiger PFAS	11
Tab. 2:	Entwicklung des TDI von PFOA und PFOS in den vergangenen 12 Jahren.	35
Tab. 3:	Aktuelle standortspezifische Konzentrationswerte für PFAS	37
Tab. 4:	Aktuelle standortspezifische Abfallgrenzwerte	37
Tab. 5:	Übersicht der nicht zulässigen und zulässigen Gegenstände bei der PFAS-Probenahme	40
Tab. 6:	Vor- und Nachteile des TOP-Verfahrens.	45
Tab. 7:	Kenngrossen Nanofiltration und Umkehrosmose	65
Tab. 8:	Ergebnisse von PFAS-Abbauversuchen mit aktiviertem Persulfat	72

Abbildungen

Abb. 1:	Strukturformeln von PFOA und PFOS	3
Abb. 2:	Beispiele unterschiedlicher geladener Vorläuferverbindungen	4
Abb. 3:	Einteilung der PFAS	5
Abb. 4:	Tensidstruktur der PFAS	6
Abb. 5:	Henry-Koeffizienten ausgewählter PFAS und konventioneller Schadstoffe bei 20°C	7
Abb. 6:	PFAS-Stoffverteilung in verschiedenen Umweltkompartimenten	8
Abb. 7:	Konzeptionelle Darstellung der möglichen Sorptionsmechanismen von PFAS an Böden/ Untergrund oder Sedimenten	9
Abb. 8:	Relative Potenzfaktoren (RPF) und 90 % Vertrauensintervall für PFAS	19
Abb. 9:	Strukturformeln von Capstone A (links) und Capstone B (rechts)	21
Abb. 10:	Chemische Struktur von SAmPAP	27
Abb. 11:	Chemische Struktur cyclischer Verbindungen	28
Abb. 12:	Ablaufschema für die Nacherfassung mit PFAS belasteter Standorte	32
Abb. 13:	Analyse auf die Gesamtmenge der oxidierbaren Vorläuferverbindungen	44
Abb. 14:	Wiederfindung der PFAS nach Oxidation	44
Abb. 15:	Korrelation AOF- und TOP-Verfahren	45
Abb. 16:	Übersicht Sanierungsverfahren	48
Abb. 17:	Übersicht In-situ Sanierungsverfahren	49
Abb. 18:	Prinzip des In- situ Schaumfraktionierung-Verfahrens	54

Abb. 19:	Durchbruchkurven für PFBA, PFOA und PFOS	57
Abb. 20:	PerfluorAd®-Verfahrensschema	63
Abb. 21:	Prinzip der Membranfiltration	65
Abb. 22:	Konzept der Schaumfraktionierung	66
Abb. 23:	Ozofraktionierungs-Verfahrenskonzept	67
Abb. 24:	Ozofraktionierung: Ergebnisse im technischen Massstab	68
Abb. 25:	Prinzip der Sonolyse	69
Abb. 26:	Abbau eines definierten AFFF-Produktes, gelöst in Wasser	72
Abb. 27:	Prinzip der elektrochemischen Oxidation	74
Abb. 28:	Mögliche Sanierungsverfahren für Grundwasser	76
Abb. 29:	Schema der Sondermüllverbrennungsanlage der HIM Indaver in Biebesheim DE	77
Abb. 30:	Sondermüllverbrennungsanlagen in der EU	78
Abb. 31:	Aufbau des patentierten „VEG Vapor Generator“	79
Abb. 32:	Thermische Desorption von PFAS bei 590 °C und 950 °C	80
Abb. 33:	Schema der Zementherstellung	81
Abb. 34:	Aufbereitungstechnik am Beispiel der Erd- und Schotteraufbereitungsanlage Rümlang ESAR	82

Abkürzungsverzeichnis (Allgemein)

A _{ai}	spezifische Luft-Wasser-Grenzfläche [cm ² /cm ³]
AFFF (AR)	Aqueous Film Forming Foam (Alcohol Resistant)
AFFF	Aqueous Film Forming Foam (Wasserfilmbildende Schaummittel)
AltIV	Altlasten-Verordnung
AOF	adsorbierbares organisch gebundenen Fluor
BAF	Bioakkumulationsfaktor
BSAF	Biota-Sediment-Akkumulationsfaktor
C _F	Konzentration im Feststoff
C _w	Konzentration im Wasser
CKW	Chlorierte Kohlenwasserstoffe
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff (Dissolved organic carbon)
DU	Detailuntersuchung
ECF	elektrochemische Fluorierung
EFSA	Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit
EOF	extrahierbares organisch gebundenes Fluor
FCH	Fluorcarbonharze
FFFP	Film Forming Fluoroprotein Foam
FFFP (AR)	Film Forming Fluoroprotein Foam (Alcohol Resistant)
f _{oc}	Gehalt an organischem Kohlenstoff (fraction of organic carbon)
FP (AR)	Fluoro Protein Foam (Alcohol Resistant)
FP	Fluoro Protein Foam
FTOH	Fluortelomeralkohole
K _{ai}	Luft-Wasser-Adsorptionskoeffizient [cm ³ /cm ²]
K _{bS}	Kataster der belasteten Standorte
K _D	Feststoff-Wasser-Verteilungskoeffizient
K _{oc}	Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient
MNA	Monitored Natural Attenuation
n _e	durchflusswirksame Porosität
NER	Non-extractable Residues
NF	Nanofiltration
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
OM	Organisches Material
PNEC	predicted no effect concentration
POP	persistenten organischen Schadstoffen (persistent organic pollutant)
R	Retardationsfaktor
RPF	Relativer Potenzfaktor

RIVM	niederländisches Nationales Institut für öffentliche Gesundheit und Umwelt
SAVA	Sonderabfallverbrennungsanlagen
TBDV	Verordnung des EDI über Trinkwasser sowie Wasser in öffentlich zugänglichen Bädern und Duschanlagen
TDI	Tolerable Daily Intake
TEF	Toxizitätsäquivalenzfaktor
TIC	Total inorganic carbon
TOC	Total organic carbon
TWI	Tolerable Weekly Intake
TZW	Technologiezentrum Wasser
USG	Bundesgesetz über den Umweltschutz
VASA	Verordnung über die Abgabe zur Sanierung von Altlasten
VEG	Vapor Energy Generator
VOF	flüchtiges organisches Fluor (volatile organic flourine)
VU	Voruntersuchung
θ_w	volumetrischer Wassergehalt
ρ_{Matrix}	Trockenraumdichte der Aquifermatrix

Abkürzungsverzeichnis (fluorierte Verbindungen)

6:2-FTOH	6:2-Fluortelomeralkohol
6:2-FTS	6:2-Fluortelomersulfonsäure (Synonym zu H4PFOS)
6:2-FtTAoS	6:2-Fluorotelomerthioetheramid-sulfonat
FTOH	Fluorotelomeralkohole
H4PFOS	1H,1H,2H,2H-Polyfluorooctansulfonsäure (Synonym zu 6:2-FTS)
N-EtFOSAA	N-Ethyl-Perfluorooctansulfonamidacetat
PAP	Polyalkylphosphate
PFAA	Perfluoralkansäuren
PFAS	Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen
PFBA	Perfluorbutansäure
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure
PFC	Per- und polyfluorierte Chemikalien
PFCA	Perfluorsäuren
PFDA	Perfluordecansäure
PFDoDA	Perfluordodecansäure
PFDS	Perfluordecansulfonsäure
PFHpA	Perfluorheptansäure
PFHxA	Perfluorhexansäure
PFHxS	Perfluorhexansulfonsäure
PFNA	Perfluornonansäure
PFOA	Perfluorooctansäure
PFOS	Perfluorooctansulfonsäure
PFOSA	Perfluorooctansulfonamid
PFPE	Perfluorpolyether
PFPeA/PFPA	Perfluorpentansäure
PFSA	Perfluorsulfonsäuren
PFUnDA	Perfluorundecansäure
POSF	Perfluorooctansulfonylfluorid
PTFE	Polytetrafluorethylen

1 EINLEITUNG

PFAS (per- und polyfluorierte Alkylverbindungen), eine Stoffgruppe mit heute ca. 5'000 bekannten Verbindungen, geraten in jüngster Zeit zunehmend in den Fokus der Medien und damit der Öffentlichkeit. So titelte der K-Tipp am 19. Januar 2021: «In fast jedem dritten Engadiner Fisch steckt riskantes Fluor. Das Gift stammt vom Skiwachs der Langläufer» oder die Zeitschrift Beobachter am 21. Februar 2021: «Im Gemüse, im Trinkwasser, im Handy, in Kleidern, in Kosmetika – und in unserem Blut: Die giftigen Fluorverbindungen PFAS sind allgegenwärtig. Sie schaden der Gesundheit.», so die Schlagzeilen.

Die Produktion von PFAS begann in den 1950er Jahren, aber erst etwa seit Beginn der 1970er erfolgte ein umfangreicherer Einsatz der Chemikalien im industriellen Massstab. Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen wurden aufgrund ihrer Eigenschaften – u.a. hitzebeständig, wasser- und fettabweisend, tensidische Wirkung – sowohl in der industriellen Produktion als auch in den verschiedensten Publikumsprodukten eingesetzt. Sie werden es - von wenigen Verbindungen abgesehen - auch heute noch.

Bekanntheit erlangte die PFAS-Problematik Ende der 1990er Jahre, als in der Umgebung eines Chemiewerkes in den USA, in welchem seit den 1950er Jahren Teflon hergestellt wurde, festgestellt wurde, dass die Konzentrationen der Perfluorooctansäure (PFOA) im Blut der Menschen, die in der Umgebung des Werks lebten, deutlich erhöht waren. Die in der Folge durchgeführten Untersuchungen ergaben, dass erhöhte PFOA-Werte im Blut diverse schwerwiegende Krankheiten begünstigen.

Mit zunehmender Forschungstätigkeit zeigte sich, dass die PFAS deutlich toxischer sind, als die Erstbefunde erahnen liessen. So wurde von der Europäischen Food Safety Agency für PFOA noch 2008 eine tolerierbare tägliche Aufnahme von 1'500 ng pro kg Körpergewicht postuliert, 2020 dann für die Summe von 4 PFAS inkl. PFOA eine solche von 0.63 ng pro kg Körpergewicht. Die toxikologische Datenbasis für PFAS ist auch aktuell noch dürftig und beschränkt sich hauptsächlich auf die beiden Verbindungen PFOA und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS).

Das auch von der Schweiz ratifizierte Stockholm Übereinkommen über persistente organische Schadstoffe (Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants) trat 2004 in Kraft. Im Jahr 2009 wurden PFOS, ihre Salze und Perfluorooctansulfonylfluorid, 2019 PFOA, ihre Salze und PFOA-verbundene Verbindungen in Anhang des Übereinkommens aufgenommen. Dadurch wurden die Herstellung, die Einfuhr und die Verwendung dieser Stoffe bis auf gewisse spezifische Ausnahmen verboten. Die Verbote wurden durch ihre Aufnahme in den Anhang 1.16 der Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung (ChemRRV) in nationales Recht überführt, wo sie 2011 bzw. 2021 in Kraft traten. Die Herstellung, die Einfuhr, das Inverkehrbringen und die Verwendung von vielen der übrigen PFAS unterliegen gegenwärtig keinen spezifischen Einschränkungen.

Bei der Produktion und Verwendung PFAS-haltiger Produkte gelangten PFAS oft auch in die Umwelt und führten zu Belastungen in Boden, Untergrund und Grundwasser. Hervorzuheben ist dabei die Verwendung von PFAS haltigen Feuerlöschschäumen, die auf Brandübungsplätzen aber auch bei Brandereignissen zu Umweltschäden geführt haben. Aber auch bei galvanischen Betrieben, bei der Herstellung von chemischen Erzeugnissen, in der Textilindustrie, bei der Farb- und Lackherstellung und weiteren Branchen können durch die Verwendung von PFAS Umweltschäden entstanden sein.

Im schweizerischen Gewässerschutz- und Umweltschutzrecht bzw. in den entsprechenden Verordnungen fehlen gesetzliche Vorschriften und Beurteilungswerte für PFAS bisher weitgehend. Die ersten standortspezifischen Konzentrations- und Abfallgrenzwerte für die Beurteilung eines mit PFAS belasteten Standorts wurden vom BAFU 2016 bewilligt. In der Zwischenzeit mehren sich die Untersuchungen auf PFAS-Standorten und der Bedarf an schweizweit gültigen Beurteilungswerten ist dringend.

Der vorliegende Bericht gibt eine Übersicht über die Stoffgruppe der PFAS, deren Eigenschaften sowie deren Umweltverhalten, zeigt die aktuellen Kenntnisse zur Human- und Ökotoxizität auf. Weiter wird eine Übersicht zum Einsatz von PFAS in den verschiedenen Branchen gegeben. Überlegungen betreffend der Aufnahme von PFAS-Standorten in den Kataster der belasteten Standorte und zur Festlegung von Konzentrations- und Abfallgrenzwerten werden ebenso aufgezeigt, wie zur Untersuchung dieser Standorte. Last but not least, wird eine Übersicht über die aktuell verfügbaren und künftig denkbaren Sanierungsverfahren gegeben und es wird auf die Problematik der Abfallentsorgung eingegangen.

Der Bericht gibt den aktuellen Stand des Wissens wieder und erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

2 ÜBERSICHT ÜBER DIE PFAS-STOFFGRUPPE

Die Stoffgruppe der per- und polyfluorierten Alkylverbindungen (PFAS¹, von engl. *per- and polyfluoroalkyl substances*) umfasst je nach Quelle 3'000 bis mehr als 4'700 chemische Substanzen (KEMI, 2015; Wang et al., 2017), die jeweils als gemeinsames Strukturelement einen fluorierten Alkylrest (sogenannte Perfluoralkylgruppe) enthalten (Buck et al., 2011). Die PFAS-Moleküle lassen sich aufgrund ihrer Substanzklassen (z.B. Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppe, Alkohole), ihrer Kettenlänge sowie aufgrund ihres Fluorierungs- (per- oder polyfluoriert) und Verzweigungsgrads unterteilen. Zu den PFAS zählen neben den Einzelmolekülen auch Polymere (z.B. Teflon: Polytetrafluorethylen; PTFE).

Die wohl bekanntesten PFAS sind die Perfluoralkansäuren (PFAA). Diese sind vollständig fluoriert, besitzen eine polare Endgruppe und können weiter in Perfluorcarbonsäuren (PFCA) wie PFOA und Perfluorsulfonsäuren (PFSA) wie PFOS unterteilt werden.

In der Nomenklatur der Einzelsubstanzen wird die endständige Substanzklasse (Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppe) mit «A» bzw. mit «S» angegeben. Der dritte (bzw. auch vierte) Buchstabe steht für die Kettenlänge (siehe Abb. 1). So steht beispielweise bei PFOA das „O“ (Octan) für die Kettenlänge von 8 Kohlenstoffatomen². Zu beachten ist, dass bei PFOS alle 8 C-Atome fluoriert sind, während dies bei PFOA nur auf 7 C-Atome zutrifft, das achte C-Atom ist Teil der Carbonsäuregruppe.

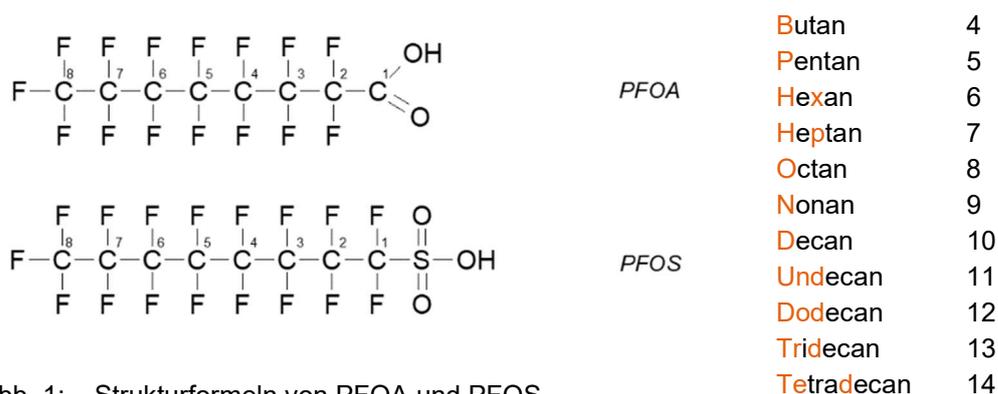


Abb. 1: Strukturformeln von PFOA und PFOS

Die PFAS werden entsprechend ihrer Kettenlänge in langkettige und kurzkettige Verbindungen eingeteilt (OECD 2014). Dabei gelten nach der OECD-Definition die nachfolgenden Verbindungen als langkettige PFAS:

- Perfluorcarbonsäuren mit einer Kettenlänge \geq C8 (z.B. PFOA),
- Perfluorsulfonsäuren mit einer Kettenlänge \geq C6 (z.B. PFHxS oder PFOS),
- Vorläufer der Perfluorcarbon- und Perfluorsulfonsäuren

Diese Unterscheidung wurde getroffen, da die langkettigen Verbindungen toxischer sind. Ob diese „scharfe“ Unterteilung der effektiven toxikologischen Wirkung der Substanzen entspricht, ist gegenwärtig noch unklar.

¹ Auf Deutsch ist auch die Abkürzung PFC (per- und polyfluorierte Chemikalien) gebräuchlich, während die Abkürzung PFT (perfluorierte Tenside) heute kaum mehr verwendet wird.

² Die Säuren liegen bei Umweltbedingungen dissoziiert bzw. in Salzform vor; man spricht dann von Carboxylaten und Sulfonaten.

Beide Substanzklassen, Perfluorcarbon- und Perfluorsulfonsäuren, mit Kettenlängen üblicherweise zwischen 2 und 18 Kohlenstoffatomen werden ab einer Kettenlänge von C₄ auch als perfluorierte Tenside bezeichnet.

PFAS-Moleküle können entweder teilweise (poly-) oder vollständig (per-) fluoriert sein. Dabei werden die weniger persistenten polyfluorierten PFAS oft auch als Vorläufersubstanzen bzw. Precursor auf Englisch (nachfolgend Vorläufer genannt) bezeichnet, da diese mikrobiell zu den stark persistenten perfluorierten Verbindungen umgewandelt werden können. Der nicht-fluorierte Rest der Vorläufer kann sowohl negativ (anionisch) geladen (z.B. Carboxylate, Sulfonate, Phosphate), positiv (kationisch) geladen (z.B. quartäre Ammoniumverbindungen) oder neutral (z.B. Sulfonamide) sein (Abb. 2).

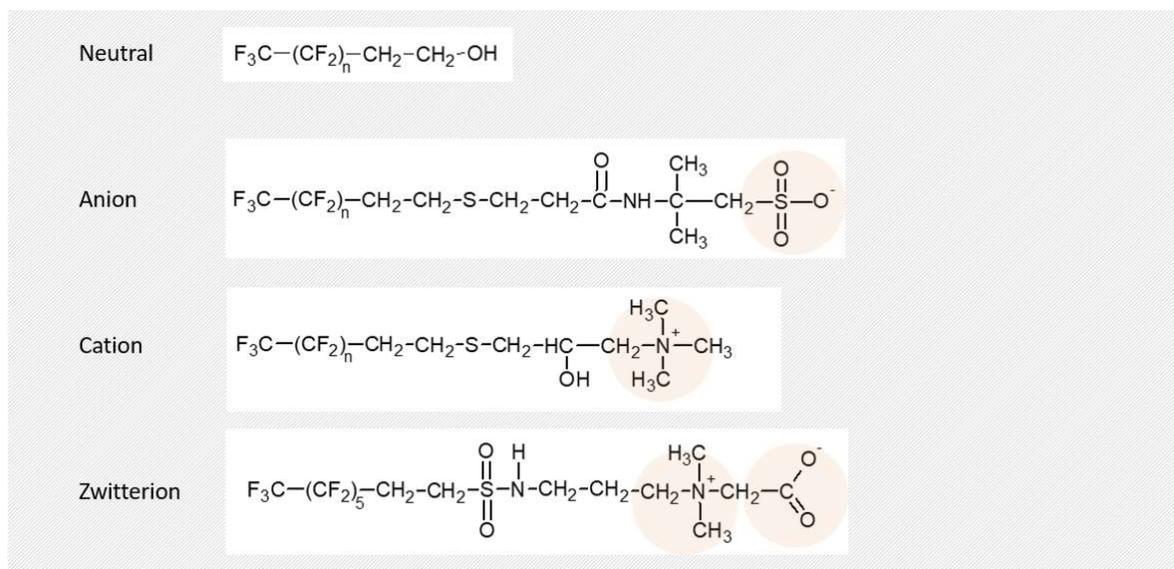


Abb. 2: Beispiele unterschiedlicher geladener Vorläuferverbindungen

Es gibt sowohl lineare als auch verzweigte PFAS-Moleküle. Der Verzweigungsgrad ist insbesondere auf die Herstellungsmethode zurückzuführen. Für die industrielle Produktion von poly- und perfluorierten Verbindungen sind zwei Verfahren relevant: (1) die elektrochemische Fluorierung (ECF) und (2) die Fluortelomerisierung. Vor allem bei der elektrochemischen Fluorierung entstehen nicht nur lineare, sondern auch verzweigte Moleküle. Bei der moderneren, später überwiegend genutzten Telomerisierung ist die Produktausbeute höher und die Bildung von Nebenprodukten geringer.

Neben Einzelmolekülen zählen auch Polymere (z.B. Teflon: Polytetrafluorethylen; PTFE) zu den PFAS (Teng, 2012). Einige fluorierte Polymere, wie z.B. bestimmte fluorierte Polyacrylate (auch als Fluorcarbonharze (FCH) bezeichnet) werden für eine wasser- und schmutzabweisende Behandlung von Textilien, eingesetzt. Bei der Herstellung der Polymere wurde PFOS nie verwendet, dagegen wurde PFOA früher als Emulgator eingesetzt. Eine zusammenfassende Einteilung der PFAS ist in Abb. 3 gezeigt.

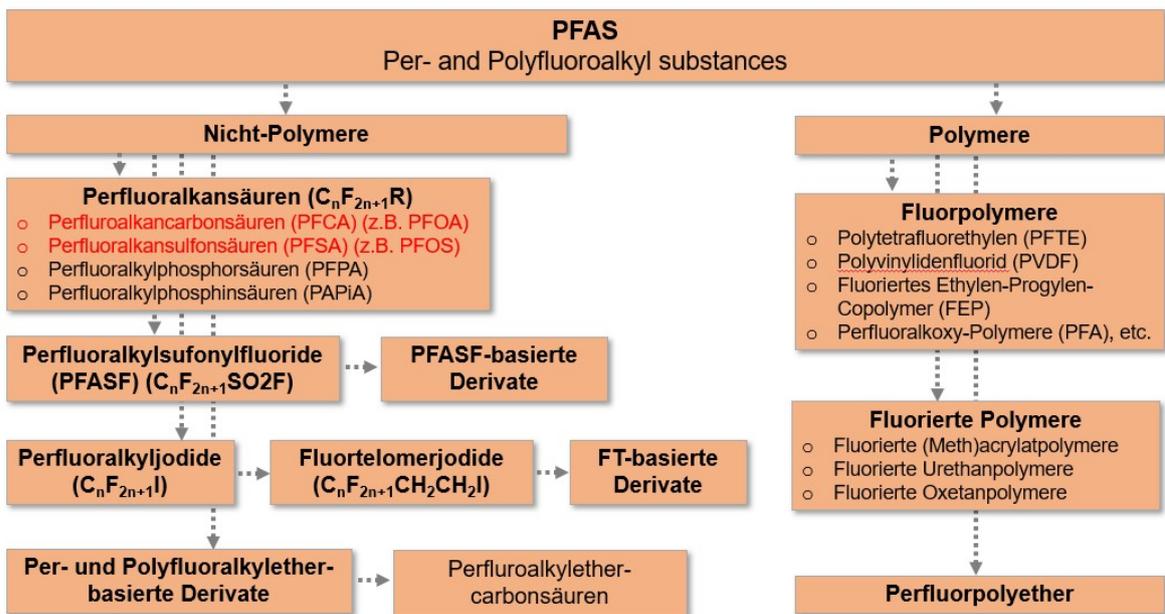


Abb. 3: Einteilung der PFAS (Gellrich, 2014; Knepper et al., 2014)

3 PHYSIKOCHEMISCHE EIGENSCHAFTEN VON PFAS

Viele PFAS bestehen aus einer hydrophoben poly- oder perfluorierten Kohlenstoffkette und einem hydrophilen Kopf (z.B. einer Carboxylat- und bzw. Sulfonatgruppe) (Abb. 4). Daraus resultiert ein amphiphiler, oberflächenaktiver Charakter, weshalb manche PFAS als Tenside verwendet werden. Im Gegensatz zu den üblichen Tensiden haben die PFAS zudem einen lipophoben Charakter, d.h. sie weisen neben Wasser auch Öle, Fette und andere unpolare Verbindungen sowie Schmutzpartikel ab. Perfluortenside haben zudem die Fähigkeit, sich einerseits an Phasengrenzen anzureichern und andererseits Mizellen zu bilden (LANUV NRW, 2011). Nicht alle PFAS weisen jedoch tensidische Eigenschaften auf.

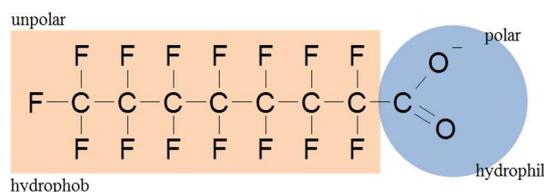


Abb. 4: Tensidstruktur der PFAS

Fluor besitzt von allen Atomen die höchste Elektronegativität, hat ein hohes Ionisationspotential und eine sehr geringe Polarisierbarkeit. Die kovalente Kohlenstoff-Fluorbindung ist eine der stabilsten Bindungen in der organischen Chemie. Die dichte Elektronenpackung des Fluors wirkt als eine Art Schutzschild, welches die perfluorierten Verbindungen vor Angriffen von aussen schützt und somit die hohe thermische, chemische, photolytische (UV-Strahlung) und biologische Stabilität dieser Stoffe verursacht. PFAS weisen sich daher durch eine sehr hohe thermische und chemische Stabilität aus.

Die nachfolgend beschriebenen physikochemischen Eigenschaften der PFAS ergeben sich hauptsächlich aus den Eigenschaften von Fluor, ihres amphiphilen Charakters, der Art der Endgruppe sowie aufgrund ihrer Kettenlänge. Die meisten Erkenntnisse stammen dabei aus Untersuchungen mit PFOA und PFOS. Zu den übrigen PFAS liegen, wenn überhaupt, nur vereinzelt physikochemische Daten vor.

Wasserlöslichkeit: Kurzkettenige Perfluorcarbon- und sulfonsäuren weisen eine relativ gute Löslichkeit im g/L-Bereich auf. Mit zunehmender Kettenlänge nimmt die Löslichkeit stark ab.

Dissoziation: Im wässrigen Milieu können diejenigen Verbindungen mit Säurefunktion ein Proton abspalten und liegen dann als Säureanion vor. Mit einem pKa von 0.5 (PFOA) bzw. < 0.3 (PFOS) (Vierke et al., 2013) liegen sowohl PFOA als auch PFOS in wässrigen Lösungen bei pH 7 ausschliesslich deprotoniert vor. Die beiden Verbindungen PFOS und PFOA sind somit als starke Säuren zu betrachten (LANUV NRW, 2011). Aufgrund der Dissoziation sind die Moleküle trotz des hydrophoben Restes bei neutralen Bedingungen gut wasserlöslich.

Aggregatzustand: Bei Umgebungstemperatur liegen die PFAS-Reinsubstanzen überwiegend als Feststoffe vor. Lediglich die kurzkettenigen Telomeralkohole (bis 6:2-FTOH) sind flüssig, langkettigen dagegen fest. Die Schmelz- und Siedepunkte der PFAS sind vergleichsweise hoch. PFOA weist noch einen relativ niedrigen Schmelz- (59-60°C) und Siedepunkt (192°C) auf. Bei PFOS liegen die entsprechenden Werte mit ca. 200°C bzw. 300°C schon erheblich höher.

Flüchtigkeit: Perfluorcarbon- und sulfonsäuren weisen in ihrer im pH-Neutralbereich vorliegenden Form einen geringen bis sehr geringen Dampfdruck auf. Allerdings kann PFOA in der nicht dissoziierten Form bei Raumtemperatur sublimieren. Die Tendenz der PFAS aus der Wasser- in die Gasphase (Luft) überzugehen, wird durch den Henry-Koeffizienten (kH) beschrieben. Dieser variiert innerhalb der PFAS stark (Abb. 5). Somit ist theoretisch eine Verbreitung dieser Substanz direkt aus dem Produktionsprozess heraus via Luftpfad möglich.

Die Literaturangaben zum Henry-Koeffizienten variieren - wie auch für die anderen physikochemischen Parameter der PFAS - sehr stark. So wurden für den Henry-Koeffizienten Unterschiede von mehr als einen Faktor 10 festgestellt. Die Abbildung 5 zeigt somit nicht absolute Werte, sondern eher die Flüchtigkeit im Verhältnis zu anderen bekannten Schadstoffen. Für die Abbildung wurde der Henry-Koeffizient aus Molmasse, Dampfdruck, Wasserlöslichkeit und allgemeiner Gaskonstante berechnet. Aber auch für Dampfdruck und Wasserlöslichkeit der PFAS finden sich stark unterschiedliche Angaben in der Literatur. Dampfdrücke und Wasserlöslichkeit für 4:2-FTOH wurden aus Liu, und Lee, (2007), für 8:2-FTOH aus Climate and Pollution Agency, Norway (2010), für PAK und für andere Verbindungen aus Rippen (2014) entnommen.

Da die Gruppe der PFAS zahlreiche verschiedene Verbindungen beinhaltet, ist es offensichtlich, dass den PFAS keine einheitlichen physikochemischen Eigenschaften zugeordnet werden können. Vielmehr können sich die Einzelverbindungen innerhalb der Gruppe der PFAS hinsichtlich ihrer physikochemischen Eigenschaften sehr stark unterscheiden. Den meisten PFAS gemeinsam ist, dass sie schmutz-, farb-, fett-, öl- und gleichzeitig wasserabweisende Eigenschaften aufweisen. Daher und auch wegen ihrer Stabilität sind sie für die Industrie interessant und werden in zahlreichen Industrie- und Konsumprodukten eingesetzt.

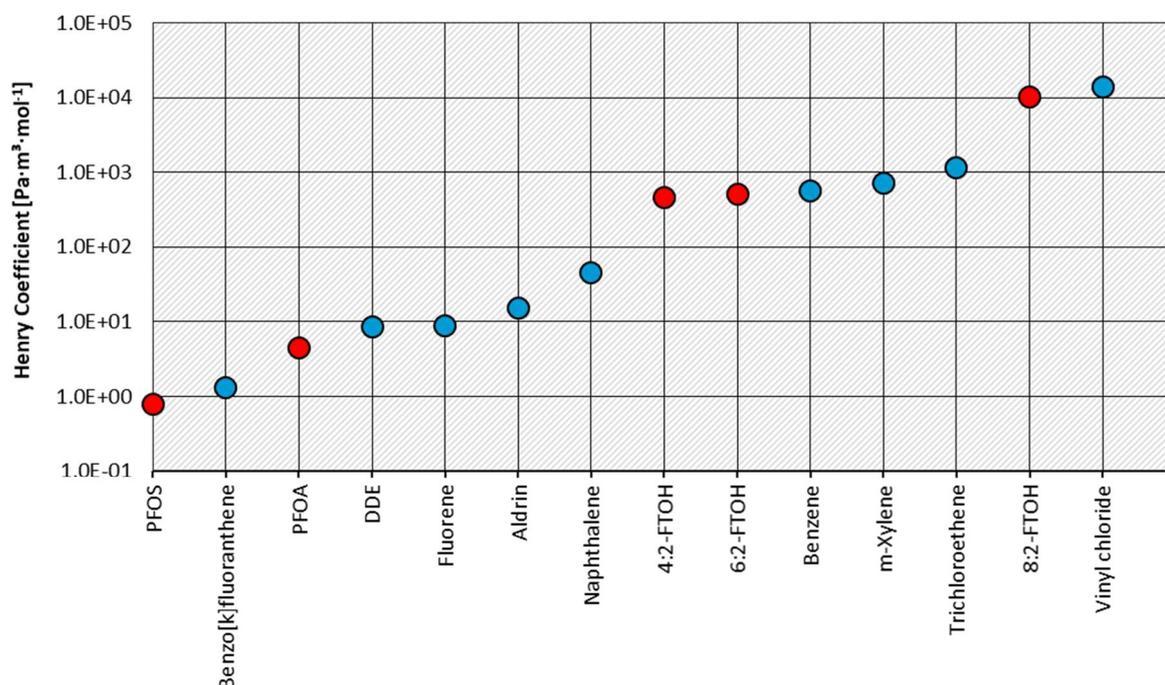


Abb. 5: Henry-Koeffizienten ausgewählter PFAS (in rot) und konventioneller Schadstoffe (in blau) bei 20°C

4 UMWELTVERHALTEN

Stoffverteilungsprozesse von PFAS spielen in der Natur eine wichtige Rolle. Eine Übersicht der Stoffverteilung der PFAS in der Umwelt und der Bedeutung, die dabei den physikochemischen Parametern zukommt, findet sich in Abb. 6.

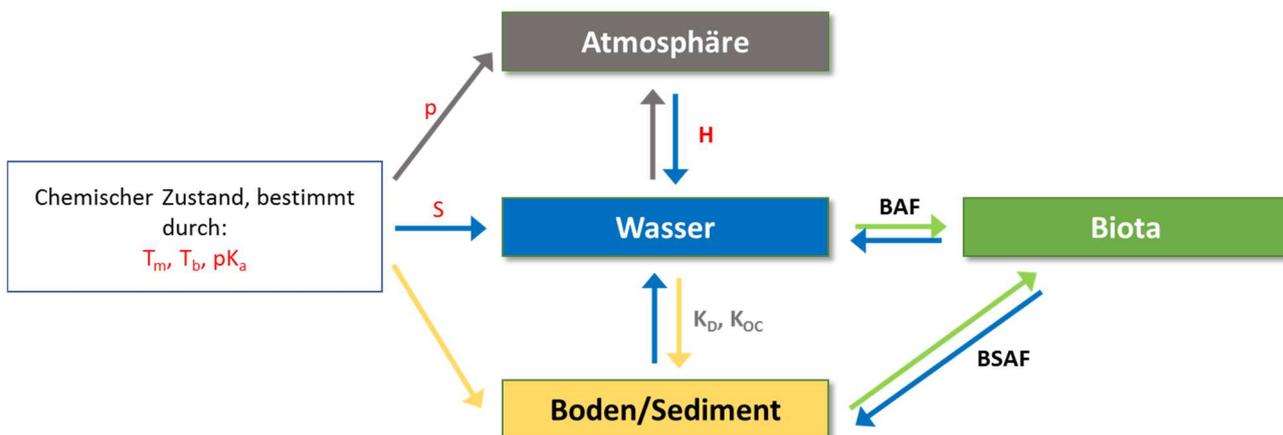


Abb. 6: PFAS-Stoffverteilung in verschiedenen Umweltkompartimenten und die Rolle der wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften (rot). Weitere bedeutsame Verteilungskoeffizienten (in grauer Schrift) sind z.B. K_D , K_{OC} -Werte. T_m = Schmelzpunkt, T_b = Siedepunkt, pK_a = Säuredissoziationskonstante, p = Dampfdruck, S = Löslichkeit, H = dimensionslose Henry-Konstante, BAF = Bioakkumulationsfaktor und $BSAF$ = Biota-Sediment-Akkumulationsfaktor., K_D = Feststoff-Wasser-Verteilungskoeffizient, K_{OC} = Organischer Kohlenstoff- Wasser-Verteilungskoeffizient.

4.1 Transport- und Mobilisierungsverhalten

Das Transport- und Mobilisierungsverhalten der PFAS in Böden, Untergrund und im Grundwasser hängt hauptsächlich von deren Sorptions- bzw. Desorptionseigenschaften ab.

4.1.1 Sorption

Das Sorptionsverhalten der PFAS wird insbesondere durch den Gehalt an organischem Kohlenstoff (f_{oc}) in Boden oder Untergrund sowie der Kettenlänge der jeweiligen Moleküle bestimmt. Weiter wird das Sorptionsverhalten auch von pH-Wert, Tongehalt und Ionenstärke beeinflusst. Aufgrund dieser zahlreichen Einflussfaktoren ist die Sorption von PFAS schwierig vorhersagbar. In Abb. 7 sind mögliche Sorptionsmechanismen von PFAS konzeptionell dargestellt.

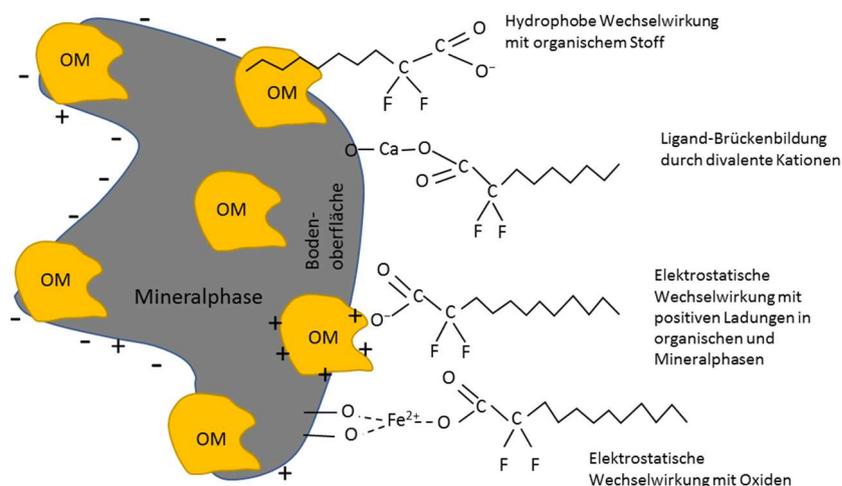


Abb. 7: Konzeptionelle Darstellung der möglichen Sorptionsmechanismen von PFAS an Böden/ Untergrund oder Sedimenten (Li et al., 2018). Die Mechanismen sind für eine Carbon-säure gezeigt. Sie gelten in gleicher Weise für eine Sulfonsäure. OM: organisches Material

Die Sorption an Boden- oder Untergrundmaterial kann mit verschiedenen Modellen beschrieben werden. Bei PFAS-Konzentrationen <1 mg/L im Eluat ist die Adsorptionsisotherme linear (Higgins u. Luthy, 2006). Der Verteilungskoeffizient (Feststoff-Wasser) (K_D) hat dann die Einheit [L/kg]:

$$K_D = \frac{C_F}{C_W}$$

C_F = Konzentration im Feststoff [$\mu\text{g}/\text{kg}$] und C_W = Konzentration im Wasser [$\mu\text{g}/\text{L}$].

Erst bei höheren Konzentrationen nimmt der Feststoff/Wasser-Verteilungskoeffizient mit steigender Konzentration nicht mehr linear zu und die Kurve flacht ab. Normiert auf den relativen Gehalt an organischem Kohlenstoff (f_{OC}) gilt:

$$K_D = K_{OC} \cdot f_{OC}$$

K_{OC} = Organischer Kohlenstoff- Wasser-Verteilungskoeffizient [L/kg].

Strukturelle Einflussfaktoren:

Innerhalb einer homologen Reihe (z.B. Perfluorcarbonsäuren oder Perfluorsulfonsäuren) nimmt der $\log K_D$ mit grösserer Kettenlänge zu (Higgins u. Luthy, 2006). Bei der Sorption ist die CF_2 -Gruppe stark dominierend und gegebenenfalls vorhandene CH_2 -Gruppen spielen eine deutlich untergeordnete Rolle (Gellrich, 2014). Zudem hängt die Adsorptionsstärke auch vom Grad der Verzweigung der perfluorierten Kette ab. Die verzweigten Isomere weisen eine geringere Sorption an den Boden bzw. Untergrund auf als die korrespondierenden linearen Moleküle. Sulfonate sorbieren bei gleicher Kettenlänge stärker als Carbonate.

Die kürzerkettigen Verbindungen (u.a. PFBA und PFPeA) weisen eine stärkere Sorption auf, als es nach Extrapolation der Daten der Sorption der längerkettigen PFAS zu erwarten wäre. Es kann vermutet werden, dass bei diesen Verbindungen andere Sorptionsmechanismen (elektrostatische Bindung) eine grössere Rolle spielen als bei den längerkettigen, hydrophoberen PFAS.

Umwelteinflussfaktoren:

Foc: Sämtliche Untersuchungen zur Sorption der PFAS weisen den Gehalt an organischem Kohlenstoff als den die Sorption dominant bestimmenden Parameter aus. Je höher der Gehalt an organischem Kohlenstoff (foc) in Boden oder Untergrund, desto stärker die Sorption der PFAS. Entsprechend sorbieren PFAS in Böden besser als im Untergrund oder in Sedimenten.

pH: Sorptionsversuche mit negativ geladenen PFAS zeigten im Bereich von pH 5 – 7.5 mit zunehmendem pH-Wert eine Abnahme der Sorption. Es ist unklar, ob dieser Effekt auch bei positiv geladenen PFAS vorhanden ist. Da der grösste Teil der PFAS negativ geladen ist, kann ein abnehmender K_D -Wert mit steigendem pH als allgemeine Tendenz angenommen werden.

Ionenstärke: Die Konzentration der gelösten Kationen beeinflusst die Verteilung der anionischen PFAS zwischen Feststoff und Wasser. In den Sorptionsversuchen mit PFDS, PFUnDA und N-Et-FOSAA wurde eine Zunahme der Sorptionsstärke (K_D -Wert) mit zunehmender Ca^{2+} -Konzentration festgestellt (Higgins u. Luthy, 2006). Dies wird von den Autoren auf eine Verminderung der negativen Oberflächenladung des organischen Kohlenstoffs (ähnlich der Wirkung der Protonen; H^+) zurückgeführt.

Ladung des Sorbenten: Die bei Umweltbedingungen fast vollständig negativ geladenen Perfluorcarbon- und -sulfonsäure-Moleküle können mit dem Feststoff auch elektrostatische Bindungen eingehen. Tonminerale und auch der organische Kohlenstoff weisen überwiegend eine negative Oberflächenladung auf und stossen somit negativ geladene PFAS ab. Die dennoch in geringem Umfang vorkommende elektrostatische Bindung erfolgt an Eisenoxide, die eine positive Ladung aufweisen. Elektrostatische Bindungen spielen nur dann eine merkbare Rolle, wenn der f_{oc} sehr gering ist (Johnson et al., 2007). Weiter wird die elektrostatische Bindung vom pH-Wert und dem Gehalt an Kationen im Grundwasserleiter beeinflusst, da sie die Nettoladung von Oberflächen verändern.

4.1.2 Elution

Die Elution oder Desorption ist nicht nur die einfache Umkehr der Sorption. Die Tendenz der adsorbierten PFAS wieder in Lösung zu gehen ist kleiner als die Tendenz zur Sorption an die Boden- oder die Untergrundmatrix (Sorptionshysterese). Die Desorption ist dabei vor allem in Böden mit hohem organischem Kohlenstoffgehalt sowie bei länger-kettigen linearen PFAA durch ein Nichtgleichgewichtsverhalten gekennzeichnet. Insbesondere bei stark sorbierenden PFAS können Sedimente als irreversible Senken wirken. Dagegen ist die Sorption von schwächer sorbierenden, tendenziell kürzerkettigen, verzweigte Verbindungen weitgehend reversibel (Gellrich, 2014). Zudem hängt die Elution auch von der Substanzklasse ab; so wird beispielsweise PFOA im Elutionsversuch rascher als PFOS freigesetzt.

4.2 Verteilung im gesättigten und ungesättigten Untergrund

Gelangen PFAS nach einem Schadenfall ins Grundwasser, werden sie mit dem Grundwasserfluss im Aquifer verteilt. Wie rasch die PFAS in den gesättigten Untergrund gelangen und wie sie anschliessend im Grundwasser verteilt werden, hängt von der Mobilität der jeweiligen PFAS ab.

4.2.1 Retardation

Die Mobilität der PFAS im Aquifer hängt davon ab, wie stark sie an den Feststoff sorbieren bzw. eluieren und lässt sich über die Ermittlung des Retardationsfaktors (R) quantifizieren. Der Faktor ist dimensionslos und lässt sich wie folgt berechnen:

$$R = 1 + \frac{\rho_{Matrix} \cdot k_{OC} \cdot f_{OC}}{n_e}$$

ρ_{Matrix} = Trockenraumdichte der Aquifermatrix, n_e = durchflusswirksame Porosität, K_{OC} = Organischer Kohlenstoff- Wasser-Verteilungskoeffizient, f_{OC} = Gehalt an Organika in der Aquifermatrix.

In Tab. 1 sind Beispiele für Retardationsfaktoren für einige ausgewählte PFAS aufgeführt, welche der Veranschaulichung der im Feld beobachteten Grössenordnungen dienen. Die effektive Retardation hängt dann jedoch stark vom Untergrundmaterial (Art und Menge des organischen Materials) sowie von der Hydrogeochemie (pH, Ionenstärke etc.) ab und kann daher für das gleiche Molekül sehr stark variieren. Da natürlicher Untergrund negative Ladungen aufweist, kann vermutet werden, dass kationische PFAS generell sehr viel stärker retardiert werden als anionische.

Tab. 1: Beispiele für Retardationsfaktoren einiger PFAS (Vierke et al., 2014)

Verbindung	Retardationsfaktor (R) [-]
PFBS	2.6
PFHxS	2.1
PFBA	1.9
PFHxA	9.9
PFOA	31.5
PFNA	23.5

4.2.2 Verteilungsprozesse

Da ein Grossteil der PFAS relativ mobil sind und beim Grundwassertransport nur gering retardiert werden, können sich lange Fahnen ausbilden. So wurde an einem hochkontaminierten Standort eines Produktionsbetriebes in Italien eine Fahnenlänge von > 45 km beobachtet. Die maximal erreichbare Länge der Fahne hängt im Wesentlichen von der Eintragsmenge ab und der Konzentrationsverminderung durch hydrodynamische Dispersion und Diffusion.

Entlang der Fahnenausbreitung kommt es zu Chromatographie-Effekten. Mobilere Verbindungen, wie kürzerkettige und verzweigte PFAS werden rascher transportiert als längerkettige und lineare Moleküle. Ebenso spielt die Substanzklasse bei der Auftrennung der PFAS eine Rolle, so wird beispielsweise PFOS gegenüber PFOA stärker retardiert und bewegt sich somit in der PFAS-Fahne zeitverzögert (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2012).

Entsprechend ändert sich über die Zeit die Zusammensetzung der PFAS im Untergrund und auch im Grundwasser. Es ist davon auszugehen, dass kurz nach einem Schadenfall bevorzugt die schlechter sorbierenden Verbindungen im Grundwasser zu finden sind. Zu einem späteren Zeitpunkt sind diese schnell ins Grundwasser verlagerten Verbindungen bereits weitgehend abgeströmt und im Untergrund sowie im Grundwasser im Bereich des Schadensherdes werden eher die besser sorbierenden, längerkettigen PFAS nachgewiesen. Die stärker sorbierenden PFAS können daher auch viele Jahre nach Schadenseintritt noch im Feststoff nachgewiesen werden (NRW, 2011).

Zur Sorption von Vorläufern liegen derzeit nahezu keine Daten vor. Die verfügbaren Kenntnisse wurden aus dem Transport der Vorläufer im Grundwasser sowie aus deren Desorptionsverhalten abgeleitet. Gemäss Weber et al. (2017) werden die Vorläufer auf ähnliche Weise wie die Perfluor-

carbonsäuren transportiert. Obwohl frühere Studien (Azzolini, 2014) nahelegen, dass Vorläufer weniger mobil sind als die PFAA, zeigten Untersuchungen an einem real kontaminierten Standort, dass die Vorläufer ähnlich verteilt waren wie PFOS.

4.2.3 Anreicherung an der Luft-Wasser-Grenzfläche

PFOS, PFOA und verwandte PFAS sind Tenside und werden sich von Natur aus an Luft-Wasser-Grenzflächen anreichern, wobei die Luft als hydrophobe Phase dient. Es ist daher zu erwarten, dass eine Adsorption an diesen Grenzflächen einen signifikanten Retardierungsmechanismus für diese PFAS in der ungesättigten Zone darstellen kann³. Dieser Prozess wurde jedoch noch nicht experimentell untersucht. Die Retardierung (R) ist angegeben als:

$$R = 1 + \frac{K_{ai} \cdot A_{ai}}{\theta_w}$$

mit K_{ai} = Luft-Wasser-Adsorptionskoeffizient [cm^3/cm^2], A_{ai} = spezifische Luft-Wasser-Grenzfläche [cm^2/cm^3], θ_w = volumetrischer Wassergehalt [-]. Typische Werte sind für $K_{ai} = 0.0005 \text{ cm}$, $A_{ai} = 80 \text{ cm}^{-1}$ und $\theta_w = 0.26$.

Die Oberflächenaktivität bzw. das Luft-Wasser-Grenzflächenadsorptionspotential wird durch die Länge der perfluorierten Kette sowie von der Ionenstärke der Boden- bzw. Untergrundlösung beeinflusst (Brusseau, 2018; Silva et al., 2019).

4.3 Mikrobielle Biotransformation

Grundsätzlich sind PFAS nicht vollständig abbaubar resp. mineralisierbar (Colosi et al., 2009; Ochoa-Herrera et al., 2008, 2016). Trotz ihres hohen Oxidationszustandes unterliegen perfluorierte Alkansäuren keiner mikrobieller Veränderung. Gründe dafür könnten das Fehlen geeigneter Enzyme, die hohe Bindungsstärke der C-F-Bindung oder das Fehlen von Strukturen sein, die für einen elektrophilen oder nukleophilen Angriff geeignet sind (Liu und Avendaño, 2013). Lediglich polyfluorierte Verbindungen (Vorläufer) unterliegen einer mikrobiellen Biotransformation (Umwandlung) (Vestergren et al., 2008). Als Endprodukte entstehen persistente Perfluorcarbonsäuren und Perfluorsulfonsäuren. Daneben können weitere Produkte als stabile Endprodukte entstehen.

Die gesamte Biotransformation von Vorläufern erfolgt über vielseitige und komplexe Mechanismen (Butt et al., 2014; Kim et al., 2013). Bei der Hydrolyse werden beispielsweise Teile des Moleküls an bestimmten Stellen (funktionelle Gruppen wie Ester, Ether, Urethane usw.) durch die Addition von Wasser abgespalten. Neben der Hydrolyse kann auch eine sukzessive Abspaltung endständiger nicht-fluoriertes Kohlenstoffatome stattfinden (Benskin et al., 2013; D'Agostino und Mabury, 2014). Interessant dabei ist, dass eine grosse Anzahl von polyfluorierten Vorläufern zu PFAA biotransformiert werden, welche eine Perfluoralkankette enthalten, die schlussendlich kürzer ist als in der Ausgangsverbindung (Harding-Marjanovic et al., 2015; Liu u. Avendaño, 2013). Die CF_2 -Gruppen sind somit nicht vollständig mikrobiell inert. Finden sich im Molekül CH_2 -Gruppen in unmittelbarer Nachbarschaft zu den CF_2 -Gruppen, so kann aus mindestens einer der CF_2 -Gruppen in der C-Kette das Fluor abgespalten werden (Harding-Marjanovic et al., 2015; Liu u. Avendaño, 2013).

Die Vorläufer-Abbaugeschwindigkeiten wurden im Rahmen von Laborversuchen untersucht. Die Halbwertszeiten liegen unter optimalen aeroben Laborbedingungen für viele Verbindungen im Be-

³ Der Prozess ist ein Adsorptionmechanismus, keine Verteilung zwischen Luft und Wasser.

reich von Tagen bis wenigen Monaten. Unter anaeroben Bedingungen ist der Abbau dagegen ausserordentlich langsam (Liu u. Avendaño, 2013). Gelangen die PFAS-Vorläufer nach Desorption und Verfrachtung ins Grundwasser, so ist dort ein weiterer Abbau folglich nur dann möglich, wenn das Grundwasser aerob ist. Generell ist festzustellen, dass monomere Verbindungen aerob schnell biotransformierbar sind, wobei die Geschwindigkeit mit zunehmender Kettenlänge bzw. der kleineren Bioverfügbarkeit aufgrund der tieferen Löslichkeit abnimmt (Liu u. Avendaño, 2013). Zudem werden Dimere und Trimere gegenüber ihren korrespondierenden Monomeren langsamer transformiert (Held u. Reinhard; 2016). Die Biotransformation polymerer Verbindungen ist so langsam, dass von Halbwertszeiten von 10 - 1'700 Jahren ausgegangen wird (Russel et al., 2008).

Trotz den oftmals verhältnismässig raschen Abbaugeschwindigkeiten, die im Rahmen von Laborversuchen ermittelt wurden, sind Vorläufer im ungesättigten (aeroben) Untergrund auch viele Jahre nach einem Schaden noch nachweisbar. Einer der Gründe dafür könnte die Bildung stabiler und langlebiger Metabolite sein. Bei den vielseitigen und komplexen Biotransformationsprozessen von Vorläufern entstehen eine Reihe von Metaboliten, die jeweils verschiedene physikochemische Eigenschaften aufweisen. Die Transformationsprodukte zeigen eine teilweise sehr starke Sorption an die Bodenmatrix, was deren Bioverfügbarkeit und Biotransformierbarkeit wahrscheinlich deutlich herabsetzt. Aufgrund dieses Effekts sind isolierte Untersuchungen im Labor zur Abbaubarkeit von Vorläufer-Einzelsubstanzen nur wenig hilfreich zur Abschätzung deren Transformationsgeschwindigkeit in der Umwelt. Es kann davon ausgegangen werden, dass die PFAS vermutlich über einen langen Zeitraum in Metaboliten (welche bisher nicht analysiert werden) „versteckt“ bleiben. Dabei kann ein Teil der transformierten Verbindungen irreversibel an die Matrix gebunden (Non-extractable Residues, NER) und ein sehr geringer Teil zu CO₂ mineralisiert werden. Werden bei der Vorläufertransformation FTOH (Fluorotelomeralkohole) freigesetzt, können diese aufgrund ihrer höheren Flüchtigkeit im Prinzip in die ungesättigte Zone bzw. die Atmosphäre ausgasen (Lee et al., 2010; Arcadis, 2018).

Aus den vorliegenden Daten kann daher die Dauer bis zu einer vollständigen Transformation zu Perfluoralkansäuren nicht abgeschätzt werden.

4.4 Aufnahme in Pflanzen

Die bisher durchgeführten Untersuchungen zum Transfer von PFAS aus Böden und wässrigen Lösungen in Pflanzen haben gezeigt, dass PFAS von Pflanzen aufgenommen werden können. Die Aufnahme und Akkumulation von PFAS in Pflanzen hängt dabei von mehreren Faktoren ab, wobei insbesondere die Kettenlänge bzw. Hydrophobizität der PFAS-Verbindung, die Art der Pflanze und die Eigenschaften des Mediums (Boden bzw. Wasser) bestimmend sind.

Bei Landpflanzen werden die PFAS aus der Bodenlösung mit dem Wasser über das Wurzelsystem aufgenommen und mit dem Transpirationsstrom innerhalb der Pflanze transportiert (Blaine et al., 2013). Generell werden PFAS besonders in die vegetativen Teile der Pflanze (Stängel und Blätter) eingelagert und weniger in Früchte oder Körner (Stahl et al. 2009). Insbesondere kurzkettige PFAS mit einem Molekulargewicht <300 g/mol werden leicht über die Wurzeln aufgenommen. Sie zeigen hohe Aufnahmeraten in Blätter, Stängel und Früchte (Wang u. Cousins 2015). Da die Anzahl der biologischen Barrieren beim Transport innerhalb der Pflanze (von den Wurzeln zu den Sprossen und schliesslich zu den Früchten) zunimmt, erfolgt entlang des Transpirationswegs eine immer stärkere Retardierung mit zunehmender Hydrophobizität (korreliert tendenziell positiv mit der Kettenlänge). Aus diesem Grund reichern sich länger-kettige PFAS tendenziell stärker in den Wurzeln an (Felizeter et al., 2014). Die höhere Aufnahme der kurzkettigen PFAS ist auch durch ihre gerin-

gere Sorption an die Bodenmatrix begründet, weshalb auch die Eigenschaften der Bodenmatrix relevant sind für die Aufnahme von PFAS in Pflanzen. Gemäss den Ausführungen in Abschnitt 4.1.1 sorbieren PFAS an die organische Substanz des Bodens, was ihre Bioverfügbarkeit und Aufnahme in Pflanzen je nach Eigenschaften der PFAS-Moleküle verringert (Higgins et al. 2007, Higgins u. Luthy 2006, Jeon et al. 2011).

Demgegenüber verhält sich die Aufnahme von PFAS in Unterwasserpflanzen grundsätzlich umgekehrt und nimmt mit zunehmender Kettenlänge zu. Im Allgemeinen haben Wasserpflanzen die Absorptionspräferenz für langkettige PFAS, insbesondere PFOS.

Neben der Bioverfügbarkeit aufgrund der Bodenmatrix und der Kettenlänge des Moleküls, bestimmen auch die Art und Position der funktionellen Gruppe die Aufnahme und Verteilung von PFAS in Pflanzen (Krippner et al. 2014). So haben die Ergebnisse einer Untersuchung gezeigt, dass sich Perfluorsulfonsäuren um den Faktor 2 - 3 stärker anreichern als Perfluorcarbonsäuren gleicher Kettenlänge. Weiter haben auch die Temperatur und die PFAS-Konzentrationen in den Böden einen signifikanten Einfluss auf die PFAS-Aufnahme in Pflanzen. So wurden bei einer Erhöhung der Temperatur signifikant höhere PFAS-Konzentrationen in Wurzeln und Spross gemessen (Zhao et al. 2013) und höhere PFAS-Konzentrationen im Boden führen zu höheren Konzentrationen in der Pflanze (Stahl et al., 2009; Zhao et al., 2013). Sehr hohe PFAS-Konzentrationen im Boden können auch toxische Effekte auf die Pflanzen haben (LAUV NRW, 2011; Zhao et al., 2010).

Insgesamt wurden deutliche pflanzenspezifische Unterschiede hinsichtlich der Wachstumsbeeinträchtigungen und Pflanzenschäden und der Anreicherung und Verteilung innerhalb der exponierten Pflanze festgestellt. Letztere sind relevant für die Abschätzung der Gesundheitsrisiken für den Menschen beim Konsum von Nutzpflanzen, welche stark von der Pflanzenart abhängt. So können Pflanzen, die PFAS grundsätzlich gut aufnehmen, kein hohes Risiko für den Konsumenten bedeuten, wenn sich diese ausschliesslich in den Wurzeln anreichern und nur die Triebe essbar sind. Dies trifft nicht auf Kohl, Tomaten und Erdbeeren zu, da sich PFAS dort stark in den essbaren Teilen anreichern (Landkreis Rastatt, 2017). Gemäss Expositionsabschätzungen wird gegenwärtig davon ausgegangen, dass die durchschnittliche ernährungsbedingte PFAS-Aufnahme (7 Verbindungen) von Erwachsenen und Kindern bei weniger als 1 Nanogramm pro Kilogramm Körpergewicht je Tag liegt, wobei dieser Wert regional sehr unterschiedlich ausfallen kann (Klenow et al., 2013).

Zur Aufnahme von PFAS in Pflanzen wurden in den letzten Jahren auf den durch PFAS-haltige Papierschlämme belasteten Landwirtschaftsflächen im Raum Rastatt in Baden-Württemberg verschiedene Topf- und Feldversuche durchgeführt (Breuer, 2019). In den Versuchen zeigte sich, dass vor allem PFBA, PFPeA und PFHxA von Pflanzen aufgenommen werden. Festgestellt wurde ein hoher Transfer in die vegetativen Pflanzenteile. Unterschiedlich zeigte sich der Transfer von PFAS in die generativen Organe; in Weizenkörner wurden deutlich mehr PFAS verlagert als z.B. in das Mais Korn. Gemäss den durchgeführten Versuchen scheint die Aufnahme von Vorläufersubstanzen in Kulturpflanzen gering zu sein.

Untersuchungen an nicht-essbaren Pflanzen wurden vor allem im Hinblick auf eine Dekontamination kontaminierter Flächen (Phytosanierung) durchgeführt. Ob die Akkumulation in Pflanzen auch zu einer signifikanten PFAS-Entfrachtung des Bodens führen kann, ist unklar. Bei Untersuchungen mit Bäumen wurde festgestellt, dass die Dekontaminationsrate bei regelmässiger «Ernte» der abgeworfenen Blätter messbar jedoch in einem überschaubaren Bereich liegt (Gobelius et al., 2016; Gobelius et al., 2017). Andere Untersuchungen haben dagegen ergeben, dass die Aufnahme in Pflanzen nicht zu einer wesentlichen Entfrachtung des Bodens führt (Stahl et al., 2013; Plumlee et al., 2008).

4.5 Bioakkumulation in tierischen Organismen

Neben der Anreicherung in Pflanzen kann auch eine Anreicherung von PFAS in tierischen/menschlichen Organismen stattfinden. Dabei wird zwischen «Biokonzentration»⁴ und der «Biomagnifikation»⁵ unterschieden. Beide Teilaspekte zusammengenommen entsprechen der «Bioakkumulation» (d.h. Anreicherung einer Substanz in einem Organismus aufgrund der Aufnahme aus dem umgebenden Medium und über die Nahrung). Nachfolgend wird der Einfachheit halber nicht zwischen «Biokonzentration» und der «Biomagnifikation» unterschieden, die relevanten Prozesse werden unter dem Überbegriff «Bioakkumulation» beschrieben.

Daten zur Bioakkumulation von PFAS liegen vor allem für PFOS und PFOA vor. Anders als bei den meisten persistenten organischen Schadstoffen (POP) kommt es weniger zu einer Anreicherung im Fett- und Muskelgewebe als vielmehr zu einer Bindung an Proteine (Jones et al., 2003) und damit zu einer Anreicherung in proteinreichen Kompartimenten wie beispielsweise Blut und gut durchbluteten Organen wie der Leber, den Nieren und der Milz, aber auch in Hoden und im Gehirn. Sowohl bei Tieren als auch beim Menschen durchdringen sie die Plazenta, und werden unter anderem mit der Muttermilch, aber auch z.B. über den Urin wieder ausgeschieden (Stahl et al., 2011).

Die Bioakkumulation wird durch den Bioakkumulationsfaktor BAF (= PFAS-Konzentration im Organismus / PFAS-Konzentration im Umgebungsmedium bzw. Nahrung) beschrieben. Dieser variiert von Tierart zu Tierart (Giesy et al., 2010) und hängt stark von der Kettenlänge der PFAS ab. Der BAF nimmt mit der Länge der perfluorierten Kohlenstoffkette zu, wobei sich PFSA stärker anreichern als PFCA. Der BAF von C₄₋₆-PFCA und PFBS beträgt in Fischen beispielsweise <1 während derjenige von PFHxS bei 10 und der von PFOA zwischen 2 und 570 liegt (Conder et al., 2008). Weiter wurden bei der Bioakkumulation auch artspezifische Unterschiede in der Verteilung der Stoffe innerhalb des Organismus festgestellt. Während beispielsweise Fische höhere PFAS-Konzentrationen im Darm als in anderen Organen aufweisen, findet in anderen Arten eine stärkere Gleichverteilung der akkumulierten PFAS statt (Hong et al., 2015).

Insgesamt reichern sich PFAS auch entlang der Nahrungskette an. Es hat sich gezeigt, dass Tiere am oberen Ende der Nahrungskette höhere PFAS-Konzentrationen aufweisen als Tiere am unteren Ende oder als Pflanzen. Insbesondere langkettige PFAS haben ein höheres Potenzial zur Bioakkumulation über trophische Ebenen hinweg (Asher et al., 2012; Awad et al., 2011). PFAS mit ≤7 fluorierten Kohlenstoffatomen haben dagegen ein geringes Potential zur Bioakkumulation in der Nahrungskette (Conder et al., 2008). Die Anreicherung nimmt jedoch wahrscheinlich nicht in jedem Fall linear mit der Kettenlänge zu, sondern erreicht irgendwann ein Maximum und nimmt danach wieder ab. So wurde in einer Studie zur terrestrischen Nahrungskette (Flechten ⇒ Pflanzen ⇒ Karibü ⇒ Wölfe) festgestellt, dass die trophischen Anreicherungsfaktoren mit der PFAS-Kettenlänge bis C₁₀-PFAS zunehmen und danach jedoch wieder abnehmen (Müller et al., 2011). Houde et al. (2008) konnten zeigen, dass der trophische Anreicherungsfaktor für lineares PFOS höher ist als der für das entsprechend einfach verzweigte Molekül.

Die terrestrische Nahrungskette zeigte eine etwa zweifach geringere Anreicherung als die marine Nahrungskette (Müller et al., 2011). Somit reichern sich PFAS insbesondere in Meerestieren an. Über die Nahrungskette gelangen die PFAS in den Menschen (Danish Ministry of the Environment,

⁴ Anreicherung einer Substanz in einem Organismus durch Aufnahme aus dem umgebenden Medium. Dieser Prozess entspricht Gleichgewichtseinstellung zwischen PFAS-Konzentration im Boden, Luft oder Wasser und PFAS-Konzentration im Gewebe des Organismus

⁵ Anreicherung einer Substanz in einem Organismus über die Nahrung bzw. Nahrungskette

2013). Die beiden Leitsubstanzen PFOS und PFOA sind im menschlichen Blut sowohl bei der Allgemeinbevölkerung als auch bei Säuglingen nachweisbar (Kommission Human-Biomonitoring, 2009).

Aufgrund der hohen BAF und der Tatsache, dass insbesondere langkettige Perfluorcarbonsäuren (C₁₄-C₁₅) weit entfernt von möglichen Quellen in Fischen, Invertebraten und Raubtieren an der Spitze der Nahrungskette (Robben, Eisbären) nachgewiesen wurden, wurde PFOS als very bioaccumulative (vB)⁶ sowie als POP⁷ (persistent organic pollutant) eingestuft. PFOA wurde ebenfalls als POP klassiert und die C₁₁-C₁₄-PFAS als vPvB (very persistent, very bioaccumulative)⁸.

⁶ Richtlinie 2006/122/EG

⁷ The Stockholm Convention POP List

⁸ <http://echa.europa.eu/de/candidate-list-table>.

5 ÖKOTOXIKOLOGIE UND HUMANTOXIKOLOGIE

Aufgrund des ubiquitären Nachweises von PFAS in der Umwelt und ihrer bioakkumulierenden Eigenschaften werden die toxikologischen Wirkungen der PFAS immer intensiver untersucht. Allerdings liegen derzeit ausser zu PFOS und PFOA zu vielen Verbindungen kaum Daten zur Toxikologie vor.

5.1 Ökotoxikologie

Die vorhandenen Studien für PFOA und PFOS deuten auf eine insgesamt mässige direkte Ökotoxizität für aquatische Arten hin. Der niedrigste bekannte NOAEL (No Observed Adverse Effect Level) für PFOS liegt bei 2.3 µg/L für die Zuckmücke *Chironomus* (Moermond et al., 2010). Unter REACH wurden PFOS und PFOA als toxisch eingestuft. Bei PFOA erfolgte diese Einstufung aufgrund der Tatsache, dass die Substanz reproduktionstoxisch ist, bei PFOS aufgrund seiner chronischen Toxizität. Eine solche zeigte sich bei der Zusammensetzung der Zooplanktongemeinschaft nach Exposition gegenüber PFOS, wobei auch eine Abnahme der Gesamtzahl nachgewiesen wurde. Fische, die gegenüber PFOS exponiert waren, zeigten jedoch keine signifikante Verringerung der Zeit bis zum Schlüpfen der Eier sowie des Bruterfolges. Auch Mortalität und Wachstum waren unbeeinflusst (Giesy et al., 2010). Weiterhin gibt es Hinweise darauf, dass manche Verbindungen auch als endokrine Disruptoren wirken können (Danish Ministry of the Environment, 2013).

Ein in der Ökotoxikologie gängiger Wert ist der PNEC (predicted no effect concentration), also die Konzentration, unterhalb welcher aller Voraussicht nach keine nachteiligen Effekte eines umweltgefährlichen Stoffes auf das jeweilige Ökosystem auftreten. Der PNEC wird aus den vorhandenen Daten aus ökotoxikologischen Studien abgeleitet. Bei der Herleitung des PNECs gemäss TGD (2018) wird weiter auch die Anreicherung über die Nahrungskette (sekundäre Intoxikation) berücksichtigt. Für die beiden Verbindungen PFOS und PFOA liegen im Rahmen der europäischen bzw. internationalen Chemikalienbewertung bereits PNEC-Werte für das aquatische System vor. Der PNEC liegt für PFOS bei 0.65 ng/L µg/L (EU, 2013) und für PFOA bei 48 ng/L (RIVM, 2017b).

5.2 Humantoxikologie

Internationale Bekanntheit erlangte die PFAS-Thematik Ende der 1990er Jahre, als festgestellt wurde, dass die PFOA-Konzentrationen im Blut der Menschen, die in der Umgebung eines Werks der Chemieunternehmung DuPont lebten, in welchem seit den 1950er Jahren Teflon hergestellt wurde, gegenüber der Allgemeinbevölkerung deutlich erhöht war. Kurz nach der Jahrtausendwende bemerkten die Trinkwasserversorger von sechs um das Werk liegenden Gemeinden, dass ihr Wasser mit PFOA belastet war. Die betroffenen Gemeinden klagten in der Folge gegen DuPont. DuPont wurde zu einer Entschädigungszahlung verurteilt und als weiteres Ergebnis des Prozesses wurde 2005/06 eine grosse Studie (C8 Health Project: <http://www.c8sciencepanel.org>) zur humantoxikologischen Wirkung von PFOA durchgeführt. Informationen über den Gesundheitszustand der Bevölkerung mittels Interviews und Fragebögen wurden gesammelt und auch Blutproben von rund 69'000 Menschen, die in der Nähe der DuPont-Fabrik leben, wurden untersucht (Frisbee et al. 2009). Die Untersuchungen deuteten darauf hin, dass eine lange PFOA-Exposition bzw. erhöhte PFOA-Blutwerte hohe Cholesterinwerte, chronisch-entzündliche Darmerkrankungen (Colitis Ulcerosa), Schilddrüsenerkrankungen, Hoden- und Nierenkrebs sowie Präeklampsie und erhöhten Blutdruck während der Schwangerschaft begünstigen (Knox et al. 2011; Lopez-Espinosa et al. 2011; Lopez-Espinosa et al. 2012; Frisbee et al. 2010; Savitz et al. 2012).

Die wissenschaftlichen Nachweise für die Beziehung zwischen PFAS-Exposition und den gesundheitlichen Auswirkungen auf den Menschen sind jedoch nach wie vor begrenzt. Obwohl es zahlreiche Veröffentlichungen gibt, die die Wirkungen der PFAS-Exposition auf Menschen untersuchen, wurden viele davon als fachlich unzureichend bewertet und wiesen insgesamt zahlreiche methodische Mängel auf. Dennoch liefern diese Studien weitgehend konsistente Hinweise auf folgende gesundheitliche Auswirkungen von PFAS auf den Menschen (Australian Government, 2018a, 2018b):

- erhöhte Cholesterinwerte im Blut
- erhöhte Harnsäurespiegel im Blut
- reduzierte Nierenfunktion
- Veränderungen in der Immunantwort
- veränderte Spiegel von Schilddrüsenhormonen und Sexualhormonen
- Verringerung der Fruchtbarkeit bei Frauen
- späteres Alter für den Beginn der Menstruation bei Mädchen sowie frühere Menopause
- geringeres Geburtsgewicht von Säuglingen

Trotz der noch eher schwachen Datenlage zu den Auswirkungen auf die Gesundheit nach einer PFAS-Exposition, muss für verschiedene PFAS von gesundheitlichen Beeinträchtigungen ausgegangen werden.

Im Rahmen von Tierversuchsstudien wurden signifikante Effekte einer PFOS-Exposition festgestellt, wobei die Leber das primäre Zielorgan der toxischen Wirkung ist. Weiter wurden auch endokrine und toxische Auswirkungen auf die Entwicklung und Immunreaktion festgestellt (Lau, 2012). PFOA und PFOS verursachten bei Labortieren auch Geburtsfehler, verzögerte Entwicklung und Todesfälle bei Neugeborenen. In chronischen toxikologischen Studien zu PFOA und PFOS führten beide Verbindungen bei Ratten zu Krebs in Leber, Hoden, Bauchspeicheldrüse und Schilddrüse (ATSDR 2009; Lau 2012). In der toxikologischen Wirkung der verschiedenen PFAS bestehen sowohl Ähnlichkeiten als auch Unterschiede. Im Allgemeinen sind die langkettigen PFAS toxischer als die kurzkettigen Verbindungen (Dickenson und Higgins, 2016; Lau, 2012).

Das niederländische Nationale Institut für öffentliche Gesundheit und Umwelt (RIVM) hat aufgrund von Literaturdaten zur Lebertoxizität an Ratten für eine Reihe von PFAS (C₄-C₁₆) relative Potenzfaktoren (RPF) unter Berücksichtigung einer additiven Toxizität beim Vorliegen mehrerer Verbindungen abgeleitet (siehe Abb. 8). PFNA beispielsweise hat demnach eine 10-fach höhere Potenz Lebereffekte hervorzurufen als PFOA.

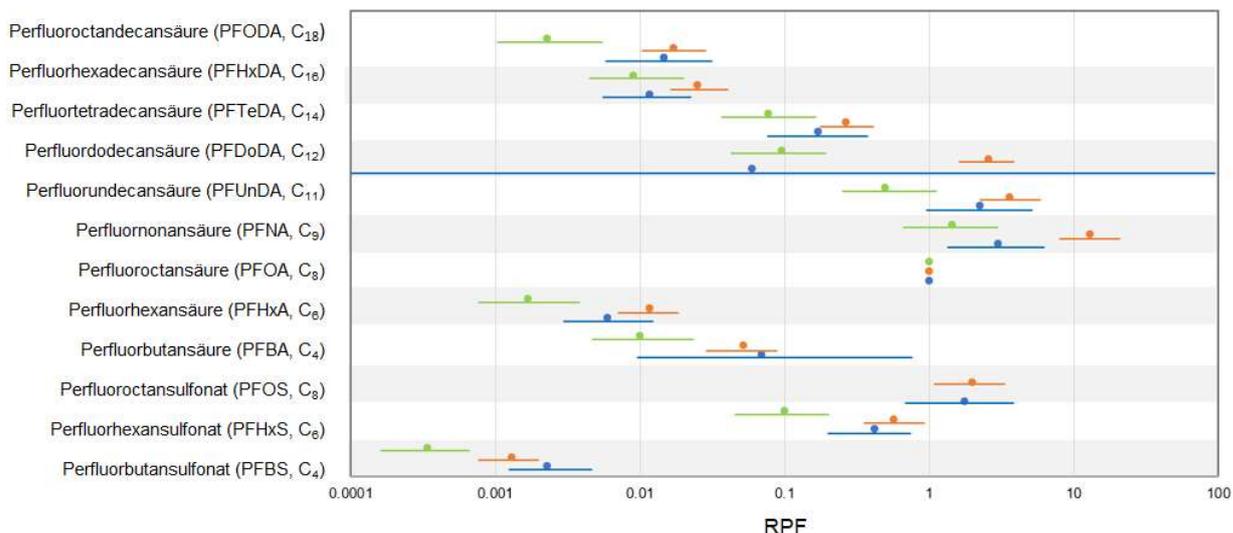


Abb. 8: Relative Potenzfaktoren (RPF) und 90 % Vertrauensintervall für PFAS (Zeilmaker et al., 2018). PFOA wurde als Referenzsubstanz (RPF = 1) gewählt. Für jede PFAS-Verbindung wurden drei RPF abgeleitet: auf Basis des absoluten Lebergewichts (blau), des relativen Lebergewichts (orange) und der Hypertrophie (grün). PFDoDA zeigte keine Dosis-abhängige Wirkung beim absoluten Lebergewicht, das Vertrauensintervall ist daher sehr gross.

Die Effekte, die im Rahmen von Tierversuchen beobachtet wurden, können nicht generell auf den Menschen übertragen werden, da Versuchstiere unterschiedlich auf PFAS reagieren können und nicht alle am Versuchstier beobachteten Wirkungen auch beim Menschen auftreten. Die Daten erlauben jedoch abzuschätzen, inwieweit die Exposition und die Auswirkungen bei Tieren, mit denen beim Menschen vergleichbar sind (Australian Government, 2018b).

Basierend auf den Ergebnissen der vorliegenden toxikologischen Studien, klassierte das US National Toxicology Program die beiden Verbindungen PFOA und PFOS als «presumed to be immune hazards to humans» (NTP, 2016). Weiter wurde PFOA durch die Internationale Agentur für Krebsforschung als potenziell krebserzeugend für Menschen (Einstufung Gruppe 2B gemäss IARC, 2018) eingestuft. Für andere PFAS als PFOS und PFOA ist die Datenlage immer noch ungenügend, weshalb eine Bewertung bezüglich Karzinogenität noch nicht erfolgen konnte.

Die TDI-Werte (Tolerable Daily Intake) für PFOS und PFOA, welche jeweils basierend auf den vorliegenden toxikologischen Studien ermittelt werden, wurde in den letzten Jahren international immer wieder den neusten Erkenntnissen angepasst. So wurden sie 2018 von der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit EFSA auf einen Wert von 1.8 ng/kg KG⁹/d für PFOS und 0.8 ng/kg KG/d für PFOA gesenkt (EFSA, 2018). Im September 2020 wurde von der EFSA nun ein TWI-Wert für die Summe von PFOA, PFNA, PFHxS und PFOS von 4.4 ng/kg KG/w publiziert (EFSA, 2020). Ausschlaggebend für diesen tiefen TWI-Wert waren die negativen Auswirkungen auf das Immunsystem (geringe Impfwirkung bei Kleinkindern).

⁹ KG = Körpergewicht

6 EINSATZ VON PFAS

6.1 Überblick

Die Produktion von PFAS begann in den 1950er Jahren, aber erst etwa seit Beginn der 1970er erfolgte ein umfangreicherer Einsatz der Chemikalien im industriellen Massstab (UBA, 2020).

Bei der Verwendung von PFAS ist immer von technischen Gemischen auszugehen, deren Zusammensetzung je nach Verwendungszweck, Einsatzgebiet, Produktionsverfahren, Hersteller und Herstellungszeitraum variieren kann.

Die bisherige Erfahrung hat gezeigt, dass eine Altlastenrelevanz insbesondere bei Löschmitteleinsätzen besteht (Brandlöschungen, Übungen etc.). Diese werden separat betrachtet, da sie nicht zwingend an eine bestimmte Branche gekoppelt sind.

Nachfolgend wird auf die folgenden Einsatzgebiete / Branchen (UBA, 2020) eingegangen:

- Feuerlöschmittel, Feuerwehren
- Galvanische Industrie (Netzmittel, Nebelinhibitor)
- Papierindustrie (oberflächenveredelte Papiere, fettabweisende Lebensmittelverpackungen, Backpapiere)
- Textilindustrie (wasserdichte, atmungsaktive Membranen, Funktionsbekleidung, Schuhe, schmutzabweisende Teppiche, Tapeten, Ledermöbel)
- Halbleiterindustrie (elektronische Platinen)
- Fotoindustrie (Filme, Fotopapiere und Fotoplatten)
- Lack- und Farbenherstellung (spezielle Wandfarben)
- Hochleistungs-Hydraulikflüssigkeiten (z. B. für die Luftfahrt)
- Reinigungsmittel und Kosmetikartikel
- Chemische Industrie (sehr breite Anwendungspalette: z.B. Pflanzenschutzmittel, Tinten, Lacke, Wachse (z.B. auch Ski-Wachs), Oberflächenveredlungs-/Imprägnierungsmittel für Möbel, Textilien, Leder, Teppiche), antihaftbeschichtetes Kochgeschirr etc.)
- Kunststoffherstellung (Emulgator)

Folgende Firmen gelten als die wichtigsten Produzenten von per- und polyfluorierten Substanzen: DuPont, 3M/Dyneon, Clariant, Bayer, Ciba Speciality Chemicals, Daikin, Arkema, AGC Chemicals/Asahi Glass, Solvay Solexis und BASF SE (Danish Ministry of the Environment, 2008; 2010/2015 PFOA Stewardship Program).

Zu den eingesetzten PFAS-Mengen gibt es nur wenige und auch nur punktuelle Zahlen. Für die Schweiz ist den Autoren dieses Berichts nur eine Untersuchung bezüglich der Verwendung von PFOS und PFOA bekannt. So wurden nach Buser und Morf (2009) im Jahr 2007 rund 0.3 t PFOS bei der Produktion in den Bereichen Metallbeschichtung, Fotografie und Fotolithographie sowie Halbleiter verwendet. Die Menge PFOS in den in der Schweiz damals noch gelagerten AFFF (Aqueous Film Forming Foam bzw. Wasserfilmbildende Schaummittel) wurde auf 12-15 t veranschlagt.

Der Import von PFOA in die Schweiz für industrielle Anwendungen resp. in eingeführten Produkten wurde von Buser und Morf (2009) für das Jahr 2007 auf etwa 8 kg und 7 kg geschätzt. Hinzu kamen damals noch der Import von 77 kg PFOA/Jahr in AFFF, mit welchen die verbrauchten Schäume kompensiert wurden.

Prinzipiell altlastenrelevant sind eingesetzte Produkte mit gelösten PFAS, PFAS-haltige Abwässer, PFAS-haltige Abfälle (z.B. Schlämme aus Produktionsanlagen) und Produkte, bei denen PFAS als Ausgangsstoffe eingesetzt wurden.

Der Einsatz der PFAS beruht auf den besonderen Eigenschaften der Stoffgruppe, sehr stabile Verbindungen, benetzende Filme und fett- und wasserabweisende Polymerschichten bilden zu können, die ihrerseits gleichzeitig atmungsaktiv sein können. Ausserdem können PFAS in einer Flüssigkeit die Oberflächenspannung herabsetzen.

In den nachfolgenden Kapiteln werden die Einsatzmöglichkeiten in den einzelnen Branchen beschrieben. Detaillierte Informationen zu den verwendeten PFAS geben unter anderem die Veröffentlichungen des UBA (2020), Berghof (2014) und Held (2015).

6.2 Einsatz nach Branchen und relevante Stoffe

6.2.1 Löschmitteleinsätze

6.2.1.1 Allgemeiner Anwendungszeitraum

Die Verwendung von PFAS in leistungsfähigen Löschsäumen ist bereits seit 1963 bekannt. Allgemein geht man davon aus, dass ab den 1970er Jahren PFAS-haltige Löschsäume auch in der Schweiz weit verbreitet eingesetzt wurden. In der Schweiz ist die Herstellung, Inverkehrbringung und Verwendung von Stoffen mit einem Massengehalt von 0.005 Prozent oder mehr an PFOS seit dem 1. August 2011 verboten. Für vor dem 1. August 2011 in Verkehr gebrachte PFOS-haltige Feuerlöschsäume gab es für die Verwendung noch Übergangsbestimmungen. Bis 30.11.2018 durften PFOS-haltige Schäume noch in Installationen zum Schutz von Anlagen einschliesslich der Verwendung für die nötigen Funktionskontrollen dieser Installationen verwendet werden. Feuerwehren und militärische Einsatzkräfte konnten PFOS-haltige Schäume in Ernstfällen noch bis zum 30.11.2014 einsetzen.

Vor dem PFOS Verbot bestanden die Schäume überwiegend aus PFOS und PFHxS. Mit dem Rückzug der Produzenten aus der PFOS-Herstellung wurden in der jüngeren Vergangenheit bei den Löschsäumen überwiegend kurzkettige PFAS, vor allem Fluortelomere (z.B. 6:2-FTS) und Verbindungen verwendet, die meist aus fluorierten Segmenten bestehen, die durch Etherbindungen verbunden sind. Als Ersatzstoffe wurden auch Betaine (Capstone A und B, siehe Abb. 9) in höheren Mengen eingesetzt. Diese polyfluorierten Verbindungen sind Vorläuferverbindungen und können zu perfluorierten Substanzen umgesetzt werden (UBA 2020). Es ist davon auszugehen, dass in der Schweiz bei vielen Feuerwehren noch PFAS-haltige Schäume vorrätig sind und auch noch eingesetzt werden.

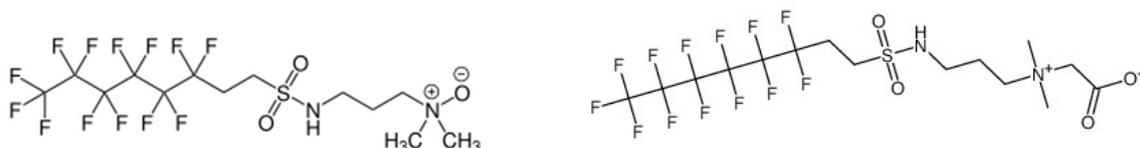


Abb. 9: Strukturformeln von Capstone A (links) und Capstone B (rechts) (aus chemsrc.com, 2020).

Die genaue Zusammensetzung der AFFF ist nicht bekannt. Sie kann nicht nur von Hersteller zu Hersteller, sondern für ein bestimmtes Produkt auch über die Zeit variieren. Auch wenn die Zusammensetzung der AFFF geschützt ist, gibt es doch eine Reihe von Untersuchungen, die Auskunft über die Zusammensetzungen geben (UBA, 2020), so auch für in der Schweiz verwendete Löschschäume (Favreau et al., 2017).

6.2.1.2 Brandlösungen

Der Einsatzbereich PFAS-haltiger Feuerlöschschäume (AFFF-Schäume) war vorrangig das Löschen von Flüssigkeitsbränden oder schmelzender Feststoffe, wobei folgende Bezeichnungen gebräuchlich sind:

- AFFF Aqueous Film Forming Foam (Wasserfilmbildende Schaummittel)
- AFFF (AR) Aqueous Film Forming Foam (Alcohol Resistant)
- FP Fluoro Protein Foam
- FP (AR) Fluoro Protein Foam (Alcohol Resistant)
- FFFP Film Forming Fluoroprotein Foam
- FFFP (AR) Film Forming Fluoroprotein Foam (Alcohol Resistant)

Ziel des Einsatzes der Schäume ist die Vermeidung der schnellen Ausbreitung des Brandes und von Brandgasen. Der Löschschaum deckt den Brandherd mit einem thermisch stabilen Flüssigkeitsfilm ab, der sich auf die brennbare Flüssigkeit legt und den Brandherd von der Umgebung luftdicht abschliesst.

Allerdings haben jüngste Schadenfälle gezeigt, dass Löschschäume bei Bränden oft auch dann eingesetzt wurden, wenn die Notwendigkeit dafür nicht gegeben war.

PFAS-haltige Feuerlöschschäume werden in den Feuerwehrfahrzeugen in der Regel als Konzentrat mitgeführt und im Fahrzeug oder extern dem Löschwasser zugemischt.

Bei Brandlösungen können die Schadstoffe über verschiedene Wege in den Boden/Untergrund und das Grundwasser gelangen. Zum einen kann es zu einer direkten Versickerung des Löschwassers in nicht versiegelten Oberflächen kommen. Weitere Eintragungsmöglichkeiten sind Kanalleckagen, die das Löschwasser abführen, Gräben mit Vorflutfunktion oder auch durch Schaumverwehungen. Letztere können von vom Brand verursachten thermischen Winden unterstützt werden.

6.2.1.3 Brandübungsplätze

Auf ehemaligen Brandübungsplätzen ist es durch den wiederholten PFAS-Eintrag in vielen Fällen zu erheblichen Belastungen des Bodens/Untergrunds und Grundwassers gekommen. Jede Berufsfeuerwehr und Werkfeuerwehr hat in der Regel einen Brandübungsplatz, der auf dem eigenen Gelände oder extern liegt.

Die Schadstoffeinträge erfolgten durch Versickerung in die Böden. Es sind Fälle bekannt, bei denen das Löschwasser, nach vorheriger Schauminhibition über Entwässerungsgräben abgeleitet wurden. Über diese und durch Überschwemmungen ggf. nach zwischenzeitlichem Wiederaufschäumen des Wassers kann es zu Sekundärkontaminationen im Umfeld der Entwässerungsgräben gekommen sein.

6.2.1.4 Relevante Branchen / Industrien

Feuerwehren: Für Gelände der Feuerwachen sind PFAS-Verunreinigungen in ähnlicher Grössenordnung wie für Brandübungsplätze bekannt. Die Verunreinigungen können auf den Betriebsflächen (Hallen, Reinigungsflächen, Schlauchtrocknung etc. inklusiver der Kanalisation) vorhanden sein, aber auch in vermeintlich unverdächtigen Bereichen (z.B. durch Schaumparties auf Feuerwehrfesten, die in den 1990er Jahren beliebt waren).

Werkfeuerwehren: Werkfeuerwehren, die AFFF-Löschmittel verwenden, sind im Regelfall bei den folgenden Branchen zu finden

- Erdölverarbeitende Industrie, Petrochemie, grosse Tanklager
- Chemische Industrie und Fabriken mit grossen Lagern brand- und/oder explosionsgefährdeter Chemikalien
- Grosse kunststoffverarbeitende Betriebe
- Reifenherstellung
- Flughäfen und Militärflugplätze

Automatische Löschschaumvorrichtungen: Bei grossen Lagern und Umschlägen für brand- und/oder explosionsgefährliche Güter oder Flüssigkeiten sind oft automatisch auslösende Schaumlöschvorrichtungen installiert. Die Erfahrung zeigt, dass es nicht ungewöhnlich ist, dass Löschschaumfreisetzen in der Vergangenheit teilweise durch Fehlfunktionen ausgelöst wurden.

6.2.2 Herstellung von Metallerzeugnissen (Oberflächenveredelung, Galvanische Industrie)

Der Einsatz von PFAS-haltigen Produkten ist bei der elektrochemischen Oberflächenbehandlung von Werkstücken aus Metall oder Kunststoff bekannt (Galvanik).

Laut Fath 2008, Berghof 2014, Held 2015 können PFAS in folgenden galvanischen Prozessen verwendet worden sein bzw. werden immer noch eingesetzt:

- Verkupfern (Lachsrot, meist als Zwischenschicht),
- Hartverchromung,
- Glanzverchromung (Dekoration),
- Vergolden (Einsatz im dekorativen und industriellen Bereich bei sanitären und elektrischen Anlagen),
- Verzinken (Korrosionsschutz, technischer Bereich),
- Verzinnen (Leiterplatten, Lötanschlüsse, Steckkontakte bei Küchengeräten; Mischverzinnen mit Blei möglich),
- Kunststoffgalvanisierung (Kunststoffbeize, Kunststoffverchromung),
- Galvanisieren mit Palladium und Rhodium,
- Vermessingen (Zn und Cu; Dekoration bei Lampen, Möbeln, Beschlägen, Scharnieren usw.),
- Galvanisieren von Polymeren wie beispielsweise PTFE auf Stahl.

Im Behandlungsprozess dienen die PFAS zur Verbesserung der Benetzung des Werkstückes und zum schnelleren Abtropfen der Lösungen von den Werkstücken, um die Vermischung der Galvanisierungsflüssigkeiten der einzelnen Bäder zu vermeiden

Ein weiterer wichtiger Einsatz von PFAS-haltigen Entschäumungsmitteln ist die Vermeidung der Bildung von ausgasenden giftigen Chromaerosolen.

Aufgrund der aggressiven Milieubedingungen der Prozesslösungen wurden vorrangig PFOS, aber auch PFBS und untergeordnet PFHxS eingesetzt (Held, 2015). Wahrscheinlich fanden polyfluorierte Stoffe keine oder nur eine untergeordnete Anwendung.

Nach dem Verbot von PFOS wurden vermehrt Ersatzstoffe, wie beispielsweise 6:2-FTS, PFBS und polyfluorierte Verbindungen eingesetzt, die aber nur für dekoratives Verchromen anwendbar sind. Heute werden PFOS und dessen Derivate noch im Bereich der Hartverchromung in geschlossenen Systemen verwendet (Held 2015). Auch in der Schweiz wird zur Sprühnebelunterdrückung bei der Hartverchromung, basierend auf einer unbefristeten Ausnahmeregelung der ChemRRV (Anhang 1.16), heute noch PFOS verwendet. An einer Vertragsparteien-Konferenz des Stockholmer Übereinkommens im Mai 2019 beschlossen die Vertragsstaaten, dass die Verwendung von PFOS in der Hartverchromung sobald wie möglich, spätestens aber innerhalb von fünf Jahren, eingestellt werden soll (Hauser et al. 2020).

Eine jüngst im Auftrag des Bundesamts für Umwelt durchgeführte Expertise (Hauser et al. 2020) zum Einsatz von PFOS und deren Ersatzstoffen in Galvanikbetrieben der Schweiz ergab eine klar abnehmende Tendenz im Vertrieb PFOS-haltiger Produkte und einen Anstieg im Vertrieb der Ersatzprodukte, die alle auf 6:2-Fluortelomersulfonsäure (6:2-FTS) basieren. In der Studie ergaben sich weiter auch Hinweise, dass PFOS nicht nur in der Hartverchromung, dem einzigen galvanischen Prozess, in welchem nach geltendem Recht eine Verwendung noch erlaubt ist, sondern auch für Beizprozesse und zur Nickeldispersionsabscheidung (Chemisch-Nickel) eingesetzt wird.

Die potenziellen Eintragsstellen liegen neben der Lagerung der PFAS-haltigen Mittel im Bereich der Bäder und Abtropfbereiche, der Flüssigkeitsleitungen, der verfahrenstechnischen Aufbereitung der Galvanikbäder und Abwasserkanäle.

Selbst ein Jahr nach vollständiger Umstellung auf Fluor-freie Netzmittel kann im Abwasser der betreffenden Betrieben noch PFOS im $\mu\text{g/L}$ -Bereich nachgewiesen werden, da PFOS stark an die Becken-, Behälter- und Leitungswände bindet (Berghof, 2014).

6.2.3 Herstellung von Textilien (Herstellung und Veredelung inkl. Wäscherei und chemische Reinigung)

In der Textilherstellung wurden PFAS etwa seit Beginn der 1960er Jahre zur schmutz- und wasserabweisenden Veredelung von Textilien verwendet. Dies betrifft nicht nur Bekleidung, sondern auch technische Textilien für die Automobilindustrie oder den Bau (Vliese etc.).

Bei der Herstellung wurden die Stoffe mit Schichten aus PFAS-Polymeren versehen. Die Aufbringung der Membran als dünner Film auf die Faseroberfläche erfolgte entweder gelöst in organischen Lösungsmitteln oder in wässriger Dispersion (Held, 2015). Nach der Applikation wurde die Emulsion abgepresst und das Textil thermisch behandelt, um das Polymer, das einen stabilen Film auf der Oberfläche bildet, mit der Stofffaser zu vernetzen (Crosslink) und die Orientierung der Perfluoralkylketten auf der Oberfläche auszurichten (Department of Environment England and Wales, 2004).

Nach Auskunft des Verbandes der Nordwestdeutschen Textil- und Bekleidungsindustrie e.V. (in Held, 2015) können PFAS z.B. für folgende Einsatzbereiche in der Endanwendung der Textilien verwendet worden sein:

- Schutzbekleidung für die Polizei (Schutz vor z.B. Molotow-Cocktails), Feuerwehrleute, Militär; Hebe- und Tragegurte (z.B. für Feuerwehrhelme)
- Kugelsichere Westen für die Polizei und das Militär
- Schutzbekleidung in der Medizin (blutabweisende Textilien in medizinischen Anwendungen)
- Schutzbekleidung in der chemischen Industrie
- Funktionale Outdoor-Bekleidung
- Luft- und Flüssigkeitsfiltermaterialien
- Verschiedene Textilien in der Automobil- und der Luftfahrtindustrie (Cabrio-Verdecke in Autos, Bänder, Dichtungen, Isolationsprodukte etc.)
- Markisen und andere Sonnenschutztextilien im Aussenbereich (um schmutz- und wasserabweisende Eigenschaften und somit die Langlebigkeit des Produktes zu gewährleisten),
- Technische Textilien und Dichtungen in der Bauindustrie (z. B. Dichtungsbahnen Flachdächer, Vliese etc.)
- Zelte (auch für militärische Zwecke)
- Filtermedien für die industrielle Entstaubung
- Tischdecken, die mit einem Fleckenschutz ausgerüstet sind

PFAS-haltige Imprägniermittel wurden bei chemischen Reinigungen und Wäschereien zur Nachimprägnierung entweder durch maschinelles Aufsprühen oder spezielle Bäder eingesetzt.

Die Angaben über die eingesetzten Einzelstoffe sind widersprüchlich. In Textilien wurden PFOS und PFCA nachgewiesen.

Die Anwendung von PFAS erfolgte bei der Endverarbeitung. Potenzielle Schadstoffeinträge können im Bereich der Imprägniermaschinen, aber auch der Flüssigkeitsleitungen, der verfahrenstechnischen Aufbereitung der Abwässer und im Umfeld der Abwasserkanäle stattgefunden haben.

In der Schweiz dürfen Textilien aktuell noch mit einem PFOS-Gehalt von maximal 1 µg/m² in Verkehr gebracht werden (ChemRRV, Anhang 1.16, Ziffer 1.2, Stand 1.11.2020).

6.2.4 Herstellung von Datenverarbeitungsgeräten, elektronischen und optischen Erzeugnissen (Halbleiterindustrie)

Die Herstellung von Halbleitern (Leiterplatten, Schaltkreise) erfolgt photochemisch; PFAS fanden als Zusatz in Lösungen und Lacken Verwendung. PFOS machte die Lacke stabiler und liess eine feinere Bearbeitung im Miniaturbereich zu. Die Produktion erfolgt unter Reinraumbedingungen.

Die starke Miniaturisierung fand in den 1990er Jahren statt, wahrscheinlich verbunden mit einem erhöhten Einsatz von PFOS. Nicht auszuschliessen ist der Einsatz weiterer PFAS.

Mögliche Schadstoffeinträge können in Lagerbereichen von PFAS-haltigen Abfällen vorhanden sein. Ausserdem ist im Rahmen der Abklärungen zur Nutzungsgeschichte zu prüfen, wie PFOS in der Produktion eingesetzt wurde (Welche Stoffkreisläufe mit Reinigungsschritten? Kann PFAS in Abwässer gelangt sein? etc.).

6.2.5 Herstellung von Druckerzeugnissen; Vervielfältigung von bespielten Ton-, Bild- und Datenträgern (Fotoindustrie)

In der Fotoindustrie wurden PFAS für schmutzresistente Beschichtungen, aber auch für die Filme selbst und in den Entwicklungsflüssigkeiten eingesetzt. Die photochemischen Eigenschaften insbesondere von PFOS erlaubten die Herstellung hochempfindlicher Filme. Es ist unklar, wie gross die Einsatzmengen in der Zeit der analogen Fotografie waren. Seit Mitte der 1990er Jahre hat die digitale die analoge Fotografie ersetzt. PFAS wurden jedoch weiter für fotografische Drucke aus hochauflösenden digitalen Fotos verwendet. Es wird vermutet, dass im Zeitraum 1995 bis 2000 der Verbrauch PFOS-haltiger Beschichtungsmittel am höchsten war (Department of Environment England and Wales, 2004). Mit der Entwicklung der digitalen Fotografie sind inzwischen die Einsatzmengen von PFOS nahezu vollständig zurückgegangen.

Gemäss Department of Environment England and Wales (2004) sollen neben PFOS sechs verschiedene Formulierungen zum Einsatz gekommen sein. Zu vier Formulierungen gibt es keine weiteren Informationen, bei zwei Produkten wurden Derivate von PFOS eingesetzt.

In der Schweiz kann PFOS im Sinne einer Ausnahmeregelung (ChemRRV, Anhang 1.16, Ziffer 1.3, Stand 1.11.2020) für Fotoresistenzlacke und Antireflexbeschichtungen bei fotolithografischen Prozessen sowie für fotografische Beschichtungen von Filmen, Papieren und Druckplatten nach wie vor verwendet werden. Die verwendeten Mengen sind jedoch vergleichsweise gering. So schätzten Buser et al. den PFOS-Import mit fotografischen Produkten und Röntgenfilmen in die Schweiz für das Jahr 2007 auf rund 4 kg (best-guess Schätzung, Spanne: 1- 40 kg). Eine inländische Produktion solcher Produkte gab es nicht. Es kann angenommen werden, dass die importierte PFOS-Menge seit 2007 zurückgegangen ist.

Mögliche Schadstoffeinträge können ähnlich wie bei der Halbleiterindustrie in Lagerbereichen von PFAS-haltigen Abfällen vorhanden sein. Auch hier ist im Rahmen der Abklärungen zur Nutzungsgeschichte zu prüfen, wie PFOS in der Produktion eingesetzt wurde (Welche Stoffkreisläufe mit Reinigungsschritten? Kann PFAS in Abwässer gelangt sein? etc.).

6.2.6 Herstellung von Papier, Pappe und Waren daraus (Papierindustrie)

Nach derzeitigem Kenntnisstand fanden PFAS fast ausschliesslich in der Produktion von wasser-, fett- und schmutzabweisenden Lebensmittelkontaktpapieren (Verpackungen, Backpapiere etc.) Anwendung. Auch ist die Anwendung bei Spezialpapieren denkbar, die die genannten Eigenschaften haben sollten.

Als Ausgangsstoffe für die Papierveredlung wurden ab den 1960er Jahren polyfluorierte Alkylphosphate (mono-, di- und tri-PAP, also einfach, zweifach und dreifach veresterte Phosphorsäuren) eingesetzt. PFOS und PFOA werden in der Papierindustrie nicht direkt verwendet, sondern treten zusammen mit FTOH als Verunreinigung oder als Umwandlungsprodukte in den Produkten auf, z. B. PFOS aus diSAmPAP (siehe Abb. 10) (UBA, 2020). Die PAP sind Vorläuferverbindungen, aus denen sich hauptsächlich PFCA bilden.

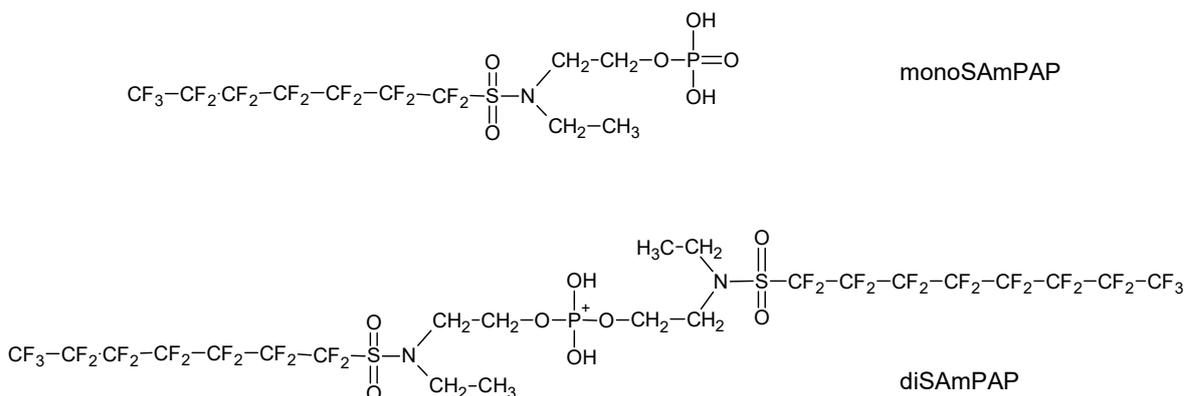


Abb. 10: Chemische Struktur von SAmPAP (UBA, 2020).

In jüngerer Vergangenheit ab ca. 2010 wurden auch Polymere eingesetzt (LUBW, 2017), wie polyfluorierte Polyether (PFPE). Dies sind unterschiedlich lange fluorierte Polyetherketten, deren Enden unterschiedliche funktionelle Gruppen haben können. Eine umfassende Übersicht zur Produktion und Verwendung von PFPE gibt die im Auftrag des Nordic Council of Ministers erstellte Review von Wang et al. 2020.

Fluoralkylacrylat-Polymere (auch Fluorcarbonharze genannt), sind Polymere der Acrylsäure, deren Seitenketten (Carboxylgruppen) mit polyfluorierten Alkoholen o.ä. verestert sind. Sie werden seit den 1960er Jahren verwendet. 2012 erfolgte ein freiwilliger Verzicht der Hersteller von Papierhilfsmitteln mit fluorhaltigen Seitenkettenpolymeren mit Kettenlängen von C₈ oder länger. Kurzkettige Fluoralkylacrylat-Polymere sind dagegen weiter im Gebrauch (UBA, 2020).

Bei den grossflächigen Schadenfällen in Süddeutschland (Rastatt, siehe auch Kapitel 4.4), bei denen mutmasslich gepresste Schlämme aus der Papierherstellung auf Äcker aufgebracht wurden, werden in den betroffenen Böden deutlich erhöhte Konzentrationen verschiedener PFCA festgestellt. PFOS konnte ebenfalls in vielen Proben festgestellt werden. Die analytisch bestimmbar Substanzen lagen teilweise nur bei ca. 10 % der Gesamtmenge der PFAS, das heisst, der grösste Anteil der fluorierten Verbindungen sind Vorläufer (PAP etc.). Aus diesen relativ immobilen Vorläuferverbindungen werden mobile perfluorierte PFAS gebildet, die zu erheblichen Grundwasserverunreinigungen führen können.

Die Eintragsstellen von PFAS bei Herstellern von Spezialpapieren sind neben der Lagerung und Beschichtung auch im Prozesswassersystem zu vermuten.

6.2.7 Herstellung von chemischen Erzeugnissen

Anstrichmittel, Druckfarben und Kitte (Lack- und Farbenherstellung): Gemäss Department of Environment England and Wales (2004) und Danish Ministry of the Environment (2005), zusammengefasst in Held (2015), wurden PFAS sowohl in wasser- als auch in lösemittelbasierenden Farben und Lacken zugesetzt:

- um die Benetzung von Oberflächen durch Farben und Lacke sowie ihre Ausbreitung durch das Herabsetzen der Oberflächenspannung zu verbessern,
- um den Glanz und antistatische Eigenschaften zu erhalten,
- als Hilfen für die Pigmentherstellung (Mahlhilfen),
- als Hilfsmittel zur Vermeidung von Pigmentfleckenbildung,

- als Zusatz in Tinte und Färbemitteln, um die Oberflächenspannung herabzusetzen (Verbesserung der Oberflächenbenetzung),

Da die PFAS-Ausgangsstoffe verhältnismässig teuer waren, kann angenommen werden, dass der Einsatz mehrheitlich bei hochwertigen Produkten (z. B. Latexfarben) und Spezialprodukten (z. B. Antigrafittfarben, Farben für Nassräume) erfolgte. Nach Berghof (2014) gibt es Hinweise auf die Verwendung von PFAS bei der Beschichtung von Coil-Coating-Blechen (beschichtete Stahlbleche).

Insgesamt gibt es wenige Informationen über die Einsatzmengen und Einsatzbereiche. So ist auch der Einsatzzeitraum unklar. Gegenwärtig wird in der Fachwelt die Meinung vertreten, dass ein Einsatz ab Mitte der 1960er Jahren stattgefunden haben kann.

Nach dem Department of Environment England and Wales (2004) und Danish Ministry of the Environment (2005) wurden PFOS und deren Derivate eingesetzt.

Mögliche Schadstoffeinträge sind im Bereich der Zumischungen, der Leitungen, der Bevorratung und Abwassersysteme möglich.

Herstellung von Seifen, Wasch-, Reinigungs- und Körperpflegemitteln sowie von Duftstoffen (Reinigungs- und Kosmetikartikel): Nach Held (2015) eignen sich aufgrund der lipophoben und hydrophoben Eigenschaften PFAS gut, um emulgierte Formulierungen, zum Teil auch um Puder herzustellen. Sie führen u.a. auch dazu, dass die Anwendung auf der Haut als angenehm empfunden wird. Verwendet werden cyclische fluorierte Verbindungen, die keine PFAS im eigentlichen Sinn darstellen, aber auch kettenförmige PFAS (siehe Abb. 11).

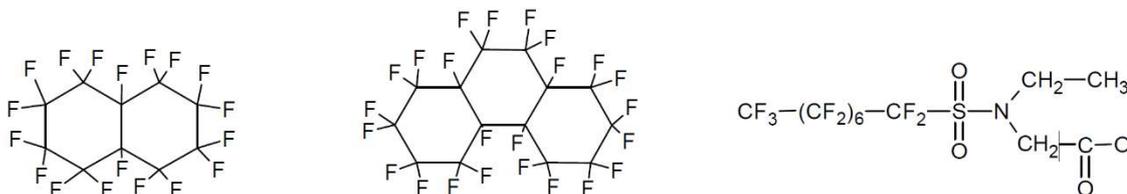


Abb. 11: Chemische Struktur cyclischer Verbindungen Flutec PC 6 (Perfluordecalin) (links), PC 11 (Perfluorperhydrophenanthren) (Mitte) und das PFOS-Derivat FC-128 (rechts) (Held, 2015).

PFOS-basierte Verbindungen wurden auch in Reinigern, Polituren, Autowachs, Zahnreinigern, Kosmetik und Shampoos verwendet. Der in der Werbung so genannte Lotusblüteneffekt und selbstglänzende Polituren basierte auf dem Einsatz von PFAS. Ansonsten dienen PFAS zur Verringerung der Oberflächenspannung und zur Verbesserung der Benetzbarkeit mit dem Produkt. Über den Anwendungszeitraum liegen keine und über den genauen Einsatz der PFAS in den beschriebenen Bereichen nur sehr wenige Informationen vor.

Mögliche Eintragsstellen liegen in den Bereichen der Zumischungen, der Leitungen, der Bevorratung und Abwassersysteme.

Herstellung und Lagerung von luftfahrtspezifischen Hydraulikflüssigkeiten: PFAS werden in der Luftfahrt hauptsächlich zur Erhöhung der Temperatur- und Druckstabilität sowie zur Erhöhung der chemischen Stabilität eingesetzt. Zum Einsatzzeitraum liegen keine Daten vor.

Mögliche Eintragsstellen bei der Herstellung müssen anhand der Herstellungsprozesse im Einzelfall geklärt werden.

Herstellung von sonstigen chemischen Produkten: PFAS wurden auch in folgenden Bereichen eingesetzt:

- als Grundstoffe bei der Herstellung von Fluorpolymeren
- als Grundstoffe bei der Herstellung von Bioziden (Pestizide, etc.)
- Formulierungen zu Feuerlöschschäumen
- Formulierungen für Tenside in der Erdölförderung
- in Produkten für die Farb- und Textilindustrie, Galvanik
- als Additive für Lithium-Batterien
- als Flammenschutz für PC-Harze
- als Zusatz in Trennmitteln bei Kunststoff- und Kautschukerzeugnissen (wahrscheinlich in geringen Mengen)
- Herstellung von Dicht- und Schmiermitteln (Polymere, PTFE und PFPE, verleihen eine hohe chemische und thermische Stabilität bzw. Langlebigkeit). Anwendungsbereiche z. B. Skiwachs, Schmierstoffe für industrielle Anwendungen

Bei grösseren industriellen Betrieben, welche die oben genannten Produkte hergestellt haben, soll geprüft werden, ob PFAS zur Produktherstellung verwendet wurden.

6.2.8 Ehemalige und heutige Deponien, Entsorgungsbetriebe

In den meisten Fällen wurden Abfälle aus der jeweiligen Umgebung in den nächstgelegenen Deponien abgelagert. Deshalb ist es sinnvoll, entweder den Einzugsbereich der jeweiligen Deponien zu ermitteln und zu prüfen, ob PFAS-relevante Branchen darin lagen oder generell den Grundwasserabstrom oder das Sickerwasser der Deponien zu untersuchen.

Bei Entsorgungsbetrieben können insbesondere Feuerlöscher-Zerlegebetriebe sowie Lösungsmittelaufbereitungs- und Papier-/Kartonentsorgungsbetriebe altlastenrelevant sein. Bei den Feuerlöscher-Zerlegebetrieben ist zu hinterfragen, wie mit den Rest-Schäumen umgegangen wurde.

6.3 Priorisierung für die Schweiz

Der im vorangegangenen Kapitel beschriebene Einsatz von PFAS basiert auf der Auswertung von internationaler Literatur. Es wird davon ausgegangen, dass die Produktionsweisen in der Schweiz mit den international üblichen weitestgehend übereinstimmen und es nur wenige Abweichungen gibt.

Folgende Branchen inkl. Brandstandorte können als PFAS-relevant eingestuft werden:

- Feuerwachen, Werks-/Betriebsfeuerwehren (Erdölverarbeitende Industrie, Petrochemie, grosse Tanklager, Chemische Industrie und Fabriken mit grossen Lagern brand- und/oder explosionsgefährdeter Chemikalien, grosse kunststoffverarbeitende Betriebe, Reifenherstellung, Flughäfen inkl. Flugfelder, Militärflugplätze)
- Feuerwachen von Berufsfeuerwehren, Pflicht- und Freiwilligen-Feuerwehren
- Brandübungsplätze/ Brandübungsgelände
- Herstellung Feuerlöscher bzw. Feuerlöschschäumen, Feuerlöscher-Zerlegebetriebe
- Unfälle (Brände mit Einsatz von Löschsäumen)
- Lager und Umschläge für brand- und/oder explosionsgefährliche Güter oder Flüssigkeiten (Automatische Löschschaumeinrichtungen)

- Galvaniken (Metalle und Kunststoffe)
- Papierindustrie (oberflächenveredelte Papiere, Lebensmittelkontaktpapiere)
- Textilindustrie (wasserdichte atmungsaktive Membranen, Funktionsbekleidung, Schuhe, schmutzabweisende Teppiche, Tapeten, Ledermöbel)
- Lack- und Farbenherstellung (spezielle Wandfarben, Tinten, Druckfarben)
- Chemische Industrie
 - Herstellung Fluorpolymere
 - Herstellung Biozide
 - Herstellung Feuerlöschschäume
 - Herstellung Tenside in der Erdölförderung
 - Herstellung Additive Lithiumbatterien
 - Herstellung Flammenschutz für Parafinkombinations-Wachse
 - Herstellung Oberflächenveredlungs-/Imprägniermittel für Möbel, Textilien, Leder, Teppiche
 - Herstellung Hochleistungs-Hydraulikflüssigkeiten (z. B. für die Luftfahrt)
 - Herstellung Hochleistungs-, Dicht- und Schmiermittel mit Fluorpolymeren, PTFE und PFPE
- Wachsherstellung (hochwertige Skiwachse)
- Reinigungsmittel und Kosmetikartikel
- Halbleiterindustrie (elektronische Platinen)
- Fotoindustrie (Filme, Fotopapiere und Fotoplatten)

Die Relevanz wird in vielen Fällen von der Grösse der Betriebe abhängen. Dies betrifft jedoch nicht die Branchen mit Löschschaumverwendungen und Galvaniken. In Galvaniken werden teilweise auch heutzutage noch PFAS eingesetzt (Hauser et al., 2020). In welcher Grössenordnung und Verbreitung bei der Lack- und Farbenherstellung mit PFAS umgegangen wurde, ist wegen der wenigen vorliegenden Daten unklar.

7 ERFASSUNG IM KATASTER DER BELASTETEN STANDORTE

7.1 Grundlagen

Das Bundesgesetz über den Umweltschutz (USG) verpflichtet in Artikel 32c Abs. 1 die Kantone dafür zu sorgen, dass Deponien und andere durch Abfälle belastete Standorte saniert werden, wenn sie zu schädlichen oder lästigen Einwirkungen führen oder die konkrete Gefahr besteht, dass solche Einwirkungen entstehen. Damit die Kantone diese Aufgabe überhaupt wahrnehmen können, mussten bzw. müssen sie zuerst feststellen, wo sich Deponien und andere durch Abfälle belastete Standorte befinden.

Die Altlasten-Verordnung (AltIV) definiert den Begriff "belasteter Standort" (Ablagerungsstandorte, Betriebsstandorte, Unfallstandorte) und legt die Art und Weise fest, wie Kataster der belasteten Standorte erstellt und geführt werden sollen und welchen Inhalt sie aufzuweisen haben. Mit der BAFU Vollzugshilfe "Erstellung des Katasters der belasteten Standorte" aus dem Jahr 2001 wurde das schrittweise Vorgehen definiert. Der Standortbegriff im Sinne der AltIV setzt voraus, dass die Belastungen von Abfällen stammt und diese eine beschränkte Ausdehnung aufweisen. Diffuse Belastungen werden im Altlastenrecht ausgeklammert. Damit sind zum Beispiel generell grossflächige Bodenbelastungen durch diffuse Einträge gemeint. Im Zusammenhang mit PFAS könnten solche diffusen Belastungen durch das Aufbringen von Papier- oder Klärschlämmen verursacht worden sein. Inwiefern diffuse Bodenbelastungen in Zukunft in den KbS aufgenommen werden, wird momentan in einer Arbeitsgruppe zusammen mit dem BAFU definiert und kann hier somit nicht abschliessend dargestellt werden.

Die Kantone haben in der Folge die Kataster der belasteten Standorte erstellt und im Laufe der Zeit entsprechend neuen Erkenntnissen bzw. durchgeführter Massnahmen angepasst. Die ursprünglich definierten Kriterien für die Erfassung in den KbS sind im Grundsatz auch für Belastungen mit PFAS anwendbar.

Im Hinblick auf die PFAS werden spezifische, gezielt auf diese Schadstoffgruppe ausgerichtete Nacherhebungen und aktualisierende Ergänzungen der Katasterdaten für die erfassten Flächen empfohlen. In der nachfolgenden Abb. 12 ist ein mögliches Ablaufschema für die Nacherfassung dargestellt. In den folgenden Kapiteln wird auf die Arten der Standorte eingegangen.

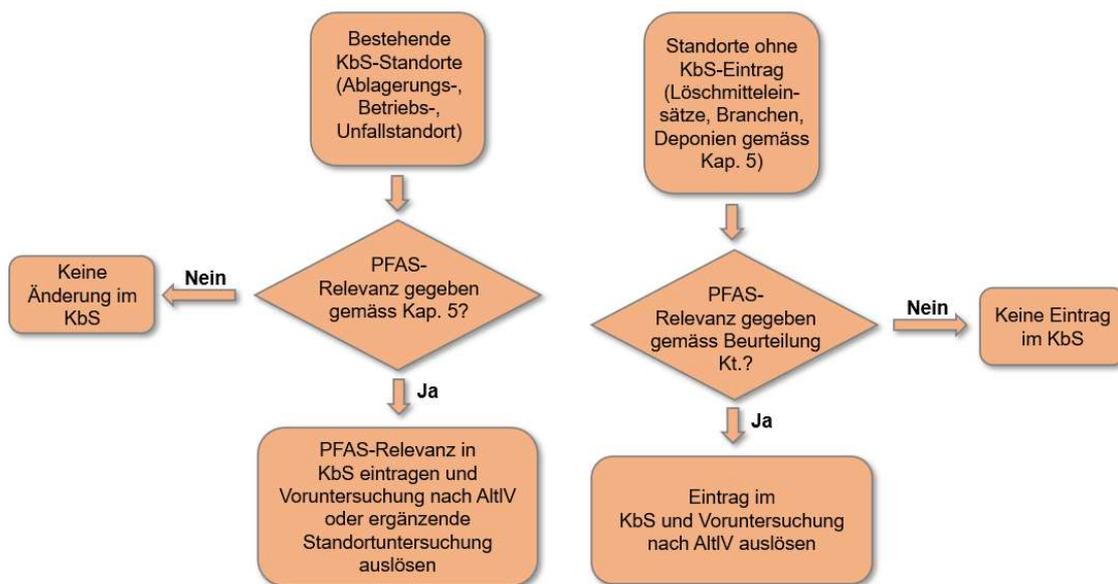


Abb. 12: Ablaufschema für die Nacherfassung mit PFAS belasteter Standorte

Mit PFAS-Relevanz sind im Grundsatz die in Kapitel 6 erwähnten Branchen und Anwendungen gemeint. Die Ausarbeitung von Entscheidungsbäumen gemäss BAFU Vollzugshilfe “Erstellung des Katasters der belasteten Standorte” (2001) dürfte zumindest für gewisse Branchen sinnvoll sein und sollte in einem nächsten Schritt durchgeführt werden.

Basierend auf den PFAS-Erfahrungen von Arcadis ist bei Standorten mit einer potenziellen PFAS-Belastung ein Untersuchungsbedarf (Voruntersuchung nach AltIV) grundsätzlich gegeben/sinnvoll. Eine Klassierung bzw. eine Eintragung im KbS als belastet ohne Untersuchungsbedarf (keine schädlichen oder lästigen Einwirkungen zu erwarten gemäss Art. 5, Abs 4a AltIV) wird analog zu CKW-Standorten nicht empfohlen.

Inwiefern für eine Nacherhebung des KbS und/oder Untersuchung, Überwachung und Sanierung von mit PFAS-belasteten Standorten VASA-Abgeltungen geltend gemacht werden können, ist nicht Gegenstand des vorliegenden Berichts und sollte separat juristisch abgeklärt werden.

7.2 Ablagerungsstandorte

Ehemalige und auch heutige “ordentliche” Deponien sind bezüglich PFAS als alllastenrelevant zu betrachten. Solche Deponien sollten schon im KbS erfasst sein. Eine Ausnahme bilden die Deponien des Typs A für unverschmutzte Materialien, welche nicht erfasst sind, aber basierend auf einem Deponieverzeichnis einfach nacherfasst werden können. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass PFAS belastete Abfälle in diesen eingelagert wurden, da die Thematik früher nicht bekannt war.

Wilde Deponien dürften ebenfalls schon im KbS erfasst sein. Eine Relevanz bezüglich PFAS ist nicht auszuschliessen. Verfüllungen auf Betriebsgeländen dürften dann relevant sein, wenn sie einen Betrieb aus in Kapitel 6.3 beschriebenen Branchen betreffen.

7.3 Unfallstandorte

Unfallstandorte umfassen Standorte, welche wegen ausserordentlicher Ereignisse mit umweltgefährdenden Stoffen belastet sind. Bei der ursprünglichen Erstellung des KbS wurden für die Erfassung dieser Standorte unter anderem kantonale Schadenregister über Unfälle mit wassergefährdenden Flüssigkeiten herangezogen.

Bezüglich PFAS geht es nun darum, diejenigen Unfälle zu erfassen, bei denen Brandlösungen erforderlich waren bzw. generell zu erheben, wo es Brandlösungen mit relevanten Löschschäumen gab. PFAS-haltige AFFF-Löschschäume kamen bevorzugt bei der Brandklasse B (Flüssigkeitsbrände) zur Anwendung. Da jedoch bei Bränden oft verschiedene Materialien betroffen sind und im Vorfeld nicht immer eindeutig geklärt werden kann, welche Brandklasse vorliegt, ist ein Einsatz der AFFF-Löschschäume auch bei Brandklasse A (Feststoffbrände) wahrscheinlich.

AFFF-Löschmittel können bei allen Brandgrössen zum Einsatz gekommen sein. Dabei zeigen Erhebungen in Baden-Württemberg beispielsweise, dass sich der Schaumeinsatz nicht zwingend an der Brandgrösse orientieren muss.

Wegen der Tatsache, dass grosse Mengen an Löschmitteln vor allem bei Mittelbränden (Einsatz von mehr als 3 C-Rohren) und Grossbränden (Einsatz von mehr als 3 C-Rohren und/oder Sonderrohren) eingesetzt werden und wegen der hohen Anzahl an Mittelbränden sollte sich die Recherche (um den Aufwand zu begrenzen) zunächst in erster Linie auf Grossbrände konzentrieren. Anschliessend wäre eine Erfassung der Mittelbrände sinnvoll. Kleinbrände dürften weniger kritisch sein.

Vor dem Jahr 2000 wurden Schaummittel, auch AFFF-Schäume, tendenziell seltener eingesetzt als später. Handfeuerlöscher enthalten teilweise immer noch PFAS. Einzelereignisse, welche mit Handfeuerlöschern behoben wurden, dürften jedoch keine Relevanz haben. Mögliche Quellen zur Erfassung von Löschschaumschäden sind beispielsweise die kantonalen Feuerwehrverbände oder Jahresberichte, Veröffentlichungen sowie Brand- und Einsatzberichte der Feuerwehren der einzelnen Kommunen.

7.4 Betriebsstandorte

Bei der Erfassung der Betriebsstandorte wurde davon ausgegangen, dass, wenn über längere Zeit in erheblichem Umfang mit umweltgefährdenden Stoffen umgegangen worden ist, dieser Standort mit grosser Wahrscheinlichkeit mit "Abfällen" im Sinne der AltIV belastet ist. Mit der Einführung von griffigen Umweltvorschriften, oftmals verbunden mit behördlichen Bewilligungen, hat diese Wahrscheinlichkeit aber deutlich abgenommen und ein automatischer Katastereintrag von Betrieben, welche z.B. erst Mitte der 90er-Jahre ihren Betrieb aufgenommen haben, war damals nicht gerechtfertigt. Als generelle Zeitschwelle für den Katastereintrag wurde deshalb ein Betriebsbeginn vor 1985 festgelegt. Betriebe mit Betriebsbeginn nach 1985 waren somit generell nicht für einen Eintrag vorgesehen.

In gewissen Fällen wurden aber Ausnahmen in der Zeitskala gegen oben bzw. unten gemacht. So wurden z.B. für gewisse Betriebsbranchen bereits vor 1985 detaillierte Umweltvorschriften eingeführt (z.B. Grosstanklager), welche Belastungen wirksam verhinderten. Bei anderen Branchen hingegen verhinderten die Umweltvorschriften den Eintrag von Schadstoffen auch nach dieser generellen Zeitschwelle nicht (z.B. Schiessplätze).

Bezüglich PFAS ist die Zeitschwelle 1985 analog zu den Schiessplätzen nicht relevant. Dies gilt insbesondere für Brandübungsplätze, Feuerwachen, welche systematisch nacherfasst werden sollten. Denn von diesen geht eine hohe Altlastenrelevanz aus.

Für die meisten der in Kapitel 6.3 erwähnten Branchen dürften die relevanten Betriebsstandorte schon im KbS erfasst sein. Bei diesen ist eine PFAS-Relevanz mittels ergänzender Untersuchung zu überprüfen.

Für die nachfolgenden Branchen kann es durchaus sein, dass sie damals als nicht katasterrelevant betrachtet wurden. Daher ist im Einzelfall zu prüfen, ob Betriebe in den Kataster im Sinne eines Vorsorgeprinzips aufgenommen werden sollen.

- Herstellung Feuerlöscher
- Feuerlöscher-Zerlegebetriebe
- Herstellung Feuerlöschschäume
- Verwerter von Chrombädern
- Wachsherstellung (hochwertige Skiwachse)
- Halbleiterindustrie (elektronische Platinen)

8 BEURTEILUNGS- UND REFERENZWERTE

8.1 Internationale Beurteilungs- und Referenzwerte

Die Grenzwerte für PFAS basieren, wie auch bei anderen Schadstoffen, auf den im Rahmen von epidemiologischen oder Tierversuchsstudien erhobenen toxikologischen Basisdaten. Wie in Kapitel 5 bereits geschrieben, ist die entsprechende Datengrundlage für die Toxikologie der PFAS gegenwärtig noch sehr lückenhaft. Insbesondere für die weniger bekannten PFAS gibt es wenige bis gar keine Daten, die die Herleitung von verlässlichen Grenzwerten ermöglichen würden.

Am besten ist die toxikologische Datenlage für PFOA und PFOS. In Tab. 2 ist die Entwicklung des TDI der beiden Verbindungen seit 2008 dargestellt. Mit zunehmendem Kenntnisstand wurden diese Werte nach unten korrigiert.

Tab. 2: Entwicklung des TDI von PFOA und PFOS in den vergangenen 12 Jahren

	TDI [ng/kg KG*d]			
	PFOA	PFOS	PFNA	PFHxS
EFSA 2008 (EU)	1'500	150	-	-
EPA 2009 (USA)	190	80	-	-
EPA 2010 (RfD) (USA)	20	20	-	-
Denmark, 2015 (DK)	100	30	-	-
RIVM 2016 (NL)	12.5	-	-	-
Australia 2017 (AUS)	160	20	-	-
EFSA 2018 (EU)	1.8	0.8	-	-
EFSA 2020 (EU)*	Summe der 4 Verbindungen: 0.63			

* Bis 2018 beruhte die Festlegung des TDI für PFOA und PFOS auf deren Lebertoxizität. In der EFSA-Studie von 2020 war für den vorgeschlagenen TDI für die Summe von PFOA, PFOS, PFNA und PFHxS die negative Wirkung auf die Immunantwort von Kleinkindern bestimmend.

Mit der zunehmenden Erkenntnis, dass es sich bei den PFAS um eine toxikologisch relevante Stoffgruppe handelt, wurden in diversen Ländern trotz fehlender toxikologischer Daten Grenzwerte abgeleitet. Entsprechend der TDI-Werte wurden diese mit zunehmendem Kenntnisstand nach unten korrigiert.

Die in den verschiedenen Ländern geltenden Grenzwerte variieren relativ stark. So gilt in den USA und in Australien ein Trinkwasserwert von 0.07 µg/L für PFOS (bzw. für die Summe von PFOS und PFHxS in Australien), während in Dänemark für die Summe von 12 PFAS ein Grenzwert von 0.1 µg/L (Danish Ministry of the Environment, 2015) und in Schweden für die Summe von 11 PFAS von 0.09 µg/L (Gobelius et al., 2018) gilt.

Ende 2020 verabschiedete die EU eine Neufassung der europäischen Trinkwasserrichtlinie (EU, 2020). Als Grenzwert für die Summe von 20 PFAS (PFCA+PFSA C4–C13) gilt neu ein Grenzwert von 0.1 µg/L oder 0.5 µg/L für die Gesamtheit der PFAS (inkl. Vorläuferverbindungen).

8.2 Aktueller Stand in der Schweiz

Zur Umsetzung ihrer Verpflichtungen aus dem Stockholmer Übereinkommen über persistente organische Schadstoffe (POP-Konvention) sowie im Interesse einer Angleichung des schweizerischen Chemikalienrechts an das europäische Recht hat die Schweiz seit 2011 verschiedene Anpassungen im Bereich des Chemikalienrechts (Änderungen ChemRRV 2011, 2012 und 2019) vorgenommen, welche die Verwendung perfluorierter Tenside zunehmend reglementierte bzw. einschränkte. So dürfen beispielsweise PFOS-basierte wasserfilmbildende Schaummittel in der Schweiz nicht mehr hergestellt, in Verkehr gebracht oder verwendet werden.

Im schweizerischen Gewässerschutz- und Umweltschutzrecht bzw. in den entsprechenden Verordnungen fehlen hingegen bisher weitgehend gesetzliche Vorschriften betreffend PFAS. Offizielle Grenzwerte existieren lediglich in der Verordnung des EDI über Trinkwasser sowie Wasser in öffentlich zugänglichen Bädern und Duschanlagen (TBDV), wobei gegenwärtig für drei PFAS-Verbindungen Höchstwerte definiert sind: 0.3 µg/L für PFOS und PFHxS und 0.5 µg/L für PFOA.

Für die Gefährdungsabschätzung von mit PFAS belasteten Standorten müssen die Behörden gegenwärtig Einzelfallentscheidungen treffen, da in der AltIV noch keine entsprechenden Konzentrationswerte existieren. Analog dazu herrscht auch bei der Bearbeitung von Sanierungsvorhaben oder auch von Bauprojekten an PFAS belasteten Standorten Rechtsunsicherheit, da keine entsprechenden numerischen Feststoffwerte und Ablagerungsmöglichkeiten (Deponietypen) in der VVEA geregelt sind. Angesichts der zunehmenden Brisanz der PFAS-Problematik sollten zeitnah Konzentrations- und Feststoffgrenzwerte in die entsprechenden Regelwerke aufgenommen werden. Dem steht jedoch einerseits die dürftige toxikologische Datenbasis entgegen, andererseits aber auch der Umstand, dass die aktuell international zur Diskussion stehenden Tox-Werte derart niedrig sind, dass deren Vollzugstauglichkeit fraglich ist. Es besteht daher keine Gewähr, dass neue, nach heutigem Stand der Erkenntnisse hergeleitete Konzentrations- und Abfallgrenzwerte auf Dauer Bestand haben werden.

Vorläufig muss diese Unsicherheit bei der einzelfallweisen Beurteilung von belasteten Standorten bzw. für die Entsorgung von belastetem Material leider in Kauf genommen werden.

8.2.1 Herleitungsmethoden

Für die Herleitung von standortspezifischen Konzentrationswerten und Feststoffgrenzwerten steht die Vollzugshilfe «Herleitung von Konzentrationswerten und Feststoff-Grenzwerten» des BAFU zur Verfügung (<https://www.bafu.admin.ch/uv-1333-d>). Darin ist beschrieben, wie entsprechende Grenzwerte anhand von toxikologischen Basisdaten ermittelt werden können bzw. wie mit einer unvollständigen Datengrundlage umzugehen ist. Das in der Vollzugshilfe beschriebene Vorgehen ist auch für PFAS anwendbar.

8.2.2 Konzentrationswerte

Seit 2016 wurden in der Schweiz für verschiedene mit PFAS belastete Standorte standortspezifische Konzentrationswerte für insgesamt 9 PFAS (davon eine Vorläuferverbindung) hergeleitet. Diese sind in der Tabelle für «Konzentrationswerte für Stoffe, die nicht in Anhang 1 oder Anhang 3 AltIV enthalten sind» aufgeführt und öffentlich einsehbar (BAFU, 2021).

Die aktuellen standortspezifischen Konzentrationswerte für diese 9 PFAS sind in Tab. 3 aufgeführt.

Tab. 3: Aktuelle standortspezifische Konzentrationswerte für PFAS

Verbindung	Abkürzung	CAS-Nr.	K-Wert [$\mu\text{g/L}$]
Perfluorbutansäure	PFBA	375-22-4	700
Perfluorpentansäure	PFPeA	2706-90-3	100
Perfluorhexansäure	PFHxA	307-24-4	25
Perfluorheptansäure	PFHpA	375-85-9	1.5
Perfluoroctansäure	PFOA	335-67-1	0.5
Perfluorbutansulfonsäure	PFBS	375-73-5	350
Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS	355-46-4	0.7
Perfluoroctansulfonsäure	PFOS	1763-23-1	0.7
6:2-Fluortelomersulfonsäure	H4PFOS	27619-97-2	7

Die kantonale Fachstelle, welche für die Beurteilung eines Standorts in ihrem Kanton einen Konzentrationswert benötigt, muss diesen gemäss Vollzugshilfe herleiten. Zum neuen Wert muss der Kanton die Zustimmung des BAFU einholen (Anh. 1 Abs. 1 AltIV). Wurde für den spezifischen Stoff bereits ein Konzentrationswert hergeleitet, kann der Kanton diesen Wert heranziehen. Er muss jedoch sicherstellen, dass die der vorhergehenden Herleitung zugrunde liegenden toxikologischen Studien und Erkenntnisse weiterhin den aktuellen Stand des Wissens wiedergeben. Auch wenn ein Konzentrationswert bereits hergeleitet ist, muss die Zustimmung des BAFU eingeholt werden.

8.2.3 Abfallgrenzwerte

Analog zu den standortspezifischen Konzentrationswerten wurden in der Schweiz auch diverse standortspezifische Feststoffgrenzwerte in Anlehnung an die VVEA für unverschmutzten Aushub (Typ A), Deponie Typ B und Typ E für sechs PFAS-Verbindungen hergeleitet. Diese sind im Unterschied zu den Konzentrationswerten jedoch nicht öffentlich einsehbar. Die Arcadis bekannten Feststoffgrenzwerte sind in Tab. 4 aufgeführt. Diese Grenzwerte sind jeweils vor jedem neuen Entsorgungsprojekt auf deren Aktualität zu überprüfen und vom BAFU genehmigen zu lassen.

Tab. 4: Aktuelle standortspezifische Abfallgrenzwerte (Kanton St. Gallen, Februar 2020)

Verbindung	CAS-Nr.	K-Wert [$\mu\text{g/L}$]	A-Wert [$\mu\text{g/ka}$]	T-Wert [$\mu\text{g/ka}$]	B-Wert [$\mu\text{g/ka}$]	E-Wert [$\mu\text{g/ka}$]
Perfluorpentansäure (PFPA)	2706-90-3	100	2	24	48	480
Perfluorhexansäure (PFHxA)	307-24-4	25	2	6	11	110
Perfluorheptansäure (PFHpA)	375-85-9	1.5	2	2	2	10
Perfluoroctansäure (PFOA)	335-67-1	0.5	2	2	2	5
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	375-73-5	350	2	150	300	3'000
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	355-46-4	0.7	2	2	2	10
Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)	1763-23-1	0.7	2	3.5	7	70

A-Wert: Grenzwert für unverschmutztes Material, **T-Wert:** Grenzwert für schwach verschmutztes Material, **B-Wert:** Grenzwert für wenig verschmutztes Material, **E-Wert:** Grenzwert für stark verschmutztes Material

8.3 Ausblick Grenzwerte Schweiz

Der Bedarf für schweizweit gültige Konzentrations- und Abfallgrenzwerte für PFAS ist dringend gegeben. Leider können an dieser Stelle noch keine Aussagen gemacht werden, wie die Werte künftig aussehen werden.

8.3.1 Konzentrationswerte

Hinsichtlich Festlegung von Konzentrationswerten wurde im Rahmen des vorliegenden Projekts in einem ersten Schritt geprüft, welche PFCA und PFSA bei welchen Branchen relevant sind. Dazu wurden Projektbeispiele von Arcadis Deutschland und Arcadis Schweiz herangezogen. Daten standen von Ackerflächen mit Papierschlammverunreinigungen, von einer Galvanik sowie von Brandlöschschadenfällen/Brandübungsplätzen und Schadenfällen mit automatischen Feuerlöschsystemen zur Verfügung. Dabei zeigte sich, dass verschiedene Schadenereignisse zwar unterschiedliche Parametersignaturen in Grundwasser, Eluat und Feststoff aufweisen können, dass sich aber mit der Analyse der Perfluorcarbonsäuren PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA und PFOA sowie der Perfluorsulfonsäuren PFBS, PFPeS, PFHxS, PFHpS und PFOS ein Grossteil der Fälle erfassen und bewerten lassen.

Im einem weiteren Schritt wurden diverse Ansätze für die Festlegung von Konzentrationswerten verfolgt, so auch der Ansatz eines Konzentrationswerts für die Summe der relevanten perfluorierten PFAS. Kurz vor Fertigstellung des vorliegenden Berichts wurden dann von der EFSA basierend auf der negativen Wirkung der PFAS auf die Immunantwort insbesondere bei Kleinkindern ein neuer, sehr tiefer TWI-Wert für die Summe der 4 Verbindungen PFOA, PFNA, PFHxS und PFOS publiziert (EFSA, 2020; siehe Tab. 2). Auf Basis dieses TDI-Werts würde sich für die Summe dieser 4 PFAS ein Konzentrationswert von 0.02 µg/L ableiten. Praktisch gleichzeitig veröffentlichte die EU ihre neue Trinkwasserverordnung (EU, 2020), welche als Grenzwert für die Summe von 20 PFAS (PFCA+PFSA C4–C13) neu einen Grenzwert von 0.1 µg/L festlegt oder - für die EU-Länder frei wählbar - für die Gesamtheit der PFAS (inkl. Vorläuferverbindungen) einen solchen von 0.5 µg/L. Diese Grenzwerte sind nicht Toxizitäts-basiert. Bis anfangs 2026 haben die EU-Mitgliedstaaten nun sicherzustellen, dass diese Grenzwerte im Trinkwasser eingehalten werden.

Aufgrund dieser Entwicklung sah das BAFU von der Festlegung schweizweit gültiger Konzentrationswerte für PFAS ab, bis mit den anderen Bundesstellen (BLV etc.) koordiniert ist, wie der TDI aus der EFSA-Studie 2020 und/oder die Grenzwerte der neuen EU-Trinkwasserverordnung in den schweizerischen Verordnungen berücksichtigt werden soll. Es muss jedoch davon ausgegangen werden, dass die künftigen Konzentrationswerte mindestens einen Faktor 10 tiefer liegen werden, als die aktuell bewilligten standortspezifischen Konzentrationswerte.

Bei der Beurteilung eines PFAS Standortes müssen auch die Vorläuferverbindungen berücksichtigt werden. Für die Bestimmung der Vorläuferverbindungen wird der TOP-Assay als geeignetes Verfahren beurteilt (siehe Kapitel 9.2.2.3). Aufgrund der Auswertung der bei Arcadis Schweiz und Arcadis Deutschland verfügbaren TOP-Assays scheint die Menge Vorläuferverbindungen im Normalfall im Vergleich zur Menge PFSA und PFCA überschaubar. Da der Abbau der Vorläuferverbindung nur teilweise ist und zudem nur langsam abläuft, können die Vorläuferverbindungen nach Auffassung der Autoren bei der Klassierung von belasteten Standorten in den meisten Fällen vernachlässigt werden. In einer ersten provisorischen Stellungnahme beurteilte das BAFU die Menge an Vorläuferverbindungen dann als relevant, wenn sie mehr als doppelt so gross wie die Summe von PFSA und PFCA vor der Oxidation beim Top Assay ist.

8.3.2 Abfall-Grenzwerte

Die schweizerischen Abfall-Grenzwerte werden von den Konzentrationswerten abgeleitet. Der B-Wert der VVEA wird so festgelegt, dass die Eluat-Konzentration ungefähr dem einfachen Konzentrationswert entspricht. Da, wie im Vorkapitel ausgeführt, für PFAS noch keine Konzentrationswerte festgelegt werden konnten, können an dieser Stelle noch keine neuen Abfall-Grenzwerte präsentiert werden.

9 ANALYTISCHER NACHWEIS

9.1 Probenahme

Grundsätzlich sind bezüglich Probenahme die bekannten BAFU-Vollzugshilfen zu beachten¹⁰.

Da PFAS jedoch in vielen Haushaltsprodukten vorkommen und angesichts der erforderlichen niedrigen Bestimmungsgrenzen bei der Analytik, besteht die Gefahr von Querkontaminationen bei der Probenahme. Von einigen internationalen Organisationen wurden Probenahmeverfahren definiert, die das Verhalten der Probennehmer sehr detailliert vorgeben (Environmental Sciences Group, 2015; NGWA, 2017; Transport Canada, 2016; MTM Research Centre, 2017). Die Vorschriften sind in Tab. 5 zusammengefasst. Auch wenn manche Vorgaben in der Praxis nur schwer durchführbar scheinen, wurden sie in die Zusammenstellung trotzdem aufgenommen, vor allem auch um Möglichkeiten für Querkontaminationen aufzuzeigen.

Über die in Tab. 5 aufgeführten Empfehlungen hinaus sollten folgende Massnahmen ergriffen werden:

- Häufiger Wechsel der verwendeten Nitril-Handschuhe.
- Regelmässige Reinigung der eingesetzten Gerätschaften: sämtliche Probenahmegeräte einschliesslich Phasennessgerät und Lichtlot, sind zwischen den Probenahmen zu reinigen. Seifen, die laut den entsprechenden Sicherheitsdatenblättern keine Fluor-Tenside enthalten, sind zur Reinigung geeignet. Das Wasser, welches zur Reinigung der Probenahmegeräte genutzt wird, sollte von einem Labor als „PFAS-frei“ bestätigt werden.
- Grössere Gerätschaften (z.B. Bohrgeräte) sollten zunächst mit Trinkwasser unter hohem Druck abgewaschen und danach nochmals abgespült werden.

Tab. 5: Übersicht der nicht zulässigen und zulässigen Gegenstände bei der PFAS-Probenahme (UBA, 2020).

Nicht zulässige Gegenstände	Zulässige Gegenstände
Ausrüstung, Feldarbeiten	
Teflon®-haltige Materialien (Rohre, Schöpfer, Klebebänder, Sanitärkleber)	Materialien aus Polyethylen (HDPE) oder Silikon (auch fluoridfrei, geeignet für AOF-Analytik)
Lagerung der Proben in LDPE-Behältern	Azetat-Liner (Direct-Push-Verfahren), Silikon-Verrohrungen
Wasserfeste Notizblöcke	Lose Papierblätter
Klemmbretter aus Plastik, Ordner, feste Spiralblöcke	Holzfasern- oder Aluminium-Klemmbretter
Eddings® und Filzstifte	Kugelschreiber
Post-It-Haftzettel	Lose Papierblätter
Chemische (blaue) Kühlakkus	„Reguläres“ Eis

¹⁰ Probenahme von Grundwasser bei belasteten Standortend (BAFU, 2003)
Probenahme fester Abfälle (Modul der Vollzugshilfe zur VVEA)

Nicht zulässige Gegenstände	Zulässige Gegenstände
Bekleidung und persönliche Schutzausrüstung	
Bekleidung oder wasserabweisende, wasserfeste oder mit Fleckenschutz behandelte Gore-Tex™-haltige Bekleidung	Mehrfach gewaschene Bekleidung aus synthetischen und natürlichen Fasern (bevorzugt Baumwolle)
Mit Weichspüler behandelte Kleidung	Kleidung ohne Einsatz von Weichspüler
Gore-Tex™-Schuhe oder Jacken	Schuhe mit Polyurethan und Polyvinylchlorid (PVC)
Tyvek®-Overalls	Baumwollkleidung
Kosmetika, Feuchtigkeitscremes, Handcremes oder ähnliche Produkte am Morgen der Probenahme bei der Körperpflege/ beim Duschen	Sonnencremes und Insektensprays, in denen nachweislich keine PFAS enthalten sind.
Probenahmebehälter	
Behälter aus LDPE oder Glas	Behälter aus HDPE oder Polypropylen
Verschlusskappen mit Teflon®	Unbeschichtete Polypropylen-Verschlusskappen
Regenfälle	
Wasserfeste oder wasserabweisende Regenbekleidung	Regenbekleidung aus PU und gewachsenen Materialien. PFAS-freier Pavillon, der nur vor oder nach der Probenahme berührt oder umgesetzt wird
Dekontamination der Ausrüstung	
Decon 90	Alconox® und/oder Liquinox®
Wasser aus einem Brunnen im Untersuchungsbereich	Trinkwasser vom örtlichen Versorger
Lebensmittel	
Sämtliche Lebensmittel und Getränke (Ausnahmen sind in der rechten Spalte aufgeführt)	Wasser in Flaschen und isotonische Getränke dürfen nur in den Aufenthaltsbereich mitgenommen und auch nur dort konsumiert werden

Grundwasser: Gemäss den DIN-Analysenormen für PFAS sind zur Wasserprobenahme mit Methanol gereinigte und getrocknete Zentrifugenröhrchen aus Polypropylen (50 ml) mit Schraubverschluss ebenfalls aus Polypropylen geeignet. Glasflaschen mit für PFAS geeigneten Verschlüssen sind ebenfalls zugelassen.

Eine im Jahr 2019 durchgeführte Studie (Woudneh et al., 2019) zeigte, dass nicht nur Glas, sondern auch HDPE PFAS sorbieren (auch wenn die meisten offiziellen internationalen Richtlinien HDPE-Gefässe fordern). In Studien war die Sorption an Glas geringer als an Kunststoffgefässen (HDPE etc.).

Die Gefässe sind vollständig mit der Wasserprobe zu füllen und bis zur Aufarbeitung (nicht länger als 14 Tage) bei 4 °C zu lagern. Längere Lagerzeit kann durch erhöhte Adsorption der Verbindungen an die Gefässwand zu Verlusten führen. Die Zugabe von 5 Vol.-% Methanol zur Probe verringert die Verluste durch Sorption. Die dadurch verursachte Verdünnung muss jedoch bei der Auswertung der Ergebnisse berücksichtigt werden. Da gezeigt werden konnte, dass auch bei 4 °C eine aerobe mikrobielle Transformation von Vorläuferverbindungen während der Probenlagerung auftritt (Woudneh et al., 2019), ist daher zu empfehlen, die Probe zu konservieren (Unterdrückung der mikrobiellen Aktivität beispielsweise mit Natriumazid). Es ist jedoch noch zu prüfen, ob diese Inaktivierung der mikrobiellen Aktivität mit der späteren Aufbereitung und Analyse interferiert.

Da einige polyfluorierte PFAS photokatalytisch umsetzbar sind, sollte eine Exposition gegenüber Sonnenlicht durch Verwendung braungefärbter Probenahmegefässe vermieden werden.

Beim Vorliegen von leichtflüchtigen Stoffen (z.B. FTOH) sind gasdichte Probengefässe zu verwenden. Diese sind vollständig und ohne Gasphase zu befüllen und anschliessend gasdicht zu verschliessen. Die Lagerung muss bei 4 °C erfolgen. Untersuchungen haben gezeigt, dass bereits nach 24 h mit 10 % Verlust durch die Lagerung gerechnet werden muss (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2012). Die Probenahmegefässe sollten möglichst nur einmal geöffnet und rasch aufgearbeitet werden.

9.2 Analytische Verfahren

9.2.1 Einzelstoffanalytik

Kommerzielle Labore bieten bei der Einzelstoffanalytik zwischen 9 und mehr als 30 Verbindungen an. Die Einzelstoffanalytik basiert für Grundwasser auf der Methode DIN 38407-42:2011-03¹¹ und für Untergrund-/Bodenproben auf der Methode DIN 38414-14¹². Die analytischen Bestimmungsgrenzen für PFAS liegen je nach Verbindung für wässrige Proben bei 1-20 ng/l, bei Feststoffproben je nach Labor bei 1-10 µg/kg. Als robuste Bestimmungsgrenze kann bei der Feststoffanalytik von 2 µg/kg ausgegangen werden. Die PFAS Einzelstoffanalytik ist mittlerweile etabliert und robust. Wie ein Ringversuch in einem Arcadis-Projekt zeigte, sind die Resultate der Einzelstoffanalytik verschiedener kommerzieller Labore sowohl für Feststoff- als auch für Grundwasser-/Eluatproben vergleichbar.

Wie bereits in Kapitel 8.3.1 beschrieben, lassen sich mit der Analyse der Perfluorcarbonsäuren PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA und PFOA sowie der Perfluorsulfonsäuren PFBS, PFPeS, PFHxS, PFHpS und PFOS die meisten PFAS Standorte erfassen und beurteilen. In Einzelfällen (Papier-schlammstandorte) kann auch PFNA von Bedeutung sein. Mindestens diese PFAS müssen durch die Einzelstoffanalytik abgedeckt werden.

9.2.2 Analytik Summenparameter

Wie bereits mehrfach ausgeführt wurden in jüngerer Zeit vermehrt polyfluorierte Ersatzstoffe für PFOS eingesetzt. Aus diesen PFAS-Vorläufern können perfluorierte, mobile und toxische PFAS gebildet werden. Es gibt keine Übersicht über diese Stoffe und es handelt sich um Tausende möglicher Verbindungen. Deshalb wird es auch in Zukunft nicht möglich sein, Einzelstoffanalysen für die Vorläufer zu entwickeln. Entsprechend ist man auf die Analyse von Summenparametern angewiesen, anhand welcher sich die Menge der Vorläufer bestimmen lässt. Zur Verfügung stehen dazu grundsätzlich die Verfahren AOF (wässrige Proben), EOF (Feststoff-Proben) und TOP-Assay (wässrige und Feststoff-Proben).

9.2.2.1 Adsorbierbare organische Fluorverbindungen (AOF)

Die AOF-Methode für wässrige Proben basiert auf der Sorption der organischen Fluorverbindungen auf synthetischer Aktivkohle mit niedrigem Fluorgehalt (Lange, 2013). Die Kohle wird unter Zugabe von Wasser in einer Sauerstoffatmosphäre bei 950 – 1'000 °C vollständig ohne Russbildung

¹¹ DIN 38407-42:2011-03: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFAS) in Wasser - Verfahren mittels HPLC-MS/MS nach Fest-Flüssig-Extraktion (F42).

¹² Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung- Schlamm und Sedimente (Gruppe S) – Teil 14: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFAS) in Schlamm, Kompost und Boden – Verfahren HPLC-MS/MS (S14).

verbrannt (Hydropyrolyse). Die Verbrennungsgase (HF, CO₂ u.a.) werden in neutraler oder alkalischer Lösung adsorbiert, welche einem Ionenchromatographen aufgegeben wird. Die Analyse im Ionenchromatographen erfolgt auf Fluorid. Dieses als *Combustion Ion Chromatography* (CIC) bezeichnete Verfahren (Wagner et al., 2013; Lange, 2013, 2014) erreicht eine Bestimmungsgrenze von 1.0 µg/L Fluor. Dies entspricht ausschliesslich auf PFOS bezogen einer Bestimmungsgrenze von 1.54 µg/L. In Bezug auf die aktuell diskutierten Bewertungsmaßstäbe ist diese Bestimmungsgrenze sehr hoch. Das Verfahren ist auf Bodeneluate anwendbar. Der AOF mit einer BG von ≤ 5 µg/L wird bereits kommerziell angeboten.

Beim korrespondierenden Parameter AOX (adsorbable organic halogenides) ist bekannt, dass es zumindest in Organik-reichen Wässern (z.B. Deponiesickerwasser) zu einer Einbindung von Halogenen in die organische polymere Matrix (Huminstoffe) kommt. Dadurch kann der AOX-Wert sehr hoch werden, obwohl ihm keine entsprechende Konzentration an Einzelsubstanzen gegenübersteht. Ähnliches ist für den AOF zu vermuten. Dies bedeutet, dass der AOF in organikreichen Wässern möglicherweise eingeschränkt geeignet ist für eine Erfassung fluororganischer Verbindungen mit geringer Molekülgrösse.

Da der erste Schritt eine Sorption an Aktivkohle ist, kann es bei der AOF-Methode zu Minderbefunden kommen, wenn die Proben einen vergleichsweise hohen Anteil kurzkettiger PFAS (vor allem PFBA) aufweisen.

Wegen der vergleichsweise hohen Bestimmungsgrenze (1 µg/L Fluor) ist die AOF-Methode zumindest aktuell noch nicht geeignet zur Prüfung von Beurteilungswerten.

9.2.2.2 Extrahierbare organische Fluorverbindungen (EOF)

Analog zum AOF-Verfahren für wässrige Proben wurde das EOF-Verfahren für Feststoffmatrices entwickelt. Bestrebungen, diese Methode zu normieren, gibt es derzeit noch nicht. Bei der EOF-Methode werden die fluorierten Verbindungen mit Methanol extrahiert. Anorganisches Fluorid wird mittels Ionenaustausch aus dem Extrakt entfernt. Die Fluorverbindungen werden verascht und das Fluor mittels Ionenchromatographie quantifiziert (Combustion Ion Chromatography). Die Bestimmungsgrenze liegt mittlerweile bei 10 µg/kg. Ein Defizit der EOF-Analytik besteht in der für die Methode notwendigen Vortrocknung des Bodenmaterials, da hier bereits flüchtige Komponenten wie Fluortelomeralkohole aus der Probe entfernt werden.

Die EOF-Analytik wurde bereits auf die Analyse von Pflanzenproben adaptiert (BG: 25 mg/kg) (Nürenberg et al., 2018).

Wegen der hohen Bestimmungsgrenze ist die EOF-Methode zumindest aktuell noch nicht geeignet zur Prüfung von Beurteilungswerten.

9.2.2.3 Total Oxidizable Precursor-Verfahren (TOP Assay)

Der TOP-Assay (Total Oxidizable Precursor) ist die von den Autoren dieses Berichts empfohlene Methode zur Quantifizierung nicht analysierbarer unbekannter PFAS (als Summenparameter). Das Verfahren ist auf Vorläuferverbindungen der Perfluorcarbon- und -sulfonsäuren anwendbar und besteht in der Oxidation sämtlicher Verbindungen mit Hilfe von Hydroxylradikalen (Houtz und Sedlak, 2012; Casson und Chiang, 2018).

Die Hydroxylradikale werden durch Thermolyse von Persulfat im basischen Bereich generiert (Abb. 13). Die generierten Radikale führen zur Abspaltung sämtlicher funktioneller Gruppen und nichtfluorierter Reste unter Bildung von Perfluorcarbonsäuren. Allerdings kann auch die CF₂-Kette des Vorläufers in dem Oxidationsschritt verkürzt werden, so dass eine Reihe unterschiedlicher, aber

mit den herkömmlichen Verfahren analysierbarer Verbindungen entstehen. Das Verfahren macht es erforderlich, die Probe einmal vor und einmal nach der Oxidation zu analysieren.

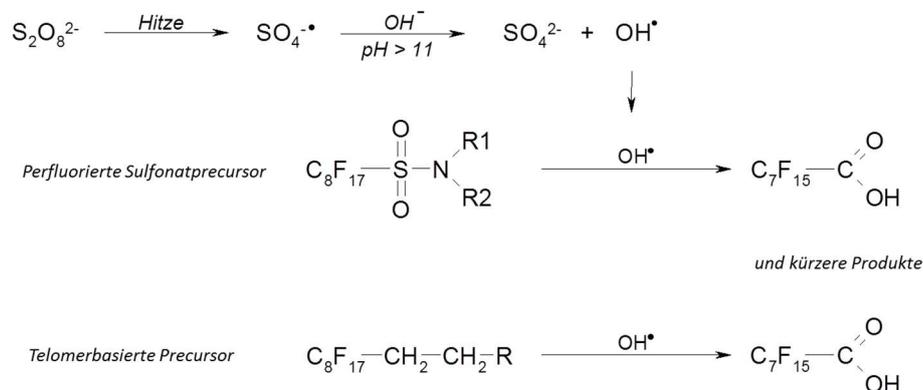


Abb. 13: Analyse auf die Gesamtmenge der oxidierbaren Vorläuferverbindungen (Houtz und Sedlak, 2012).

Der TOP-Assay ist sowohl für Boden- und Untergrundmaterial als auch für Wasser geeignet. Durch die Oxidation werden ausschliesslich Perfluorcarbonsäuren und keine Perfluorsulfonsäuren gebildet.

Bei den Massenbilanzen des TOP-Assays werden bislang aufgrund der analytischen Begrenzung bei den PFCA nur Kettenlängen ab C₄ erfasst. Die Tatsache, dass jedoch auch PFAA < C₄ entstehen, wurde analytisch zwischenzeitlich nachgewiesen. Die Bildung von Perfluorpropansäure (PFPrA) (C₃) und Trifluoressigsäure (TFA) (C₂) findet jedoch nur in vergleichsweise geringem Umfang statt. Auf jeden Fall führt dies zu einem gewissen Minderbefund bei der TOP-Analytik. Der Einbezug der kurzkettingen PFAA in die Analytik scheitert aktuell noch an Matrixeffekten aufgrund von hohen Sulfat-Mengen, welche beim oxidativen Aufschluss entstehen, welche die Quantifizierung der bei der LC-MS/MS-Bestimmung früh eluierenden sehr kurzkettingen PFAA behindern (Nürenberg et al., 2018).

Die Überprüfung des TOP-Verfahrens mit Reinsubstanzen (Abb. 14) ergab bei den Polyalkylphosphaten (PAP) nach der Oxidation eine höhere Konzentration an PFCA als tatsächlich gebildet werden kann, vermutlich bedingt durch die schlechtere Wiederfindung der PAPs selbst. Bei den FTS war die Wiederfindung etwas geringer. Diese Ergebnisse zeigen aber eine hohe Genauigkeit des Verfahrens und weiter auch, dass vermutlich nur ein geringer Anteil der Verbindungen zu < C₄-PFAA oxidiert werden.

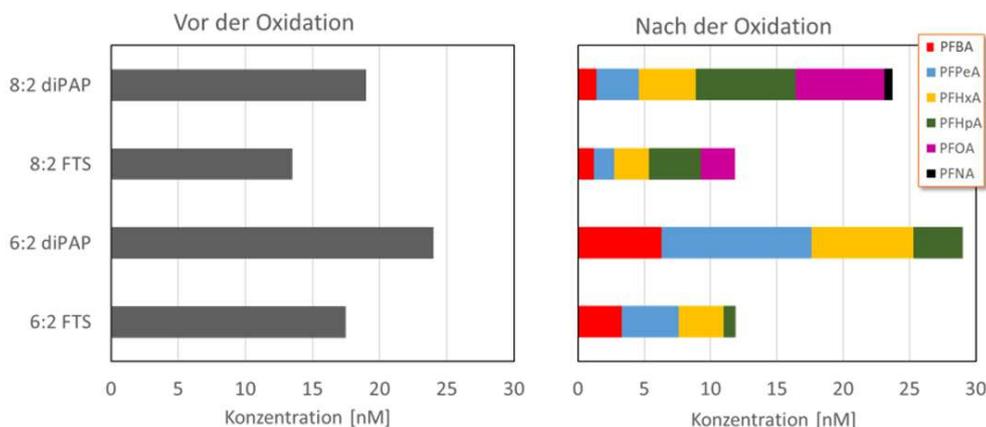


Abb. 14: Wiederfindung der PFAS nach Oxidation (Houtz und Sedlak, 2012).

Zur Überprüfung der Vollständigkeit der Oxidation wird empfohlen, eine Teilprobe (Boden bzw. Wasser) mit dem markierten internen Standard ¹³C-6:2-FTS (Vorläuferverbindung) zu versehen und wie die restlichen Proben zu behandeln. Aus der nach der Oxidation verbliebenen ¹³C-6:2-FTS-Konzentration wird die Vollständigkeit der Oxidation beurteilt. Matrixbestandteile der Proben (vor allem hohe C_{org}-Gehalte) können einen signifikanten Anteil der Oxidationskraft zehren. Unter Umständen muss der Oxidationsschritt in solchen Fällen wiederholt werden, um eine vollständige Oxidation der Vorläuferverbindungen zu erreichen. Vor- und Nachteile der Analysenmethode sind in Tab. 6 zusammengefasst.

Tab. 6: Vor- und Nachteile des TOP-Verfahrens

Vorteile	Nachteile
Die Empfänglichkeit ist genauso hoch wie bei den normierten Einzelstoff-Analyseverfahren	Nicht-Vorläufer werden nicht erfasst
Das Verfahren erlaubt bedingt Aussagen über die Länge der perfluorierten Kette der Vorläuferverbindungen	Die Oxidation führt partiell zu einer Verkürzung der perfluorierten Kette
Im Vergleich zum AOF geringere Minderbefunde im Bereich kurzkettiger PFAS (C ₄)	Verluste sind möglich durch Verkürzung auf < C ₄ , dadurch entstehen Minderbefunde nach der Oxidation
Der Einzelstoffanalytik entsprechende analytische Bestimmungsgrenzen	

Die Korrelation zwischen AOF- und TOP-Verfahren ist gut (siehe Abb. 15), der AOF führt jedoch systematisch zu Minderbefunden bei erhöhten PFBA-Konzentrationen. Der Vergleich TOP-Assay-EOF ergab ebenfalls weitgehend übereinstimmende Ergebnisse (Nürnberg et al., 2018); bezogen auf den Fluorgehalt war die Relation $TOP = 1.05 \times EOF$.

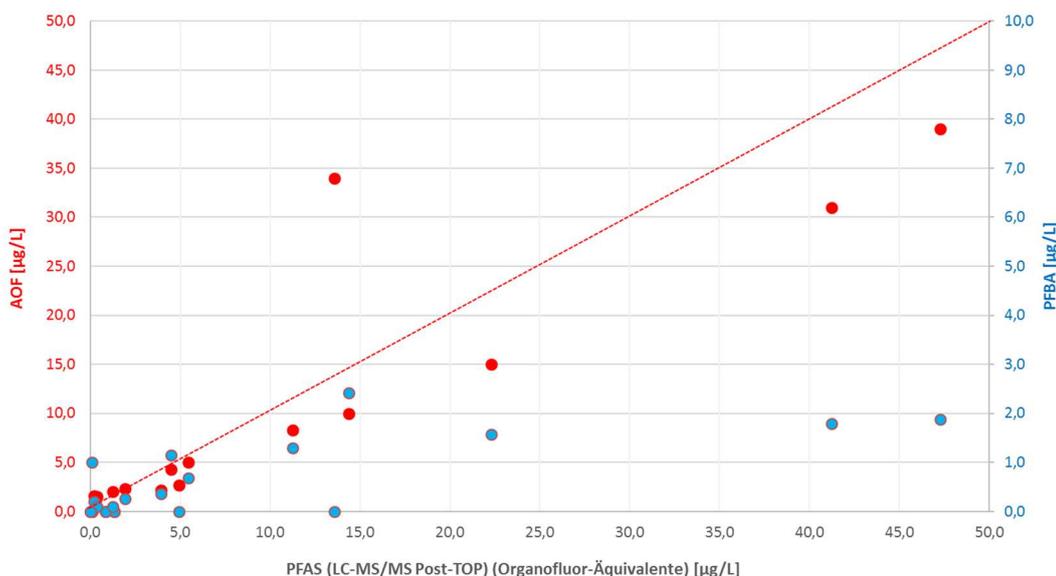


Abb. 15: Korrelation AOF- und TOP-Verfahren

Das TOP-Verfahren wurde bereits auf Pflanzenproben adaptiert. Dabei konnten signifikante Gehalte an Vorläufern nachgewiesen werden (Nürnberg et al., 2018).

10 ANALYTIK- UND UNTERSUCHUNGSSTRATEGIE

10.1 Analytikstrategie

Wie bereits in Kapitel 8.3.1 beschrieben lassen sich mit der Analyse der Perfluorcarbonsäuren PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA und PFOA sowie der Perfluorsulfonsäuren PFBS, PFHxS und PFOS die meisten PFAS Standorte erfassen und beurteilen. In Einzelfällen (Papierschlammstandorte) kann auch PFNA von Bedeutung sein.

Bei der Erstuntersuchung (Technische Untersuchung) wird deshalb empfohlen, mindestens die folgenden Parameter zu untersuchen:

- Perfluorbutansäure PFBA
- Perfluorbutansulfonsäure PFBS
- Perfluorpentansäure PFPeA
- Perfluorhexansäure PFHxA
- Perfluorhexansulfonsäure PFHxS
- Perfluorheptansäure PFHpA
- Perfluoroctansäure PFOA
- Perfluoroctansulfonsäure PFOS
- Perfluornonansäure PFNA

Da angenommen werden muss, dass der Grenzwert für unverschmutztes Aushubmaterial künftig deutlich unter der Feststoff-Bestimmungsgrenze von je nach Labor 1-10 µg/kg liegen dürfte, sind bei den Untersuchungen Eluatanalysen als Ergänzung empfehlenswert.

Verschiedene ausländische Labore bieten in ihren Einzelstoff-Analysenprogrammen für PFAS die analytische Unterscheidung von verzweigten und unverzweigten Parametern an (meist PFOS). Diese Unterscheidung kann aus forensischen Gründen sinnvoll sein.

Für die Bestimmung der Vorläuferverbindungen wird der Top Assay empfohlen. Die analytischen Bestimmungsgrenzen sind deutlich tiefer und das Verfahren ist sowohl für wässrige Proben als auch für Feststoff-Proben aus Boden und Untergrund anwendbar. Zudem wird es von verschiedenen kommerziellen Laboren angeboten (allerdings noch nicht in der Schweiz).

10.2 Untersuchungsstrategie

Grundsätzlich gilt auch bei PFAS-Standorten das durch die AltIV vorgegebene Vorgehen. Allerdings sollten generell bereits in der Technischen Untersuchung (TU) Grundwasseruntersuchungen miteinbezogen werden, da Feststoffbelastungen nur bedingt (weniger als bei anderen Schadstoffgruppen) Aussagen auf die Situation im Grundwasser zulassen.

Für die TU empfiehlt sich ein etappiertes Vorgehen:

In einem ersten Schritt wird sinnvollerweise mittels Feststoffuntersuchungen im Sinne einer orientierenden Untersuchung beurteilt, ob an einem Verdachtsstandort das Thema PFAS überhaupt gegeben ist. Die Sondierungen sollten nicht nur oberflächennah durchgeführt werden, da sich kurz-kettige PFAS und teilweise auch Vorläuferverbindungen im Verlauf der Zeit (oft Jahrzehnte) auch in grössere Tiefen verlagert haben können. An ausgewählten Proben mit starken PFAS Belastungen soll ein TOP-Assay durchgeführt werden, um einen Überblick zu erhalten, ob im Feststoff relevante Mengen an Vorläuferverbindungen vorhanden sind.

Im zweiten Schritt der TU sollen Grundwassermessstellen im Abstrom der PFAS Hauptbelastung errichtet werden und Grundwasserproben untersucht werden. Ausgewählte Grundwasserproben sollten wiederum einem TOP-Assay unterzogen werden.

Wenn im Grundwasser relevante Mengen Vorläuferverbindungen ($>2 \times \Sigma$ PFCA und PFSA) vorhanden sind, sollte mittels Target-Analytik versucht werden, einfach aufgebaute mobile Vorläufer zu identifizieren. Dies betrifft vor allem Schäden aus fluorhaltigen Schaumlöschmitteln, bei denen die gängigen Ersatzstoffe H4PFOS, Perfluoroktansulfonamid (PFOSA) sowie Polyfluoralkylbetaine gemessen werden können, welche z.B. als PFOS-Ersatzstoffe in Capstone™-Produkten enthalten sind. Gelingt die Identifizierung, können ggf. Aussagen über die Umsetzung der Vorläufer zu perfluorierten PFAS getroffen werden (z.B. über Zeitreihen).

Sollte eine Detailuntersuchung (DU) erforderlich sein, sollten einzelfallspezifische Leitparameter festgelegt werden. Dabei ist zu beachten, dass bei jungen Schäden zeitversetzt perfluorierte PFAS aus den Vorläufern gebildet werden können, die zu Beginn gar noch nicht vorhanden waren.

Manche Vorläufer können in Abhängigkeit ihrer Molekülgrösse und -struktur sehr ortsstabil, andere aber auch mobil sein und im Grundwasser vorkommen. Aufgrund der Tatsache, dass Vorläufer erst dann zur Freisetzung von Perfluoralkansäuren führen, wenn das Grundwasser aerob wird, ergibt sich bei Löschschäden oft die Notwendigkeit, neben den PFAS-Einzelverbindungen und den Summenparametern auch die Begleitschadstoffe (z. B. konventionelle Tenside) zu analysieren. Neben den Tensid-spezifischen Analysen sollten auch der DOC (um gegebenenfalls unbekannt organische Inhaltsstoffe zu erfassen) sowie sämtliche Redoxindikatoren (gelöster Sauerstoff, Nitrat, Nitrit, gelöstes Mangan und Eisen, Sulfat und Methan) analysiert werden. Damit können die Redoxbedingungen im Aquifer identifiziert und beurteilt werden, wo und in welchem Masse ein Vorläuferabbau wahrscheinlich ist. Dieser kann in einer Fahne folglich auch zeitverzögert stattfinden (UBA 2020).

11 SANIERUNGSVERFAHREN

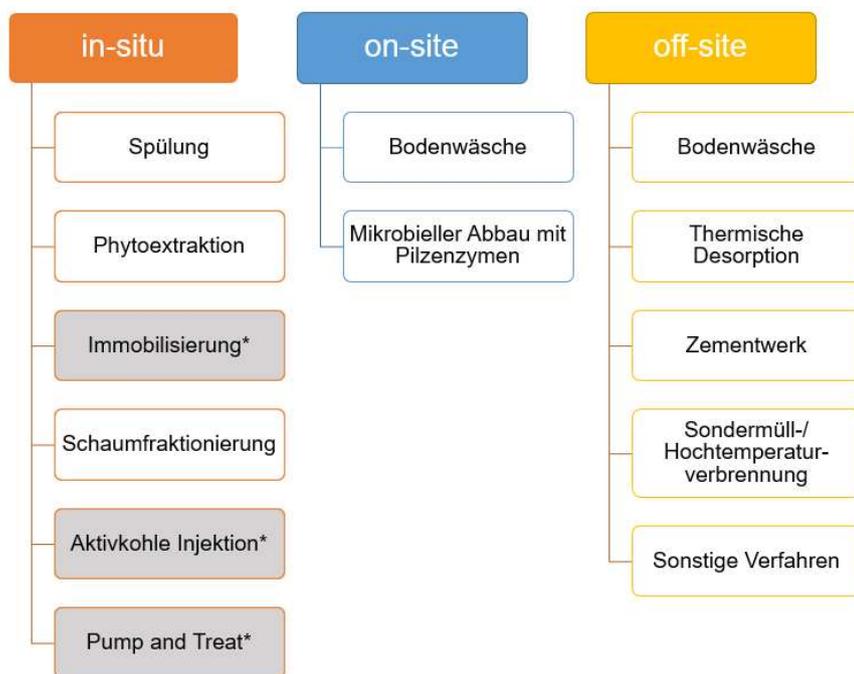
11.1 Überblick

Im Folgenden werden die im Zusammenhang mit PFAS-Altlasten denkbaren Sanierungsverfahren beschrieben. Neben gängigen Verfahren wie Pump and Treat mit der Sorption der PFAS auf Aktivkohle bzw. Dekontamination mittels Aushubs sind alle anderen Verfahren bis auf wenige Ausnahmen noch im Entwurfs- oder Entwicklungsstadium. Sie entsprechen oft nicht in allen Belangen den Vorgaben der schweizerischen Gesetzgebung, insbesondere was die Erreichung des Sanierungsziels innerhalb von 1-2 Generationen betrifft.

Die Verfahren werden in Analogie zu bestehenden Vollzugshilfen des BAFU in verschiedene Massnahmenkategorien unterschieden¹³:

- Dekontamination
- Sicherung
- Monitored Natural Attenuation (MNA)

Aufgrund der hohen Persistenz der PFAS ist MNA als Sanierungsmassnahme nahezu auszuschliessen. Sicherungsmassnahmen können im Sanierungskonzept eine Rolle spielen, sind jedoch oftmals als alleinige Sanierungsmassnahme ungenügend, da damit der Sanierungserfolg nicht in 1-2 Generation erreicht werden kann.



*Nur Sicherung keine Dekontamination

Abb. 16: Übersicht Sanierungsverfahren. On-site / off-site Verfahren setzen vorgängig einen Aushub voraus.

¹³ 1. Vollzugshilfe In-situ Sanierungen, BAFU 2016 / 2. Vollzugshilfe Evaluation von Sanierungsvarianten, BAFU 2014 / 3. Vollzugshilfe Sicherung von Deponiealtlasten, BAFU 2007

In Abb. 16 sind die verschiedenen Dekontaminations- und Sicherungsverfahren in einer Übersicht dargestellt. Nachfolgend werden die einzelnen Verfahren kurz vorgestellt. Detaillierte Erläuterungen finden sich z.B. in Anhang C UBA (2020).

11.2 In-situ Sanierungsverfahren

Die Anwendbarkeit der verschiedenen In-situ Sanierungsverfahren ist zumeist auf einerseits die ungesättigte Zone oder andererseits die gesättigte Zone beschränkt. Mögliche Sanierungsvarianten gegliedert nach ihrem Anwendungsbereich sind in Abb. 17 dargestellt.

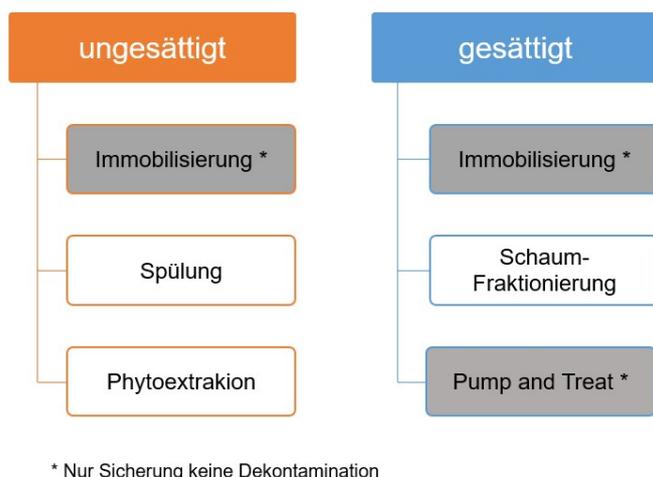


Abb. 17: Übersicht In-situ Sanierungsverfahren

11.2.1 Immobilisierung

Die Immobilisierung bezeichnet das Einmischen von Reagenzien in den ungesättigten oder gesättigten Untergrund mit dem Ziel, die Mobilität der PFAS so weit zu verringern, dass keine relevanten Mengen an PFAS ausgewaschen werden können (ITRC, 2011). Die Verfahren der Immobilisierung sind in der Regel Sorptionsverfahren. Zu den kommerziell erhältlichen immobilisierenden Reagenzien gehören:

- Aktivkohle (granulär oder pulverisiert) mit amorphem Aluminiumhydroxid und Kaolinit (Rembind/ Rembind-Plus) für Immobilisierung in der ungesättigten Zone bzw. flüssig Aktivkohle-Injektion (Regenesis) in die gesättigte Zone
- Modifizierte organische Tone (MattCARE, CETCO)
- Kohlenstoff-Nanotubes (Kwadijk et al., 2013, Bei et al., 2014)
- Harze (Orsorb)
- Mineralien (Tone, Kieselsäure, Eisenoxide und Zeolithe)

Daneben besteht die Möglichkeit, den kontaminierten Untergrund durch Zugabe von Reagenzien zu gering permeablen Monolithen zu verfestigen, bei denen nur die Oberfläche dem versickernden Niederschlagswasser ausgesetzt ist. Dies vermindert die Schadstoffauswaschung signifikant. Bei den meisten Produkten finden die Prozesse Sorption und Immobilisierung gemeinsam statt. Bei dem Verfestigungsverfahren wird ein Reagenz benötigt, welches es erlaubt, eine geotechnische Stabilität zu erreichen, beispielsweise Zement. Dennoch sind Zusätze erforderlich, um die Schadstoffbindung zu erreichen.

Das Feld der Stabilisierung/Immobilisierung ist zur Zeit der Erstellung dieses Berichts sehr dynamisch. Regelmässig kommen neue Produkte auf den Markt. Die nachfolgenden Ausführungen können daher nur einen kleinen Ausschnitt der Vielzahl der Produkte beleuchten.

Bei oberflächennahen Belastungen erfolgt die Applikation der Reagenzien durch oberflächliches Einmischen mit Bodenfräsen. Bei tieferreichenden Schadenherden ist auch das sogenannte In-situ-Soil-Mixing-Verfahren anwendbar. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass damit geologische Heterogenitäten homogenisiert werden und dass es auch im gesättigten Untergrund angewendet werden kann.

Die generelle Machbarkeit des Verfahrens wurde nachgewiesen. Erste Anwendungen im technischen Massstab erfolgten bereits in Kanada und Australien. In der Regel sind diese Verfahren günstiger und rascher als Aushub und Entsorgung. Dem steht die Nicht-Überbaubarkeit der behandelten Bereiche gegenüber, solange nicht zuverlässig belegt ist, dass die PFAS dauerhaft und hinreichend gebunden sind (Art. 3 AltIV).

Sorbierende Materialien, die in den Untergrund eingemischt werden (Ruffing et al., 2013), können die Auswaschung von PFAS in das Grundwasser deutlich vermindern (Du et al., 2014). Die Wirksamkeit dieser Materialien wird jedoch in Gegenwart von organischen Co-Kontaminanten (NGWA, 2017) resp. hohe Konzentrationen an organischen Verbindungen im Allgemeinen reduziert und hängt auch von der PFAS-Kettenlänge sowie der funktionellen Gruppe ab (Xiao et al. 2017). Daher ist es unerlässlich, dass Labortests unter Verwendung von standortspezifischem Boden- oder Untergrundmaterial und dem vorgesehenen Stabilisierungsmittel durchgeführt werden.

Aktivkohle-basierte Produkte: Pulverförmige Produkte auf Basis von Aktivkohle sind bereits mehrere auf dem Markt. Bereits die Zugabe von Aktivkohle allein (3 %) verminderte in einer Untersuchung von Hale et al., 2017 die Elution von PFOS aus mit AFFF belastetem Boden um 94-99.9 %.

Eines der für den ungesättigten Untergrund angebotenen Produkte ist RemBind[®]. Dieses enthält neben Aktivkohle u.a. auch amorphes Aluminiumhydroxid und Kaolinton, wodurch eine grosse Oberfläche mit unterschiedlichen Ladungen entsteht. Dem Aluminiumhydroxid in einer amorphen Form fehlt eine kristalline Struktur. Dies führt zu einer unregelmässigen, geladenen und relativ grossen inneren Oberfläche, die es ermöglicht, geladene Verbindungen zu binden. Bei einer Zumischung des Produktes zum Boden (25 Gew.-%) wurde eine fast vollständige Sorption (99.9 %) erreicht. Die Konzentration von PFOS im Eluat betrug < 0.5 µg/L. Die Effektivität war für länger-kettige PFAS höher als für kürzer-kettige (Bräunig et al., 2017). Nach Herstellerangaben wird RemBind in einer Konzentration von 5-20 Gew.-% dem Boden (Feuchte ca. 30 %) zugesetzt. Die Bindung soll nach Vermischung innerhalb von 48 h erfolgen (Steward et al., 2018).

Ein für den gesättigten Untergrund angebotenes Produkt auf Basis von Aktivkohle ist PlumeStop[®] der Firma Regenesis. Das Regenesis-Produkt besteht aus sehr feinen Aktivkohlepartikeln von 1–2 µm Durchmesser, die oberflächenbeschichtet sind, um sie mobiler zu machen. Die „flüssige“ Aktivkohle wird mit geringem Druck (< 2 bar) beispielsweise mittels Direct-Push in den Grundwasserleiter injiziert (Fan et al., 2017). Die injizierte Aktivkohle soll sich dann im Grundwasserleiter verteilen (Regenesis, 2017), an die Aquifermatrix binden und somit eine Sorptionsbarriere für gelöste Schadstoffe darstellen. In einer Feldanwendung (allerdings mit einem sehr geringmächtigen Grundwasserleiter) wurde ein Einflussradius von etwa 4.5 m erzielt (McGregor, 2018). Nach Angaben der Hersteller konnte damit eine PFOA/PFOS-Fahne substanziell abgeschnitten werden.

Die Injektion von Aktivkohle in den Aquifer ist jedoch noch mit zahlreichen Herausforderungen verbunden. So waren beispielsweise Laborversuche zur in-situ Regeneration der Aktivkohle durch chemische Oxidation bisher nicht erfolgreich (Crimi et al., 2017), da PFAS keinem biologischen Abbau unterliegen und entsprechend keine „Regeneration“ des Sorptionsmediums stattfinden kann. Dies bedeutet, dass die Schadstoffe durchbrechen, sobald die Aktivkohle bis zum Gleichgewicht beladen ist bzw. dass sobald im Zustrom die Schadstoffkonzentrationen (aufgrund einer Quellsanierung oder der Tatsache, dass die Quelle natürlicherweise vollständig eluiert ist) wieder abnehmen, eine PFAS-Desorption von der Aktivkohle stattfinden kann. Wegen der hohen Sorptionskraft liegt das Verteilungsgleichgewicht stark auf der Seite der Aktivkohle, so dass in der Wasserphase vermutlich nur sehr geringe PFAS-Konzentrationen zu messen sind. In der Folge werden die auf der Aktivkohle sorbierten PFAS in geringen Konzentrationen über sehr lange Zeiträume wieder freigesetzt. Bei der Injektion von Aktivkohle in den Aquifer handelt es sich folglich um ein reversibles Sorptionsverfahren im Sinne einer vorübergehenden Sicherung. Zum Nachweis, dass die PFAS-Konzentrationen unterhalb der Beurteilungswerte bleiben, wäre daher ein sehr lang dauerndes Grundwasser-Monitoring erforderlich.

Harze: Das Produkt Osorb (Edmiston, 2010) ist ein Polysilsesquioxan, d. h. ein organisch/anorganisches Hybridmaterial (Silikonharz) mit einem Si-O-Si-Rückgrat und organischen Seitenketten. Vermutlich findet die Sorption über eine hydrophobe Bindung an die Seitenkette statt. Zu Osorb sind nur wenig Informationen verfügbar.

Mineralien-basierte Produkte: Sorptions- und Stabilisierungsverfahren, die auf der Verwendung von Stoffen wie Eisenoxidmineralien, modifizierten organischen Tonen (beispielsweise Montmorillonit) oder Mineralien wie beispielsweise einem zweischichtigen Hydroxid (Hydrotalcit; $Mg_3Al_2[(OH)_{16}CO_3] \cdot 4H_2O$ und Palygorskit; $(Mg,Al)_4[OH](Si,Al)_4O_{10}]_2 \cdot (4+4)H_2O$); Kambala und Maidu, 2013) beruhen, sind vielversprechend. Es wurden jedoch nur begrenzte Untersuchungen mit PFAS durchgeführt. Grundsätzlich sind Mineralien wie Tone, Kieselsäure, Eisenoxide und Zeolithe als Sorbenten zur Entfernung von Verunreinigungen aus Grundwasser und Boden geeignet (Zhu et al. 2016; Zhou et al., 2013). Die Oberfläche von organischen Tonen kann für eine verbesserte PFOS- und PFOA-Sorption auch einfach modifiziert werden (Zhu et al. 2016).

MatCare™, ein modifizierter Ton, weist gute Sorptionseigenschaften für langkettige PFAS auf (Naidu, 2015). Zur Sorption kürzerkettiger Verbindungen liegen keine Daten vor. Darüber hinaus sind weitere organische Tone (CETCO, Organoclay SS-199) als Sorptionsmaterialien auf dem Markt, es liegen dazu jedoch praktisch keine Informationen vor.

Die Wirksamkeit der Sorptionsverfahren unterscheidet sich je nach Standortbedingungen und PFAS-Verbindungen. Hohe Konzentrationen an organischen Verbindungen in Boden oder Untergrund konkurrieren mit den verfügbaren Bindungsplätzen. Generell sorbieren kürzerkettige PFAS-Verbindungen schlechter.

Versuche mit verschiedenen Produkten (AIOH/Aktivkohle, 15 Gew-%, pyrolysierte Cellulose, 25 Gew-% und modifizierter Ton, 10 Gew-%) ergaben, dass der Ton die höchste Adsorptionskapazität aufweist (38 µg/g). Bei kurzen Kettenlängen erwies sich AIOH/Aktivkohle als besser. Auslaugversuche ergaben beim Ton eine Freisetzung von < 1 % der sorbierten Masse aus 60 % des Porenvolumens (Arcadis, 2018).

Zement: Inwieweit PFAS durch Verfestigung mit Zement immobilisiert werden können, ist derzeit noch ungeklärt. Wenn der produzierte Beton wasserundurchlässig ist, findet keine Elution der PFAS statt. Dies muss jedoch in jedem Fall in einem Laborversuch an Prüfkörpern nachgewiesen werden. Wird der Beton für Bauwerke verwendet, könnte dieser bei einem späteren Rückbau nicht

uneingeschränkt entsorgt werden. Es muss davon ausgegangen werden, dass dann zusätzliche Entsorgungskosten, die zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht prognostizierbar sind, anfallen werden.

Ausblick: Auf den ersten Blick erscheint das Verfahren der Stabilisierung/Immobilisierung als einfach und im Vergleich zu Aushub/Entsorgung kostengünstiger. Angesichts des postulierten finanziellen Vorteils des Verfahrens könnte eine Anwendung für flächig ausgedehnte Belastungen in Betracht gezogen werden. Erste Anwendungen im technischen Massstab gibt es bereits in Kanada und Australien.

Die bisher verfügbaren Informationen lassen jedoch noch zahlreiche Fragen offen. Zur Wirksamkeit der am Markt angebotenen Produkte liegen derzeit erst wenige unabhängige Studien zur Wirksamkeit vor. Fast alle Untersuchungen wurden von den Herstellern veranlasst. Aufgrund der Zusammensetzung der Produkte muss davon ausgegangen werden, dass keine nachhaltig stabile Bindung der PFAS an die Produkte erfolgt. Auch wenn die Bindung der Schadstoffe an das Produkt zunächst sehr stark ist, findet vermutlich über grosse Zeiträume wieder eine Desorption der PFAS statt. Wegen dieses Risikos wird die Immobilisierung von den Behörden kritisch beurteilt. Aufgrund des vorrangigen Grundwasserschutzes scheint die Anwendung von Immobilisierung in-situ als langfristige Massnahme in der Schweiz zum jetzigen Zeitpunkt als nicht bewilligungsfähig. Eine kurzzeitige Reduktion der Mobilität zur Schadensbegrenzung ist jedoch möglich.

11.2.2 In-situ Auswaschung (Spülung)

Das Konzept der In-situ-Auswaschung besteht darin, den Untergrund von der Oberfläche her aktiv und intensiv zu bewässern, mit dem Ziel die PFAS möglichst schnell in den Grundwasserbereich auszuwaschen. Dort werden die PFAS durch Pump and Treat-Verfahren (siehe Abschnitt 11.2.5) gefasst und gereinigt. Der Wassergehalt in der ungesättigten Zone kann teilweise bis auf 100 % gesteigert werden. Der Niederschlag von Jahrzehnten kann je nach Durchlässigkeit des Untergrundes innerhalb von Monaten aufgebracht werden. Dabei sind oberflächennah vorhandene feinkörnige Schichten oder Schichten mit einem hohen Anteil an organischem Material (und damit einer hohen Sorptionskapazität), wie zum Beispiel Oberböden vorher zu entfernen. Die Effizienz des Verfahrens kann weiter gesteigert werden durch den Einsatz von Wasserstoffperoxid (zur Verstärkung des DOC-Abbaus und damit Verminderung der Sorptionsfähigkeit am Untergrund) oder durch pH-Änderungen.

Da es in tieferen Schichten der ungesättigten Zone zunächst wieder zu einer weitgehend reversiblen Sorption kommt, bevor die Schadstoffe endgültig in das Grundwasser verfrachtet werden, bietet sich die In-situ-Auswaschung besonders für Standorte mit vergleichsweise geringmächtiger ungesättigter Zone an (< 5 m).

Zur Dimensionierung der In-situ Spülung sind Modellierungen notwendig, um die Wasserzirkulation optimal zu gestalten (ggf. Einsatz von Spundwänden, Vermeidung einer Wasserzirkulationswalze, Vermeidung von lateralem Abfliessen der mobilisierten PFAS etc.). Einfache Modellrechnungen (1D-Modelle unter Verwendung verfügbarer K_D -Werte) können zur Erstprüfung des Verfahrens herangezogen werden. Des Weiteren bieten Säulen-Desorptionsversuche eine geeignete Methode, um die Machbarkeit einer In-situ Spülung zu prüfen.

Massgebend für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist die Sanierungsdauer. D.h. den Untergrund innerhalb einer überschaubaren Zeit soweit zu dekontaminieren, dass keine relevanten Mengen an PFAS oder Vorläufern mehr in das Grundwasser eingetragen werden.

11.2.3 Phytosanierung

Phytosanierung bezeichnet die Dekontaminierung von Böden oder Grundwässern mit Hilfe von Pflanzen. Phytosanierung ist der Überbegriff für die Verfahren (i) Phytoextraktion, (ii) Phytodegradation oder (iii) Phytovolatilisation. Wegen der Eigenschaft der PFAS kommt nur die Phytoextraktion in Frage. Dabei werden Pflanzen eingesetzt, die Schadstoffe aus dem Boden verstärkt aufnehmen und in ihrer Biomasse in hohen Konzentrationen anreichern (sogenannte Hyperakkumulatoren). Die Schadstoffe können dabei sowohl in den Wurzeln als auch in der oberirdischen Biomasse gespeichert werden. Diese Pflanzenteile werden dann nach der Ernte der Belastung entsprechend einer geeigneten Entsorgung (z. B. Verbrennung) zugeführt.

Die Kenntnisse zur Anreicherung der PFAS in Kulturpflanzen (kurzkettige PFAS akkumulieren vor allem in Früchten, langkettige in Wurzeln und Trieb) lassen sich für die Phytosanierung nur bedingt nutzen. Gezielte Untersuchungen zur Phytosanierung bei PFAS-Belastungen sind spärlich.

Generell stellt die Phytosanierung an die verwendeten Pflanzen folgende Anforderung: Schnelles Wachstum und hohe PFAS-Anreicherungsrate sowie geringe Empfindlichkeit gegenüber höheren Schadstoffkonzentrationen. Oft verursachen hohe Konzentrationen Vergiftungserscheinungen wie Nekrosen, was die Effizienz der Phytosanierung deutlich einschränkt.

In einer Untersuchung wurde die Fähigkeit mehrerer Pflanzen, PFAS (26 Einzelverbindungen) an einem Feuerlösch-Übungsplatz (PFAS max. 160 µg/kg Boden) zu akkumulieren, getestet. Es wurden eine Vielzahl von Baumarten und lokaler Pflanzen einschliesslich Silberbirke (*Betula pendula*), Fichte (*Picea abies*), Vogelkirsche (*Prunus padus*), Eberesche (*Sorbus aucuparia*), Giersch (*Aegopodium podagraria*), Langbuchen (*Phegopteris connectilis*) und Walderdbeere (*Fragaria vesca*) untersucht (Gobelius, 2017). Die Biokonzentrationsfaktoren (BKF; Verhältnis Pflanzen/Boden) waren am höchsten im Blattwerk. Sie betragen für PFOS maximal 906 (Buchen) und für PFOA 41 (Fichte). Die gesamte Baumbelastung von $\Sigma 26$ PFAS pro Baum betrug nur bis zu 11 mg für Birke und 1.8 mg für Fichte. Diese Studie zeigt, dass PFAS in Baumarten nicht in Konzentrationen akkumuliert werden, wie sie für Metalle bekannt sind (beispielsweise max. 26 % Nickel (Bezug: TS), Jaffré, 1979; Gobelius et al., 2017).

Die Phytosanierung wird bei der Sanierung von PFAS-belasteten Böden voraussichtlich keine grosse Rolle spielen. Die Akkumulationsraten sind zu gering, so dass das Verfahren viele Jahre benötigt. Während dieser Zeit werden die PFAS mit den Niederschlägen anhaltend in tieferen Bodenschichten und in das Grundwasser verfrachtet, so dass durch die Phytoextraktion kein substantieller Vorteil gegeben ist.

11.2.4 In-situ Schaumfraktionierung

Mit dem sogenannten Downhole Foam Fractionation System sollen die PFAS durch Ausschäumen in eigens dafür vorgesehenen Grundwasserbrunnen entfernt werden. Die Brunnen werden dabei an strategischen Punkten des kontaminierten Aquifers positioniert. Das Prinzip des Verfahrens ist in Abb. 18 dargestellt. Bislang gibt es nur einen Anbieter des Verfahrens, die Firma OPEC-Systems in Australien.

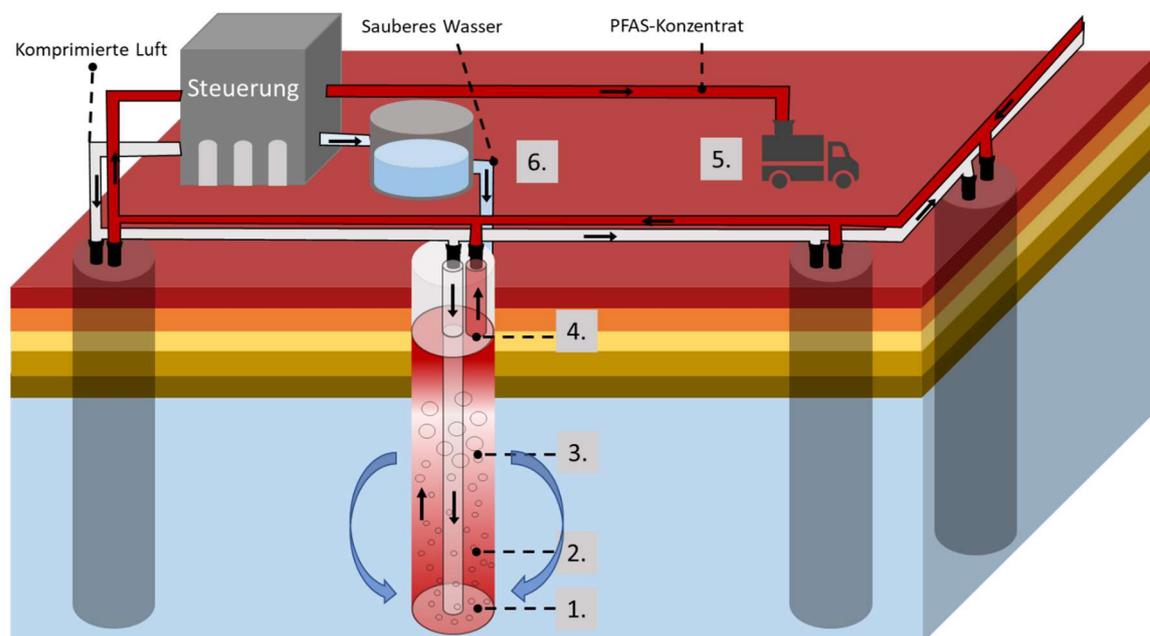


Abb. 18: Prinzip des In-situ Schaumfraktionierungs-Verfahrens. 1: Komprimierte Luft wird an der Basis des Brunnens eingetragen. 2: PFAS schäumt aus dem Grundwasser aus, 3: Luftblasen tragen den Schaum zur Oberfläche. 4: Schaum wird mittels einer speziellen Vorrichtung abgezogen und zur Anlage gepumpt, in der eine weitere Aufkonzentrierung stattfindet. 5: Konzentrierte PFAS-Lösung wird zum vollständigen externen Abbau abtransportiert, 6: Das gereinigte Wasser wird in den Aquifer zurückgepumpt.

Viele PFAS-Verbindungen haben eine natürliche Veranlagung zum Schäumen. Das Verfahren nutzt diese Eigenschaft. Druckluft wird durch einen Diffusor am Boden des Brunnens eingeleitet. Die aufsteigende Blasensäule erzeugt einen Grundwasser-Aufwärtsstrom. Dadurch wird Grundwasser an der Basis in den Brunnen gezogen, welches an der Oberkante wieder ausströmt. Im Grundwasserleiter entsteht nach dem Prinzip der Grundwasserzirkulationsbrunnen eine radial zirkulierende Grundwasserströmung. Die dichte Blasensäule und die grosse Oberfläche der Blasen-grenzflächen stellen eine starke Anziehungsfläche für PFAS in der Lösung dar. Sie werden damit rasch aus dem Grundwasser entfernt und in den oberen Bereich der Wassersäule verfrachtet. Der Schaum, der sich dort bildet, ist hoch angereichert mit PFAS und Co-Kontaminanten und kann, bevor er wieder kollabiert, durch Verwendung eines speziell konstruierten, patentierten Extraktionskopfes optimal gefasst und in einen zentralisierten Sammel-tank abgeführt werden. Der PFAS-Schaum wird in weiteren Verfahrensstufen aufkonzentriert, bis nur noch ein PFAS-Hyperkonzentrat zur Entsorgung übrigbleibt (OPEC-Systems, 2018a,b). Die Wirksamkeit dieses Verfahrens hängt von der hydraulischen Durchlässigkeit des Aquifers, der Grösse der induzierten Wasser/Schaum-Grenzfläche oberhalb des statischen Grundwasserspiegels und der Effektivität der Grundwasserzirkulationswalze ab. Das Konzept gleicht der Ozonfraktionierung (Kapitel 12.3), wird jedoch in-situ durchgeführt.

Im Laborversuch wurde eine breite Palette von PFAS-Verbindungen (einschliesslich PFOS, PFOA, PFHxS und 6:2-FTS) in hoher Konzentration (>400 µg/L) in wenigen Minuten nahezu vollständig aus dem Grundwasser entfernt.

Nach den vorliegenden Daten von OPEC-Systems scheint das Verfahren gut zu funktionieren, es fehlt jedoch eine unabhängige Überprüfung. Wesentliche Einschränkungen könnten in der Effektivität der Grundwasserzirkulationswalze und dem erreichbaren Einflussradius liegen. Grundlage des Verfahrens ist, dass das gereinigte und am Brunnenkopf in den Aquifer wiedereingeleitete Grundwasser sich durch Nachlösungsprozesse erneut mit Schadstoffen belädt und im unteren Bereich wieder in den Brunnen gelangt. Kurzschlussströmungen und zu geringe Einflussradien würden das Verfahren jedoch stark begrenzen (Allmon, 1999). Ferner ist die Effektivität des Schaumextraktionskopfes von ausschlaggebender Bedeutung. Wäre die Schaumextraktion am Brunnenkopf unvollständig, würde der PFAS-Schaum an der Grundwasseroberfläche radial um den Brunnen verteilt werden.

Generell scheint das Verfahren nach entsprechenden Anpassungen ein hohes Potential zu haben.

11.2.5 Pump and Treat

Pump and Treat wird oft zur Sicherung von lokalen PFAS-Schadensfällen eingesetzt. Bei dieser Massnahme wird kontaminiertes Grundwasser über Brunnen abgepumpt und anschliessend in geeigneten Anlagen gereinigt. Im Kapitel 12 sind mögliche Verfahren zur Entfernung der Schadstoffe aus dem gepumpten Grundwasser beschrieben. Das Pump and Treat Verfahren ist eine Sicherungsmassnahme zur Verhinderung, dass Schadstoffe weiter im Grundwasser ausgebreitet werden, entspricht jedoch nicht einer Quellensanierung.

11.3 On-site Sanierungsverfahren

Im Rahmen einer Altlastensanierung kann ausgehobenes, belastetes Material vor Ort behandelt und bei Erreichen des Dekontaminationsziels wieder rückverfüllt werden. Die so genannten On-Site-Verfahren unterscheiden sich grundsätzlich nicht von den Off-site-Verfahren ausser, dass sie direkt vor Ort durchgeführt werden und dementsprechend zusätzliche Fläche bzw. Raum in Anspruch nehmen.

Für die On-site-Behandlung von mit PFAS belastetem Aushubmaterial sind grundsätzlich die Verfahren Bodenwäsche und mikrobieller PFAS Abbau mit Pilzenzymen denkbar. Da der Waschprozess bei PFAS-Belastungen relativ komplex ist und einer aufwändigen Wasseraufbereitung bedarf, kann das Verfahren nicht mit einer einfachen mobilen Bodenwaschanlage on-site durchgeführt werden.

Das Verfahren mikrobieller PFAS Abbau mit Pilzenzymen befindet sich noch im Forschungsstadium. In absehbarer Zeit ist nicht mit der Entwicklung einer raschen, praktikablen und kosteneffektiven Pilzbehandlungstechnologie für anstehende PFAS-Sanierungsprojekte zu rechnen.

Beide Verfahren werden in Kapitel 13 (Abfall und Entsorgung) näher beschrieben.

11.4 Off-Site Sanierungsverfahren

Die Off-Site Sanierungsverfahren umfassen den Aushub und entweder die anschliessende Behandlung/Aufbereitung oder Deponierung des Materials. Die verschiedenen Verfahren zur Behandlung sind in Kapitel 13.1 detailliert beschrieben.

12 AUFBEREITUNGSVERFAHREN GRUNDWASSER

12.1 Sorption an Trägermaterialien

12.1.1 Sorption an Aktivkohle

Verfahren: Die Sorption der PFAS an Aktivkohle ist derzeit das gängigste Verfahren zur Entfernung von PFAS aus kontaminiertem Grundwasser. Entsprechend liegen dazu zahlreiche Untersuchungen vor (u. a. Szabo et al., 2017; Woodard et al., 2017). Die Aktivkohle wird in einen kontinuierlich durchflossenen Festbett-Reaktor gefüllt. Die Reaktoren werden im Allgemeinen in Reihe betrieben (Lastfilter-Polizeifilter-Konfiguration).

Die Adsorption ist ein Phänomen der Oberflächenchemie, bei dem eine Verunreinigung der wässrigen Phase an der Oberfläche eines granulären Mediums anhaftet, jedoch nicht in diese eindringt. Die Aktivkohle bindet die organischen Verbindungen durch physikalische Anziehungskräfte an ihrer Oberfläche¹⁴ (Adsorption). Der genaue Wirkungsmechanismus hängt zwar von der Art des bindenden Schadstoffs ab, der Adsorptionsprozess beinhaltet aber hauptsächlich Van-der-Waals-Kräfte (hydrophobe Bindung). Daneben können auch elektrostatische Bindungen auftreten.

Die Sorption der Schadstoffe an der Aktivkohle kann erheblich variieren und wird u. a. von folgenden Faktoren beeinflusst:

- Der Art der Aktivkohle und deren Eigenschaften (Grösse der inneren Oberfläche, Porenstruktur, chemische Beschaffenheit)
- Reaktionsbedingungen (Temperatur, Zusammensetzung der Lösung, pH-Wert)
- Aufenthaltszeit im Reaktor
- Konzentration der zu entfernenden Schadstoffe
- Kompetitive Adsorption anderer Stoffe
- Chemische Eigenschaften des Moleküls (Molekülgrösse, Hydrophilie, Polarität).

Die am besten sorbierende Aktivkohle muss nicht zwangsläufig die wirtschaftlichste sein. Basierend auf der projektspezifischen Beladepazität und den Materialkosten können die spezifischen Kosten in CHF pro Kubikmeter aufbereitetes Grundwasser bezogen auf den Verbrauch an Aktivkohle stark variieren.

Mittels Aktivkohle kann die PFAS-Konzentration im Wasser auf sehr niedrige Konzentrationen (ng/L bzw. unterhalb der Bestimmungsgrenze) mit Wirkungsgraden von 90 % bis > 99 % entfernt werden. Die Sorptionskapazität ist jedoch für einzelne PFAS sehr unterschiedlich (Appleman et al., 2014). Generell gilt, dass kürzerkettige PFAS weniger gut adsorbierbar sind als längerkettige (Eschauzier et al., 2012). Perfluorsulfonsäuren sorbieren besser als Perfluorcarbonsäuren gleicher Kettenlänge. Der Durchbruch erfolgt in der Reihenfolge PFBA >> PFHxA > PFBS > PFOA > PFHxS > PFOS. Entsprechend sind die Durchbruchzeiten (Anstieg der Konzentration im Reinwasser) für einzelne Verbindungen sehr unterschiedlich (Abb. 19). Die Sorptionskapazität von Aktivkohle ist für PFAS recht gering; sie liegt im Bereich von 0.1 Gew.-%.

¹⁴ Aktivkohlen für Wasserreinigung weisen meist eine innere Oberfläche von 500 – 1500 m²/g auf.

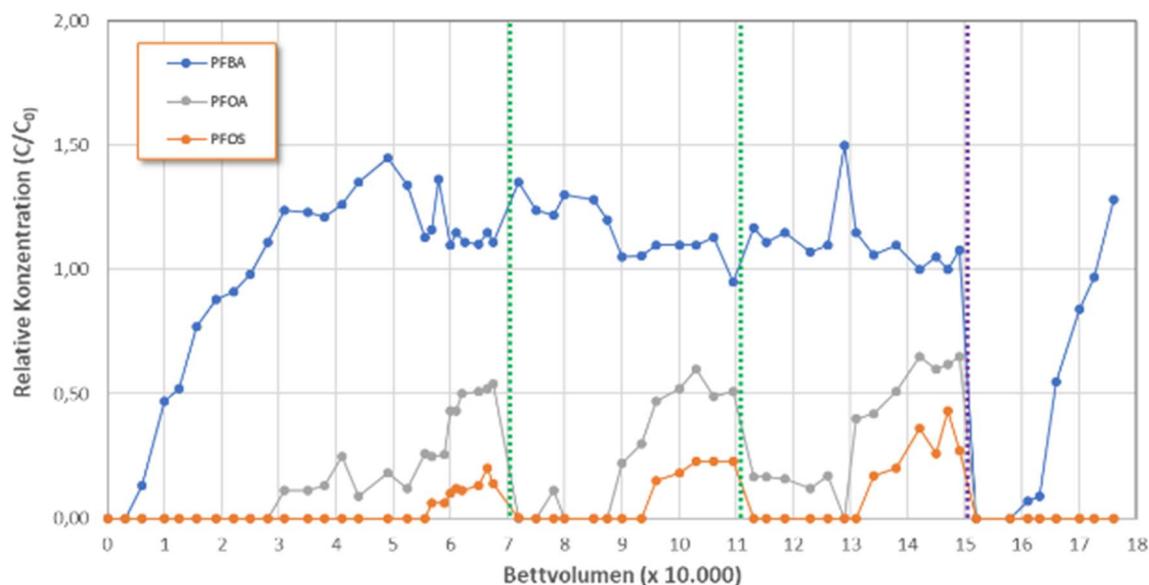


Abb. 19: Durchbruchkurven für PFBA, PFOA und PFOS (Appleman et al., 2014). Grüne Linien: Erneuerung Aktivkohle 1. Filter. Violette Linie: Aktivkohle 1. und 2. Filter (zweistufige Anlage) erneuert. Die kurzketttige PFBA bricht regelmässig zuerst durch.

Die Sorption von Vorläuferverbindungen ist noch nicht ausführlich untersucht. Aufgrund theoretischer Betrachtungen wird vermutet, dass diese nur moderat und nicht sehr effektiv entfernt werden (Xiao et al., 2017). Bei GenX (60 mg/L) wurde eine 30 %-ige Entfernung mit einer Pulveraktivkohle erreicht. Dieselbe Menge an Aktivkohle führte zu 80 % PFOA- und > 95 % PFOS-Entfernung. Kurzketttige GenX-Nebenprodukte (Perfluorethersäuren) waren praktisch nicht adsorbierbar. Aufgrund der schlechten Sorption und der Ausbildung einer Anreicherungsfront, hatte PFMOAA (Perfluor-2-methoxyessigsäure) nach dem Durchbruch eine 10-fach höhere Konzentration im Reinwasser als im Rohwasser (Hopkins et al., 2018).

Die meisten Studien zur Adsorption von PFAS an Aktivkohle beziehen sich auf Laborversuche. Dokumentationen von Langzeitanwendungen im technischen Massstab finden sich nur wenige. In einer Anlage wurde die Entfernung von PFAA im technischen Massstab über einen Zeitraum von fünf Jahren überwacht ($Q = \text{ca. } 1.5 \text{ m}^3/\text{h}$). Die Anzahl der Bettvolumina (BV), die vor dem PFAA-Durchbruch behandelt wurden, betrug (Appleman et al., 2014):

- 60'000 BV für PFOS
- 30'000 BV für PFHxA und PFOA
- 5'000 BV für PFBA

Wegen der geringen Sorptionskapazität der Aktivkohle für PFAS konzentrieren sich derzeit Entwicklungsaktivitäten auf die Verbesserung der Aktivkohleoberfläche. So konnte die Basizität der Oberfläche durch Ammoniakgasbehandlungen erhöht werden, was mit einer verbesserten Adsorptionsaffinität für PFOS und PFOA einherging. Die Wirksamkeit der Oberflächenmodifizierung zur Verbesserung der Adsorption variierte mit dem Kohlenstoffmaterial. Holzkohle und Aktivkohlefasern zeigten eine Verbesserung der Adsorption um ein bis drei Grössenordnungen, während andere Materialien sogar eine Verringerung der Adsorption aufwiesen (Zhi u. Liu, 2016).

Die Sorption an Aktivkohle wird durch Störstoffe (gelöstes Fe und Mn, DOC, Wasserhärte, suspendierte Feststoffe, zusätzliche Schadstoffe) negativ beeinflusst. Daher ist es unerlässlich, das zu behandelnde Grundwasser chemisch gut zu charakterisieren. Oft ist dann eine Vorbehandlung des Rohwassers erforderlich. Insbesondere DOC, der besser an Aktivkohle bindet als PFAS und zudem in um Grössenordnungen höheren Konzentrationen auftritt, kann die Sorption erheblich beeinträchtigen.

Beladene Aktivkohle wird entweder durch Hochtemperaturverbrennung entsorgt oder thermisch bei 600 °C regeneriert. Die Aktivkohle ist dann frei von PFAS (Watanabe et al., 2016). Die desorbierten PFAS (Gasphase) werden im Hochtemperaturbereich (Nachverbrenner) zerstört. Der Gasstrom wird anschliessend in einem Gaswäscher behandelt (Entfernung der Säure HF). Es kann angenommen werden, dass bei diesen Bedingungen auch alle Vorläufer und Nicht-Vorläufer eliminiert werden. Der entstehende Abbrand von 10-15 % wird durch Frischkohle ersetzt. Das Regenerat kann wieder zur PFAS-Sorption eingesetzt werden. Säulenversuche haben gezeigt, dass regenerierte Aktivkohle nicht weniger effektiv ist (Brewer, 2017).

Die Kosten für die Sorption auf Aktivkohle liegen im Bereich CHF 0.25/m³ gereinigtes Grundwasser (10 µg/L PFAS im Rohwasser) bis CHF 0.85 /m³ (100 µg/L PFAS im Rohwasser) bei Q = 25 m³/h einschliesslich elektrischer Energie, Wartung und Aktivkohleverbrauch (Edel et al., 2015).

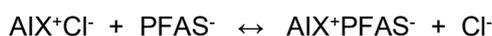
Ferner wurde auch die Sorptionskapazität von Biokohle untersucht. Biokohle ist ein kohlenstoffreicher, poröser Feststoff, der durch Erhitzen von Biomasse wie Holz oder Mist in einer sauerstoffarmen Umgebung (Pyrolyse) synthetisiert wird. Mit Hilfe der Pyrolysetemperatur und der Zusammensetzung der Biomasse lassen sich die Eigenschaften der Biokohle (z. B. Porengrösse, chemische Zusammensetzung und Hydrophobie) beeinflussen. Die Sorptionseigenschaften der Biokohle sind mit denjenigen der Aktivkohle vergleichbar. Die Variabilität der Eigenschaften von Biokohlen im Vergleich zu granulären Aktivkohle kann jedoch die Zuverlässigkeit dieses Material beeinflussen (Xiao et al., 2017). Rahman et al. (2014b) fanden jedoch keine ausreichende Wirksamkeit der Biokohle. Eine Reaktivierung von Biokohle ist derzeit nicht möglich, was eine Verbrennung erforderlich macht.

Fazit: Auch wenn die Beladepazität gering ist, so ist doch die Aktivkohle aufgrund der vergleichsweise geringen Materialkosten derzeit noch wirtschaftlicher als andere Sorptionsmittel. Nachteilig ist, dass die Aktivkohle bei kurzkettingen PFAS nur eine geringe Wirksamkeit aufweist.

12.1.2 Sorption an Ionentauscher

Verfahren: Ionentauscher sind feste Stoffe, meist kleine poröse Harz-Kügelchen, weshalb sie oft kurz auch einfach Harze genannt werden. Sie bestehen aus einem immobilen Grundgerüst (vernetzte Polymermatrix) mit ladungstragenden funktionellen Gruppen sowie frei beweglichen Gegenionen. Sie sind in der Lage, gelöste Ionen gegen die freien Ionen der Ionentauschermatrix reversibel auszutauschen. Viele in der Natur vorkommende Stoffe wie beispielsweise organischer Humus sind grundsätzlich zum Ionenaustausch befähigt. In der Wasseraufbereitung werden jedoch vorwiegend synthetisch hergestellte Ionenaustauscher auf Polystyrol- oder Polyacrylatbasis in Form von porösen Kunststoffperlen mit einem Durchmesser von 0.3 – 1.3 mm eingesetzt, die rund 50 % Wasser enthalten (Edel et al., 2018).

Man unterscheidet zwischen Kationen- und Anionentauscher. Die Entfernung von PFAS wurde bevorzugt mit Anionentauschern (AIX) untersucht. Anionentauscher tragen positiv geladene funktionelle Gruppen, die mit Anionen in Wechselwirkung treten:



Die Entfernungsrates von Ionentauschern hängt u. a. von folgenden Faktoren ab:

- Konzentration der zu entfernenden Schadstoffe im Rohwasser
- Konzentration konkurrierender Ionen
- Verfahrensdesign (z. B. Durchflussrate, Harzkügelchengrösse)
- Eigenschaften der Ionentauscher (Harze; beispielsweise Stabilität, Sorptionskapazität, Selektivität und Sorptionskinetik)

Selektivität: Je nach Art der Ionen erfolgt eine stärkere oder schwächere Bindung an die funktionelle Gruppe. Schwächer gebundene Ionen werden durch stärker bindende ausgetauscht, das heisst, dass diese eine höhere Selektivität aufweisen. Die Bindung an den Ionentauscher ist umso stärker,

- je höher die Ladung des Ions ist,
- je kleiner das Ion im hydratisierten Zustand ist,
- je stärker polarisierbar das Ion ist,
- je mehr spezifische Wechselwirkungen das Ion mit den Polyionen der Matrix eingeht bzw.
- je geringer die Komplexbildung des Ions zu den Komponenten der Lösung ist.

Dementsprechend gelten folgende Selektivitätsreihen für

- stark basische Austauscher: $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{OH}^-$
- schwach basische Austauscher: $\text{OH}^- \gg \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$

Daher stören insbesondere hohe Sulfatgehalte die Bindung der PFAS. Die Bindung eines Ions an die funktionelle Gruppe des Ionenaustauschers hängt zudem auch von der Konzentration der anderen Ionenarten mit gleichen Ladungsvorzeichen ab. So können schwächer bindende Ionenspezies in höheren Konzentrationen stärker bindende Ionen verdrängen (Massenwirkungsgesetz).

Grundwasser enthält in der Regel neben Kationen auch Anionen wie Sulfat-, Chlorid- oder Hydrogencarbonat und teilweise auch Humin- und Fulvinsäuren im höheren mg/L-Bereich, welche mit den Perfluoralkansäureanionen, die nur im µg/L-Bereich vorliegen, um die Austauschplätze konkurrieren (Edel et al., 2018).

Bindung: Stoffbilanzen (es wird eine geringere Menge an Gegenionen desorbiert, als PFAS sorbiert werden) haben gezeigt, dass neben der elektrostatischen Bindung der PFAS an die funktionelle Gruppe des Ionenaustauschers der unpolare Alkanrest der Stoffe zusätzlich über Van-der-Waals-Kräfte an dessen Polymergerüst bindet. Längerkettige Perfluoralkansäuren binden daher stärker an Anionenaustauscher als kurzkettige. Diese hydrophobe Bindung ist auch nötig, um eine ausreichende Entfernung der PFAS zu erzielen. Versuche mit nicht-hydrophoben Harzen (A600E) zeigten im Vergleich zu hydrophoben Harzen eine deutlich verminderte Sorptionskapazität (Zaggia et al., 2016).

In den intrapartikulären Poren des Harzes können sich makroskopische PFAS-Aggregate bilden, was darauf hinweist, dass vermutlich weitere Mechanismen bei der Entfernung von PFAS durch Ionentauscher eine Rolle spielen (Zaggia et al., 2016).

Vorläuferverbindungen ohne Ladung können sich nur über Van-Der-Waals-Kräfte an das Polymergerüst anlagern. Offen ist noch, wie sich zwitterionische PFAS verhalten. Kationische PFAS werden durch Anionentauscher wahrscheinlich nicht entfernt.

PFAS-Eliminierung: Im Vergleich zur granulierten Aktivkohle (GAC) haben Ionentauscher eine höhere Adsorptionskapazität für einige PFAS und die Reaktionskinetik für Ionentauscher ist signifikant schneller als bei GAC. Die Kombination dieser Eigenschaften bedeutet, dass ein äquivalentes Ionentauscher-Behandlungssystem kleiner ist als bei GAC. Verglichen mit einer herkömmlichen Kontaktzeit von fünf Minuten konnten durch das Harz achtmal so viele Bettvolumina (BV) PFOS-belastetes Grundwasser (bzw. sechsmal so viele BV für PFOA) gereinigt werden als mit GAC. Auf Masse-zu-Masse-Basis wurde bis zum Durchbruchpunkt durch das Harz viermal so viel PFAS pro Gramm Sorptionsmaterial entfernt, wie durch GAC (Woodard et al., 2017).

Untersuchungen zur Wirksamkeit der Eliminierung von PFAS an Anionentauscharzen ergaben >99 % Entfernung von PFOA und PFOS nach 25 h Kontaktzeit mit dem Harz A-714. Ein anderer Ionentauscher (A-244) ergab in der gleichen Zeit nur 33 % Entfernung. Beide Harze banden PFOS besser als PFOA (Lampert et al., 2007). Das Harz Amberlite® IRA-400 hat für PFOS und PFOA eine höhere Bindekapazität als granuläre Aktivkohle (Yu et al., 2009).

Polyacrylharze zeigten für PFOS und PFBS in Batch-Tests eine schnellere Bindekinetik und höhere Bindekapazitäten als Polystyrolharze. PFBS wurde zudem mit einer schnelleren Kinetik und höheren Kapazitäten als PFOS entfernt (Deng et al., 2010). Dies steht jedoch im Widerspruch zu den Ergebnissen von Carter et al. (2010), bei denen PFOS, vermutlich aufgrund stärkerer hydrophober Wechselwirkungen zwischen dem Harzpolymer-Rückgrat und der längeren Kohlenstoffkette, wirksamer entfernt wurde als PFBS.

In einer systematischen Untersuchung von vier verschiedenen Harzen ergab für alle Harze eine höhere Affinität für längererkettige PFAS und bei gleichlangen Ketten für Perfluorsulfonate. Im Verlauf der Reinigung können kürzererkettige durch besser bindende längererkettige PFAS wieder vom Ionenaustauscher verdrängt werden. Daneben kam es am Versuchsende zu einer Erhöhung der Entfernung langkettiger PFAS, was auf Agglomeration oder Mizellenentwicklung hindeutet. Lineare Moleküle wurden besser entfernt als verzweigte (McCleaf et al., 2017). Manche Ionentauscher können kürzererkettige PFAS nicht entfernen (Appleman et al. 2014). Nichtionische Harzadsorbentien sind deutlich weniger wirksam als ionische (Senevirathna et al., 2010).

Ähnlich wie bei GAC variieren letztlich die Austauschkapazitäten und die entsprechenden Durchbruchzeiten in Abhängigkeit von PFAS-Funktionsgruppen und -Kettenlängen.

Ionenaustauschverfahren sind vor allem zur Behandlung verdünnter Lösungen geeignet. Die Konzentration der zu entfernenden Ionen sollte 300 mg/L nicht überschreiten. Mehrstufige Ionenaustauschanlagen erreichen je nach Grundwasserqualität Reinigungsleistungen von 20 – 100 µg/L im Ablauf. Diese Werte sind im Hinblick auf die zu erreichenden Zielwerte für PFAS-Verbindungen zu hoch. Daher ist eine Nachbehandlung der gereinigten Wässer mit einer Aktivkohleadsorptionsstufe erforderlich. Im Vergleich zur Aktivkohleadsorption benötigen Ionenaustauscher eine kürzere Kontaktzeit.

Regenerierung der Ionentauscher: Die elektrostatische Bindung eines Ions an die funktionelle Gruppe ist reversibel, so dass ein gebundenes Ion durch ein im Wasser gelöstes Ion in sehr hohen Konzentrationen gemäss Massenwirkungsgesetz verdrängt, beziehungsweise ausgetauscht werden kann. Standardmässig werden hierfür Säuren, Basen oder Salze verwendet. Wegen der hydrostatischen Bindung der PFAS an das Polymerrückgrat ist diese Art der Regenerierung des Ionentauschers allerdings nicht möglich. Bei PFAS konnte lediglich durch den Einsatz von kombinierten Regenerierungsmitteln, wie NaCl- oder HCl-Lösungen, welche organische Lösemittel (bevor-

zugt Methanol oder Ethanol) in einer Konzentration von 45 % enthielten, eine weitgehende Regeneration der Ionentauscher erreicht werden, wobei sich die schwach basischen Anionenaustauscher leichter regenerieren liessen als die stark basischen (Janda et al., 2017).

Wegen des Einsatzes hoher Konzentrationen an organischen Lösemitteln sind dafür spezielle Anlagen erforderlich. Der regenerierte Ionenaustauscher steht dann zur erneuten Beladung bereit. Wegen der eingeschränkten Wirtschaftlichkeit der Regenerierung mit organischen Lösemitteln werden die PFAS-beladenen Ionenaustauscher aus Kostengründen häufig entsorgt oder off-site im Hochtemperaturbereich verbrannt.

Regenerat: Das anfallende Regenerat enthält neben den Bestandteilen der Regenerierungslösung (in der Regel hohe Salz- und Methanolkonzentrationen) die eliminierten PFAS in erhöhter Konzentration und muss weiter aufbereitet oder entsorgt werden.

Betrieb: Der Zulauf sollte frei von suspendierten Feststoffen, Lösemitteln und Oxidationsmitteln sein. Starke mechanische Belastungen und Druckstösse des Harzbettes von 1.5 bar sind ebenso zu vermeiden wie starke Schwankungen der Salzfracht und des pH-Werts. Frost führt zu einer irreversiblen Schädigung des Ionenaustauscharzes (Edel et al., 2018). Im Laufe des Betriebs nimmt die Aufnahmekapazität des Ionenaustauscharzes ab, so dass es schliesslich nicht weiterverwendet werden kann.

Bei bestimmten Einweg-Ionentauschern wurden höhere Austauschkapazitäten für PFAS mit kürzerer Kettenlänge identifiziert. Das legt die Verwendung von mehreren Verfahrensstufen, die sowohl aus einmalig verwendbaren als auch regenerierbaren Ionentauschern bestehen, nahe. Dies optimiert die Gesamtleistung und reduziert die Betriebskosten für eine Mischung aus kürzeren und längeren PFAS.

Fazit: Manche Ionentauscher weisen eine gute Eignung für die Entfernung von PFAS auf. Einige davon sind insbesondere für die Entfernung kurzkettiger PFAS geeignet, was bei den meisten anderen Verfahren nicht der Fall ist. Das Verfahren hat jedoch noch einige Herausforderungen. So sind Ionentauscher empfindlich auf geochemische Einflüsse. Hohe Konzentrationen an gelösten Kationen erschweren die Eliminierung der PFAS. Redox-sensitive Stoffe wie gelöstes Eisen und Mangan können in Vorstufen entfernt werden, schwieriger ist es beim Vorliegen hoher Sulfatkonzentrationen. Derzeit gibt es kein effektives Verfahren, diese Ionen selektiv aus dem Wasser zu entfernen.

Dies bedeutet schlussendlich, dass im Rahmen von Voruntersuchungen verschiedene Ionentauscher mit dem zu behandelnden Standortwasser getestet werden müssen. Aus weiteren Vorstufen ist die Entfernung von partikulären Stoffen erforderlich.

12.1.3 Sorption an Polymere oder andere Stoffe

Verfahren: Neben der Bindung der PFAS an Aktivkohle und an Ionentauscher wurden eine Reihe weiterer Sorptionsmaterialien auf ihre Fähigkeit, PFAS zu adsorbieren, getestet. Diese umfassen Kohle, Asche und Kohlenstoffnanoröhren (Cheng et al, 2011), Aktivkohlefasern (Zhi, 2017), Hydroalcit (Rattanaoudom et al., 2012), Ambersorb (Zhi u. Liu, 2015), beschichtete Polymere (Yu et al., 2008), modifizierte Baumwolle und Reishülsen (Deng et al., 2012), poröse aromatische Feststoffe (Luo et al., 2016) und vernetzte Cyclodextrine (Xiao et al., 2017). Einige der Sorbentien wurden in den Boden eingemischt, mit dem Ziel, dort PFAS zu immobilisieren (Kapitel 11.2.1). Nachfolgend werden nur solche Sorbentien diskutiert, die zum Einsatz der Wasserreinigung vorgesehen sind. Manche davon sind sowohl für den Einsatz im Boden/Untergrund als auch zur Wasserreinigung geeignet.

Hydrotalcit: ein geschichtetes Doppelhydroxid mit der Summenformel $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4(H_2O)$, erwies sich als gut geeignetes Sorbens bei hohen PFOS/PFOA-Konzentrationen (> 97 % Eliminierung). Das Sorptionsgleichgewicht wird innerhalb einer Stunde und damit recht schnell erreicht (Rattanaoudom et al., 2012). Wahrscheinlich sorbiert Hydrotalcit die anionischen PFAS in seiner Zwischenschicht durch Ionenaustauschprozesse.

Quaternisierte Baumwolle: Bei der Herstellung einer quaternisierten¹⁵ Baumwolle werden lange Polymere mit einer hohen Dichte an quartären Ammoniumkationen erzeugt. Diese quaternisierte Baumwolle zeigte eine rasche Sorption und hohe Sorptionskapazität für PFOS und PFOA. Das Sorptionsgleichgewicht von PFOA und PFOS auf quaternisierter Baumwolle wurde nach 4 h bzw. 12 h erreicht. Die erhaltenen maximalen Sorptionskapazitäten von PFOS und PFOA auf quaternisierter Baumwolle bei pH 5.0 betragen 1'650 mg/g PFOS und 1'360 mg/g PFOA. Der pH-Wert der Lösung hatte im Bereich von pH 3 bis pH 10 einen geringen Effekt auf die Sorption (Deng et al., 2012).

Ambersorb: Ambersorb-Adsorptionsmittel sind eine Gruppe patentierter, synthetischer kohlenstoffhaltiger Adsorptionsmittel, die von der Firma Rohm and Haas in den 1970er Jahren für die Behandlung von kontaminiertem Wasser entwickelt wurden. Bei der Sorption an Kohlenstoff-basierten Oberflächen spielt die Oberflächenchemie im Vergleich zu den physikalischen Eigenschaften der Sorbentien die entscheidende Rolle. Die Adsorptionsaffinität korreliert positiv mit der Basizität der Oberfläche, was darauf hindeutet, dass die Anionenaustauschkapazität für die Sorption von PFOS und PFOA kritisch ist. Die Hydrophobizität hatte, anders als bei Ionentauschern, eine geringe Auswirkung auf das Ausmass der Adsorption. Das synthetische Polymer Ambersorb war effektiver als Aktivkohle (Zhi, 2017; Zhi u. Liu, 2015).

PAF-45: Das aromatische Polymer PAF-45 (PAF = Porous Aromatic Framework) mit einer Partikelgrösse von 200-500 nm zeigte eine schnelle Sorption von PFOS, das Sorptionsgleichgewicht wurde nach 30 Minuten erreicht und die Adsorptionskapazität betrug 5'847 mg/g bei pH 3. Die PFOS-Sorptionsmenge nahm mit steigender Kationenkonzentration (Na^+ , Mg^{2+} oder Fe^{3+}) signifikant zu, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass die Kationen die Wechselwirkungen zwischen den negativ geladenen PFOS-Molekülen und der positiv geladenen PAF-45-Oberfläche verstärkten. Die Kationen bildeten dabei Komplexe mit PFOS-Anionen in der Lösung. Vermutlich beruhte der Hauptmechanismus der Sorption aber auf hydrophoben Wechselwirkungen mit der sehr hydrophoben Oberfläche von PAF-45. Bei diesem Material hat der pH-Wert einen signifikanten Einfluss auf die Menge an adsorbiertem PFOS. Auch die Zusammensetzung des Wassers beeinflusste die Menge an adsorbiertem PFOS und die Kinetik der Adsorption (Luo et al., 2016).

β -Cyclodextrin: Für ein poröses, pulverförmiges Polymer auf β -Cyclodextrin-Basis konnte gezeigt werden, dass es eine höhere Affinität, aber ähnliche Kapazität und Kinetik zu PFOS aufweist als granuliert Aktivkohle. Das Polymer konnte PFOA-Konzentrationen von 1 μ g/L auf < 10 ng/L reduzieren. Das Sorptionsgleichgewicht wird nach ca. 13 h erreicht, die Sorptionskapazität liegt bei 34 mg/g. Die Sorption wird durch Huminsäuren nicht beeinflusst. Es ist mit Methanol regenerierbar und wiederverwendbar (Xiao et al., 2017).

¹⁵ Quaternisierung beschreibt in der Chemie die Überführung geeigneter Atome (hier: Stickstoff) in einen quartären Substitutionsgrad mit vier organischen Resten. Die Quaternisierung ist damit eine Untergruppe der Alkylierungen. Hier erhält das Zentralatom vier gleiche oder verschiedene organische Substituenten und eine positive Ladung, es bildet sich also ein Kation aus. Da als Alkylierungsmittel häufig Halogenalkane benutzt werden, ist das Gegenion (Anion) meist ein Halogenid, z. B. Chlorid, Bromid oder Iodid.

Osorb: kann sowohl zur Boden/Untergrund- als auch zur Grundwassersanierung eingesetzt werden. Es soll sowohl Adsorption als auch Absorption der PFAS unterstützen. Osorb hat eine silikatische Polymerstruktur, die aus vernetzten Alkoxysilikanen besteht. Nach Bindung organischer Moleküle dehnt sich die Osorb-Struktur auf das Drei- bis Fünffache ihres anfänglichen Volumens aus, was bewirkt, dass die organischen Verbindungen in die primär mikroporöse Matrix absorbiert (statt adsorbiert) werden. Osorb dehnt sich nicht in Wasser aus. Aktuell ist Osorb entweder als reines Material erhältlich oder auf Siliciumoxid aufgetragen (→ Purasorb), was vermutlich für Sanierungsverfahren besser geeignet ist. Erste Untersuchungen zeigen, dass Osorb zur Entfernung von PFOS und PFOA ähnlich wirksam und bei der Entfernung von PFBA wirksamer ist als Aktivkohle. Es zeigt wenig Konkurrenz mit natürlicher organischer Substanz oder Einfluss durch pH. Osorb kann unter Verwendung von Methanol zu > 95 % regeneriert werden (Edmiston, 2017).

Fazit: Die Untersuchungen der alternativen Sorptionsmittel beschränken sich fast ausschliesslich auf Laborversuche mit PFOS und PFOA. Einige der Sorbentien scheinen recht gute Eigenschaften aufzuweisen, so dass weitere Untersuchungen wünschenswert sind. Wie bei den meisten Verfahren fehlen weitgehend Untersuchungen zur Entfernung kurzkettiger PFAS, verschiedener Vorläuferverbindungen und zur Wirksamkeit bei realen kontaminierten Grundwässern. Auch die Umweltverträglichkeit der Produkte muss dabei mitgeprüft werden. So ist beispielsweise β -Cyclodextrin selbst eine organische Fluorverbindung und dessen Entsorgung könnte problematisch sein. Der Entwicklungsstand der alternativen Sorbentien ist noch so gering, dass derzeit nicht beurteilt werden kann, ob das eine oder andere Produkt Marktreife erlangen wird.

12.1.4 PerfluorAd®

Verfahren: Das durch das Fraunhofer-Institut UMSICHT (Oberhausen) und die Cornelsen Umwelttechnologie GmbH (Essen) für die Entfernung von PFAS entwickelte PerfluorAd®-Verfahren ist ein Fällungsverfahren. Dem zu behandelnden Grundwasser wird in einem Rührkessel kontinuierlich das biologisch abbaubare Reagenz PerfluorAd, ein flüssiges kationisches Polymer zudosiert (Abb. 20).

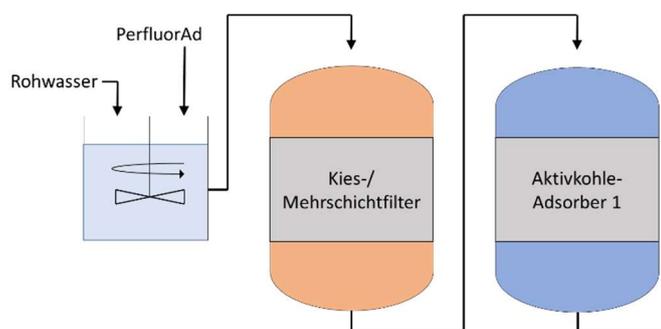


Abb. 20: PerfluorAd®-Verfahrensschema (Cornelsen, 2015).

Bisherige Erfahrungen haben gezeigt, dass eine Polymer-Dosierung von 5-50 g/m³ ausreichend ist (Cornelsen, 2015). Die Zugabe als Flüssigprodukt in den fließenden Wasserstrom erlaubt eine hohe Kontakthäufigkeit zwischen dem Reagenz und dem Schadstoff und dadurch eine rasche Reaktion. PerfluorAd geht mit den PFAS eine schwache ionische Bindung ein. Dadurch entsteht ein Makromolekül, dessen Löslichkeit geringer ist als die des Ausgangsproduktes und das Addukt flokkt innerhalb von ca. 10–30 Minuten aus. Bei Bedarf wird zusätzlich Pulveraktivkohle zugesetzt.

Je nach Qualität des zu behandelnden Grundwassers kann es erforderlich werden, weitere Flockungshilfsmittel zuzugeben. Diese dienen der verbesserten Flockenbildung und bestehen aus linearen, wasserlöslichen Polymeren.

Nach der Flockung erfolgt die Abtrennung der festen Phase durch Sedimentation und/oder Filtration über einen Sandfilter. Der Austrag aus dem Sandfilter erfolgt über Rückspülung. Der Trockensubstanzgehalt des entstandenen Dünnschlammes (ca. 3-4 %) lässt sich mit Hilfe einer Kammerfilterpresse auf ca. 30-40 % Feststoffgehalt im Filterkuchen entwässern. Das anfallende Wasser wird in den Prozess zurückgeführt. Die PFAS-haltigen Rückstände aus der Flockung müssen in einer geeigneten Hochtemperaturverbrennung entsorgt werden.

Das Verfahren ist vor allem für höhere PFAS-Konzentrationen geeignet, bei geringeren Konzentrationen (im µg/L-Bereich) ist es weniger geeignet. Ferner werden kurzkettige PFAS weniger effektiv gefällt (beispielsweise PFBA: 6-30 %). Allerdings können sehr hohe Konzentrationen des Polymers (2 kg/m³) die Fällung deutlich verbessern (auf ca. 77 %). Um die in der Regel sehr niedrigen PFAS-Konzentrationen im Ablauf einzuhalten, wird in der Regel der PerfluorAd-Fällung ein ein- oder zweistufiger Aktivkohleabsorber nachgeschaltet.

Untersuchungen im Rahmen eines Forschungsvorhabens mit einem sehr komplexen Grundwasser (hohe DOC- und Fe-Gehalte (ca. 20 mg/L DOC, 3 mg/L Fe), Nachweis von Vorläuferverbindungen über AOF-Analysen) zeigten, dass insbesondere länger-kettige Sulfonsäuren (beispielsweise PFHxS, PFHpS und PFOS) mit PerfluorAd weitgehend entfernt werden, während die Konzentrationen der kurzkettigen Sulfonsäuren (beispielsweise PFBS) sowie der Carbonsäuren (beispielsweise PFBA) nahezu unverändert blieben. Auch hinsichtlich des Summenparameters AOF war nur eine geringe Elimination festzustellen. Nach ca. 6 Monaten Betriebszeit des Pilotversuches zeigte die PerfluorAd-Stufe nahezu keine Wirksamkeit mehr, was auf die niedrigen Temperaturen (Winter) und die sich dadurch bedingte Verringerung der Dosiermenge des Polymers aufgrund erhöhender Viskosität zurückgeführt wurde.

Für das Gesamtsystem PerfluorAd/Aktivkohle ergaben sich (je nach verwendeter Aktivkohle) Betriebskosten in Höhe von < 0.1 – 0.7 CHF/m³ behandeltes Wasser¹⁶ wovon ca. 0.05 CHF/m³ auf den Bedarf an PerfluorAd entfallen.

Fazit: Das PerfluorAd-Verfahren kann als weitgehend ausgereift bezeichnet werden. Hauptziel des Einsatzes von PerfluorAd ist die Einsparung von Kosten gegenüber einer reinen Sorption auf Aktivkohle. Dabei gilt, dass bei geringen PFAS-Ausgangskonzentrationen, die bei einem Einsatz von PerfluorAd zu erwartenden Betriebskostenvorteile eher geringer und bei hohen PFAS-Konzentrationen höher ausfallen können.

12.2 Membranfiltration

Verfahren: Die Membranfiltration ist ein druckgetriebenes Verfahren, das gelöste Moleküle einer bestimmten Grösse (Trenngrenze) auf der einen Seite der Membran zurückhält und dort aufkonzentriert (Retentat oder Konzentrat). Wasser und kleinere Moleküle können die Membran passieren (Abb. 21). Bei der Passage von geladenen Molekülen spielt nicht nur die Trenngrösse der Membranen eine Rolle, sondern auch die elektrostatische Abstossung der abzutrennenden Stoffe von der Oberfläche der Membranen. Auf der anderen Seite der Membran sammelt sich daher das dekontaminierte Wasser (Permeat).

¹⁶ Vermutlich ohne Energiekosten.

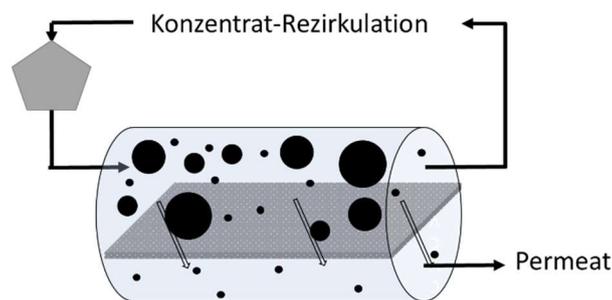


Abb. 21: Prinzip der Membranfiltration

Die Membranfiltration basiert auf einer Vielzahl von Trenntechnologien, die auf der Nenngrösse der Membranporen basieren. Zu den für die Reinigung von PFAS-haltigem Wasser geeigneten Membranarten gehören Umkehrosmose (RO) und Nanofiltration (NF) (Rahman et al. 2014a). Damit wird auch das kurzkettenige PFBA mit einem Molekulargewicht von 214.04 g/mol entfernt. Obwohl Studien im Labormassstab zeigen, dass die Trenngrösse wahrscheinlich der wichtigste Faktor für die Entfernung von PFAS ist, können andere Faktoren, wie die Ionenladung oder die Ausbildung von Deckschichten, ebenfalls die Leistung beeinflussen.

Tab. 7: Kenngrössen Nanofiltration und Umkehrosmose (Edel et al., 2018).

Parameter	Nanofiltration	Umkehrosmose
Betriebsdruck	2 – 40 bar	5 – 70 bar
Trenngrenze (gelöste Stoffe)	≥ 200 – 300 g/mol	< 200 g/mol

Vor allem die Ausbildung von Deckschichten auf den Membranen kann die Leistungsfähigkeit der Trennverfahren beeinflussen. Ursachen für Deckschichten sind Biofouling (bei hohen Gehalten an organischen Wasserinhaltsstoffen), kolloidales Fouling oder Scaling. Beim Biofouling wächst ein Biofilm auf der Membranoberfläche, beim kolloidalen Fouling lagern sich dort kolloidal gelöste Stoffe ab. Anorganische Ausfällungen auf der Membran aufgrund von Löslichkeitsüberschreitungen bezeichnet man als Scaling. Deckschichten vermindern den Permeatfluss. Die Entstehung von Deckschichten kann vermindert werden durch (i) Vorbehandlung des Rohwassers, (ii) Erhöhung der Überströmungsgeschwindigkeit, (iii) Membran- und Moduleigenschaften und (iv) Reinigung der Membranen.

Beim Einsatz von Membranverfahren wird eine hohe Ausbeute angestrebt, damit das Konzentrat möglichst klein wird. Um die Bildung von Deckschichten auf der Membranoberfläche durch Scaling zu verhindern, ist allerdings eine hohe Überströmgeschwindigkeit erforderlich, die mit einer Verringerung der Membranpenetration einhergeht. Deshalb liegen die Ausbeuten der Umkehrosmose und Nanofiltration nur im Bereich von 75-85 %. Das bedeutet, dass 15- 25 % des behandelten Rohwassers als Retentat anfallen, welches aufbereitet oder entsorgt werden muss (Edel et al., 2018).

Mitunter sind Membranfiltrationsverfahren nicht in der Lage, die Aufbereitungsziele zu erreichen. Das behandelte Grundwasser muss dann mittels einer Aktivkohleadsorption nachbereitet werden (Rahman et al., 2014a).

Wie bei allen Aufbereitungsverfahren sind auch Tests im Labormassstab und im Pilotmassstab erforderlich, um die Anwendbarkeit des Verfahrens zu überprüfen und um detaillierte Auslegungskriterien und die Kostenwirksamkeit zu ermitteln.

Erste vergleichende Versuche ergaben für die Umkehrosmose einen Reinigungsgrad von 99 % (4.5 µg/L PFAS im Permeat) während die Nanofiltration nur zu einem Reinigungsgrad von 87-95 % (84 µg/L PFAS im Retentat) führte (LfU Bayern, 2014).

Fazit: Generell scheint die Umkehrosmose besser geeignet zu sein als die Nanofiltration. Zur Behandlung des Retentats werden Verfahren wie Aktivkohleadsorption und Ionenaustausch genannt (LfU Bayern, 2014). Es stellt sich dann aber die Frage, welchen wirtschaftlichen Vorteil die Membranfiltration gegenüber einer reinen Sorption auf Aktivkohle bringt.

12.3 Ozofraktionierung

Verfahren: Das Verfahren kombiniert die Eigenschaft der PFAS, sich an Gas-Wasser-Grenzflächen anzureichern (Abb. 22) mit der Eigenschaft von Ozon, besonders kleine Gasblasen zu bilden und zu einer chemischen Transformation der Vorläuferverbindungen zu Perfluoralkansäuren zu führen.

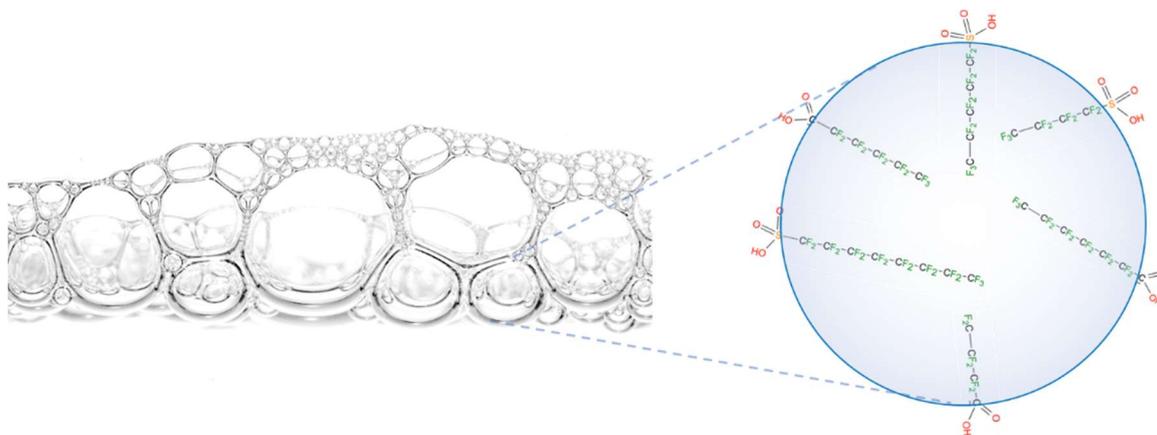


Abb. 22: Konzept der Schaumfraktionierung

Ozon-Blasen sind nicht nur klein, sondern bleiben auch stabil in dem zu behandelnden Grundwasser sowie an der Oberfläche innerhalb des Behandlungsreaktors. Ozon ist besser löslich im Wasser als Sauerstoff, zerfällt dort aber rasch. Es kann in der Wasserphase die Schadstoffe direkt oxidieren, was aber langsam und schadstoffspezifisch erfolgt. Effektiv ist der autokatalytische Zerfall unter Bildung von Hydroxylradikalen (OH^\bullet), welche eine sehr schnelle und nicht-selektive Oxidation der Vorläuferverbindungen bewirken. Die Transformation der Vorläufer zu Perfluoralkansäuren verbessert den Austrag, da die Perfluoralkansäuren einen höheren tensidischen Charakter haben und sich daher besser an der Gas-Wasser-Grenzfläche anreichern.

Das Massenverhältnis von Ozon zu Wasser sollte 13 % (v/v) nicht überschreiten, da sich sonst die Ozon-Blasen zu grösseren Blasen verbinden und der Prozess weniger effektiv wird (Dickson, 2014).

Verfahrenstechnisch wird die Ozofraktionierung auch als "Ozofractionative Catalysed Reagent Addition" Prozess (OCRA) bezeichnet. Da nur die Vorläuferverbindungen zu Perfluoralkansäuren oxidiert werden, verbleiben diese im System, werden aber in den Gasblasen aufkonzentriert und ausgelesen. Ozon kann auch den Abbau von organischen Begleitschadstoffen fördern. Wegen der geringen Grösse der Gasblasen (Durchmesser < 200 µm) hat die Gesamtmasse der Ozonblasen eine grosse Gas-Wasser-Grenzfläche. An der Oberfläche der Wasserphase werden die PFAS daher in einem kleinen, abtrennbaren Volumen konzentriert.

Im technischen Massstab besteht die Ozofraktionierung aus mehreren hintereinander geschalteten kontinuierlich durchflossenen Reaktoren, in die Ozon-Blasen eingeleitet werden. Die PFAS konzentrieren sich als hochbelasteter Schaum an der Flüssigkeitsoberfläche in jedem Reaktor. Dort werden sie abgezogen (Vakuumentextraktion), weiter aufkonzentriert und können einer weiteren destruktiven Behandlung (wie beispielsweise Sonolyse: Kapitel 12.4 oder Thermik) zugeführt werden.

Die Gasphase wird über einen Aktivkohlefilter in die Atmosphäre abgegeben, mit dem die Reste der noch nicht entfernten PFAS zurückgehalten werden können, um die erforderlichen Ableitwerte zu erreichen (Abb. 23). Beim Vorkommen von Störstoffen kann der Prozess bei Bedarf um weitere Verfahrensstufen erweitert werden.

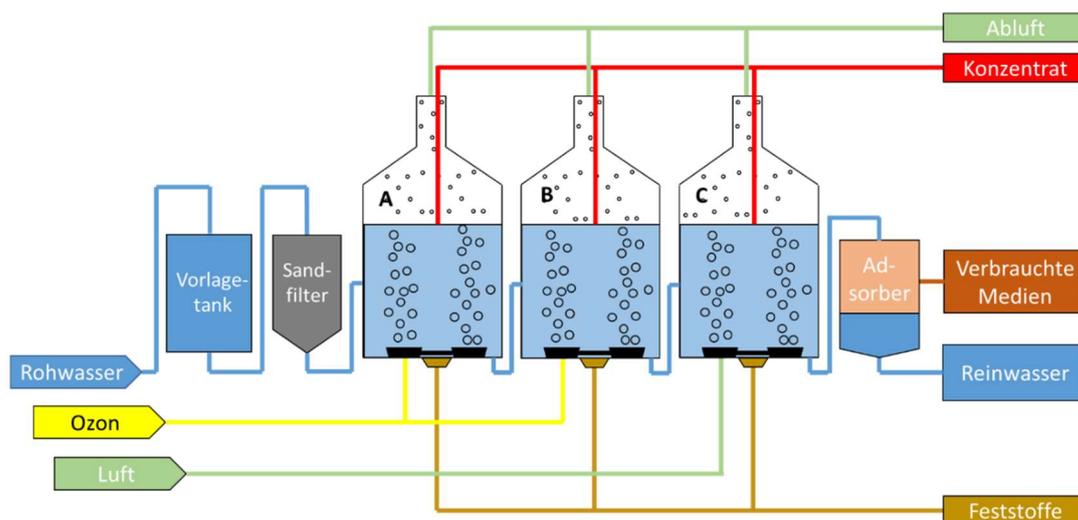


Abb. 23: Ozofraktionierungs-Verfahrenskonzept (Evocra, 2016, verändert). A-C: Ozofraktionator-Stufen.

Das Verfahren ist nicht nur zur Behandlung von Grundwasser, sondern auch für Schlämme bis zu 20 % Feststoffanteil geeignet. Die Fraktionierungsreaktoren trennen dabei die Flüssig- von der Festphase. Kleinstpartikel gelangen in das Schaumkonzentrat und werden mit diesem entfernt. Grobkorn sedimentiert an der Basis der Reaktoren und wird dort abgezogen.

Das Ozofraktionierungs-Verfahren wurde in Australien bereits im technischen Massstab erprobt (Evocra, 2017). Für langkettige PFAS wie PFOS und PFOA wurde ein Reinigungsgrad von 99.9 % erzielt (siehe Abb. 24). Insgesamt wurden > 97 % PFAS bei schwankenden Rohwasserkonzentrationen zwischen 100 und 5'400 µg/L (PFAS_{ges}) entfernt (28 Verbindungen nach TOP-Oxidation; Ross, 2017).

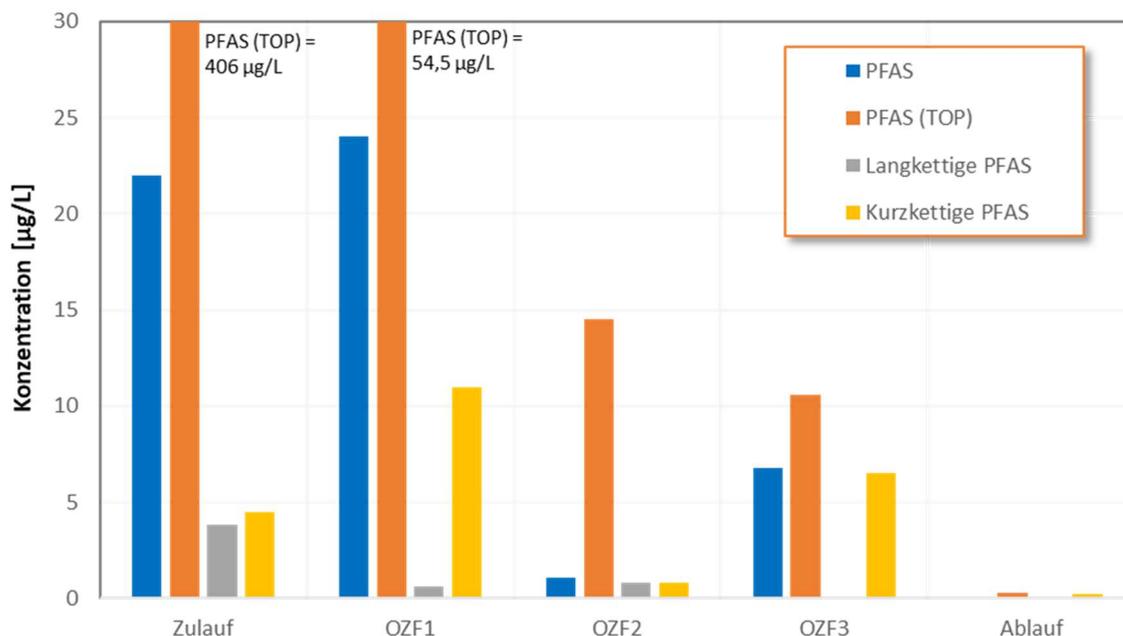


Abb. 24: Ozofraktionierung: Ergebnisse im technischen Massstab

Bei der Anwendung des Verfahrens auf Wässer mit hoher organischer Fracht und hohen Gehalten an Vorläuferverbindungen wurde bei $\leq C_6$ -PFCA ein deutlich geringerer Reinigungsgrad (ca. 66 %) festgestellt. Es wurde angenommen, dass dies auf die PFCA-Bildung aus den Vorläufern während der Ozonbehandlung zurückzuführen ist.

Der Abbau einer organischen Begleitkontamination beeinflusst, anders als bei vielen anderen Verfahren, den PFAS-Reinigungsgrad nicht wesentlich. Nachteilig ist, dass als Abfall ein PFAS-Schaum-Konzentrat entsteht, welches separat entsorgt werden muss. Das Volumen des Konzentrates liegt bei 0.5-2 % des Zustromvolumens. Mit dem Ozofraktionierungs-Prozess allein sind die geforderten Konzentrationen im Auslauf nicht zu erreichen, eine ergänzende Verfahrensstufe ist daher erforderlich. Das Verfahren benötigt einen höheren Aufwand im Betrieb als einfachere Verfahren wie beispielsweise die alleinige Sorption an Aktivkohle, was aber meist über eine Fernsteuerung bewerkstelligt werden kann (Dickson, 2013; Dickson, 2014).

Fazit: Das Verfahren scheint entsprechend den vorliegenden Daten marktreif zu sein. Wie bei den meisten neueren Verfahren fehlen jedoch anbieterunabhängige Studien zur Überprüfung der Wirksamkeit. Es ist auch ein relativ komplexes Verfahren, was vermuten lässt, dass die Betriebskosten deutlich höher sein dürften als bei alternativen marktreifen Verfahren. Das Konkurrenzverfahren zur Ozofraktionierung dürfte die Fällung mit PerfluorAd sein. Beide Verfahren haben vermutlich am ehesten bei sehr hohen PFAS-Konzentrationen ihre wirtschaftlichen Vorteile.

12.4 Ultraschall-Behandlung (Sonolyse)

Verfahren: Die Ultraschall-Behandlung ist ein im technischen Massstab etabliertes Verfahren und wird für viele Anwendungen, u. a. Aufschluss von Bioschlamm zur Erhöhung der Biogasproduktion, eingesetzt (Cheng et al., 2012). Der Schall wird nach der Erzeugung über einen Wandler auf die Wasserphase übertragen. Über die Art des Wandlers lassen sich Faktoren wie Energieintensität und Frequenz beeinflussen. Die Anzahl der Wandler, die in einem Behälter benötigt wird, hängt

von der Reaktionskinetik, der zu behandelnden Strömungsrate und dem für eine gleichförmige Kavitation (Kavitation ist die Bildung und Auflösung von dampfgefüllten Hohlräumen in Flüssigkeiten) zu erreichenden Schallfeld ab.

Die Sonolyse verwendet Schallwellen im Allgemeinen mit Frequenzen zwischen 20 und 1'100 Kilohertz (kHz). Wenn sich Schallwellen durch das Wasser bewegen, gibt es oszillierende Zyklen von Verdünnung und Kompression, was eine Kavitation in Wasser erzeugt. Durch die Schallwellen beginnen bei Umgebungstemperaturen und Drücken bereits vorhandene Blasen zu wachsen und kollabieren schliesslich. Der Kollaps von Kavitationsblasen ist quasi-adiabatisch¹⁷ und heizt die Dampfphase innerhalb des Hohlraums auf Temperaturen von 4'000 bis 5'000 °C auf (Campbell et al., 2009) und ergibt einen Druck in der Grössenordnung von 1'000 bar. Die Temperaturen von der Blasen-Wasser-Grenzfläche wurden auf 800 bis 1'200 °C geschätzt (Gole et al., 2018). Als direkte Konsequenz dieser vorübergehenden, örtlich begrenzten hohen Temperaturen und Drücke werden gelöste Stoffe, die in der Dampfphase oder an der Blasen-Wasser-Grenzfläche verteilt sind, pyrolytisch zersetzt. Der Wasserdampf innerhalb des kollabierenden Hohlraums wird homolytisch gespalten, wobei Hydroxylradikale sowie Sauerstoff- und Wasserstoffatome erzeugt werden. Die Radikale können organische Stoffe im Blasendampf, an der Blasen-Wasser-Grenzfläche und sogar in der wässrigen Lösung abbauen (Abb. 25).

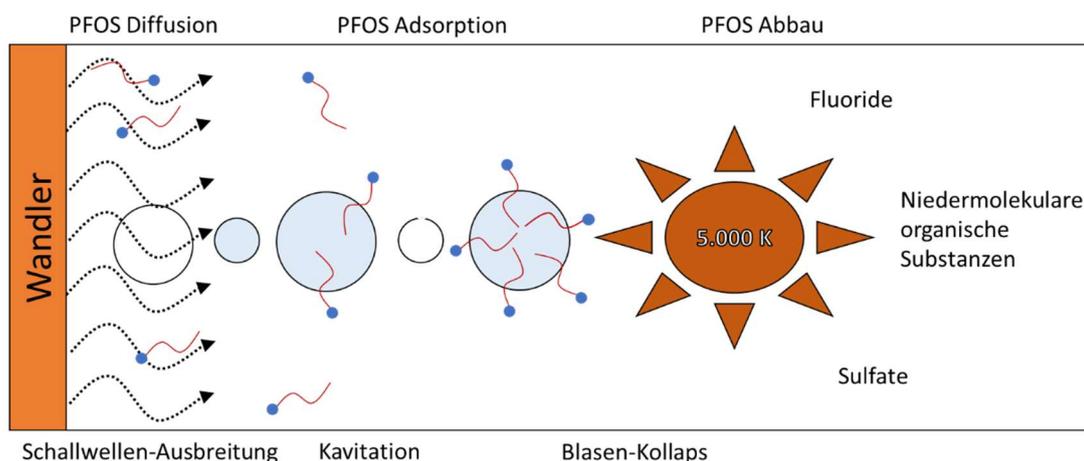


Abb. 25: Prinzip der Sonolyse (Rodriguez-Freire et al., 2015).

PFAS sind sonolytisch recht gut abbaubar, die Anwendung der Sonolyse auf PFAS ist patentiert (Mader et al., 2010). Die wissenschaftlichen Untersuchungen konzentrierten sich auf die Optimierung der Bedingungen (u. a. Schallfeldverteilung, pH-Wert, Druck) und Bestimmung des Einflusses von Störstoffen (Cheng et al., 2010; Fernandez et al., 2016).

PFAS-Abbau: Der Abbau der PFAS erfolgt wahrscheinlich über einen Blasen-Wasser-Grenzflächen-Pyrolyse-Mechanismus. Ein Schlüsselfaktor bei der sonolytischen Behandlung von PFAS ist die Adsorption an der Oberfläche dieser Mikrobäschen, da der dominierende Prozess die thermische Zersetzung an der Blasenoberfläche oder in der Blase ist. Der hydrophobe Teil der PFAS wird (molekülabhängig unterschiedlich stark) vorzugsweise von der Gasphase angezogen, und die hydrophile funktionelle Gruppe (z. B. Carboxylat- oder Sulfonatgruppe) bleibt vorzugsweise in der

¹⁷ Eine adiabatische Zustandsänderung ist ein thermodynamischer Vorgang, bei dem ein System von einem Zustand in einen anderen überführt wird, ohne Wärme mit seiner Umgebung auszutauschen.

flüssigen Phase gelöst. Daher ist die Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche einer Blase ideal für die Agglomeration von PFAS.

Die Sonolyse scheint eine breite Palette von PFAS-Verbindungen, sowohl langkettig als auch kurzkettig, zu zerstören. Der Abbau erfolgt nach einer Kinetik pseudo-erster Ordnung und ist schneller bei perfluorierten als bei polyfluorierten Verbindungen. PFOS ist 2.3-fach schneller abbaubar als die polyfluorierte Verbindung gleicher Kettenlänge 6:2-Fluortelomer-Sulfonat (Fernandez et al., 2016, Rodriguez-Freire et al., 2016). Bei Perfluoralkylsulfonsäuren wurde gezeigt, dass die Abbauraten mit abnehmender Kettenlänge ebenfalls abnehmen. So wurde etwa PFBS 1.9-fach langsamer abgebaut als PFOS. Ein ähnlicher Trend gilt für die Sonolyse der Perfluoralkylcarbonsäuren: PFBA wurde etwa 2.3-fach langsamer abgebaut als PFOA (Fernandez et al., 2016).

PFOS, PFOA, PFBA, PFBS können in 180 Minuten vollständig zu Fluorid abgebaut werden, PFOA etwas schneller als PFOS.

Die Intensität der Kavitationsaktivität hängt von der Anfangskonzentration in der Lösung ab, so dass die Konzentration eines Schadstoffs den Abbau wesentlich bestimmt. Der schnellste Abbau wurde bei 2.6 mM PFOS (1'300 mg/L) festgestellt (Cole et al., 2018). Die Sonolyse kann aber auch effektiv für umweltrelevante Konzentrationen und Matrices verwendet werden (Cheng et al. 2008, Vecitis et al. 2008, Vecitis et al. 2010).

Frequenz: Die Schallfrequenz spielt eine wichtige Rolle für das Ausmass und die Geschwindigkeit des PFAS-Abbaus. Für die Zerstörung von PFAS wurde beobachtet, dass Ultraschall mit höherer Frequenz besser ist. Campbell et al. (2009) fanden für PFHpA und PFHpS den schnellsten Abbau bei einer Frequenz von 358 kHz, ähnlich wie bei PFOS. Der Abbau von PFBA/PFBS erfolgte dagegen bei 610 kHz am besten.

Niedrigere Frequenzen erzeugen grössere Blasen mit höherer Energiebildung und höhere Frequenzen erzeugen kleinere Blasen mit insgesamt grösserer Oberfläche, aber weniger Energiebildung (Drees, 2005). Der Abbau der PFAS erfordert im Vergleich zu anderen Schadstoffen einen höheren Frequenzbereich (> 200 kHz; Fernandez et al., 2016; Rodriguez-Freire et al., 2016). Da der PFAS-Abbau vor allem von der Adsorption an die Blasen-Wasser-Grenzfläche abhängt, ist es offensichtlich, dass eine höherfrequente Sonolyse vorteilhafter ist. Mader et al. (2010) gaben als Frequenz mit der besten Abbaurate 400 kHz an.

Die Abbaurate steigt linear mit steigender Ultraschall-Energiedichte (W/L; Mader et al., 2010).

Organische und anorganische Begleitstoffe: Hohe Konzentrationen organischer Begleitstoffe (typisch für AFFF-belastete Wässer oder Deponieeluate; Vecitis et al., 2010) vermindern die PFAS-Abbauraten aufgrund von Konkurrenzreaktionen um Bindestellen an der Blasen-Wasser-Grenzfläche oder durch Absenken der durchschnittlichen Grenzflächentemperaturen während des Blasen-kollapses. Die Wirkung einzelner organischer Verbindungen hängt von deren Adsorptionskonstante, dem Henry-Koeffizienten und der spezifischen Wärmekapazität ab. Vor allem flüchtige organische Verbindungen tragen zur Verminderung des PFAS-Abbaus bei, die Wirkung von gelöstem natürlichem organischem Material ist dagegen nicht signifikant (Cheng et al., 2010). Mader et al. (2010) fanden daher für Grundwasser die gleichen Abbauraten wie bei in destilliertem Wasser gelösten PFAS.

Die Verminderung der Abbauraten wird vor allem durch Bicarbonat verursacht. Es wird vermutet, dass die beobachteten anorganischen Effekte auf die Aufteilung der Ionen an und Wechselwirkungen mit der Blasen-Wasser-Grenzfläche (Radikalscavenging) zurückzuführen sind (Cheng et al., 2010). Verfahrenstechnisch lässt sich Bicarbonat aus dem Rohwasser leicht entfernen.

Energiebedarf: Der Energiebedarf für die Sonolyse liegt gemäss der durchgeführten Studien im Bereich von 1.3 kWh/m³ bis 3 kWh/m³ (für DOC-Abbau).

Fazit: Die Wirksamkeit der Sonolyse wurde zwar im Labormassstab für PFAS nachgewiesen, jedoch noch nicht im technischen Massstab eingesetzt. Das Scale-up ist noch mit konstruktiven Herausforderungen verbunden (Gole et al., 2018).

Der Vorteil der Sonolyse ist, dass beim Abbau der PFAS keine unerwünschten Nebenstoffe entstehen. Wegen der erforderlichen Behandlungsdauer von mehreren Stunden ist das Verfahren zur kontinuierlichen Behandlung von Grundwasser jedoch ungeeignet. Die meisten Studien wurden zudem mit sehr hohen PFAS-Konzentrationen durchgeführt. Ob mit der Sonolyse so geringe PFAS-Endkonzentrationen erreicht werden können, dass behandeltes Wasser rückversickert, einem Vorfluter zugeführt oder in die Kanalisation eingeleitet werden kann, ist zurzeit noch offen. Da der Abbau einer pseudo-ersten Ordnung-Reaktion folgt, ist es vermutlich wirtschaftlicher, die PFAS nicht vollständig abzubauen, sondern die Restkonzentrationen mittels Aktivkohle zu entfernen.

Mögliche Anwendungen der Sonolyse sind die Behandlung von (1) Deponieeluat, (2) Konzentrat aus der Bodenwäsche, (3) Konzentrat aus der Ozofraktionierung und (4) mit AFFF hoch belasteten Wässern.

In der Regel sind dies komplexe Matrices und es sind noch weitere Untersuchungen erforderlich, um die Sonolyse dafür zu optimieren. Der Sonolyse wird jedoch ein hoher Stellenwert für das künftige PFAS-Management eingeräumt.

12.5 Advanced Oxidation/Reduction

Verfahren: Chemische Oxidation oder Reduktion bezeichnet die chemische Umwandlung von Schadstoffen in unkritische Endprodukte. Die chemische Oxidation von PFOS und PFOA ist aufgrund der hohen Elektronegativität der Fluoratome und der vollständigen Substitution der Kohlenstoffatome durch Fluor nur sehr langsam. Das perfluorierte Rückgrat verringert auch die Oxidierbarkeit der funktionellen Gruppe (-SO₃⁻, -CO₂⁻). Sind neben PFAS andere organische Verbindungen vorhanden, so werden diese durch die Oxidationsmittel bevorzugt abgebaut und hinsichtlich der PFAS kommt es zusätzlich zu einer kompetitiven Hemmung der Oxidation.

Mehrere Laborstudien belegen die generelle Machbarkeit der chemischen Oxidation von PFOA und teilweise PFOS (Tab. 8). Fortschrittliche oxidative Prozesse (sogenannte Advanced Oxidative Processes, AOP; Merino et al. (2016) haben sich als wirksam für den Abbau von PFAA erwiesen. Das gilt teilweise auch für reduktive Prozesse, vor allem solche, bei denen solvatisierte Elektronen gebildet werden. Solvatisierte Elektronen werden aber schnell durch Sauerstoff und Anionen neutralisiert.

Verschiedene Oxidationsprozesse unter Verwendung von Persulfat zeigen vielversprechende Ergebnisse für den Abbau von PFOA (Tab. 8). Persulfat kann Hydroxyl- ($\cdot\text{OH}$) und freie Sulfatradikale ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) generieren. PFOA wurde auch effektiv durch eine UV-aktivierte Fenton-Oxidation zerstört (Tang et al. 2012). Das Oxidationsmittel Persulfat ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) selbst hatte nur eine schwache Wirkung auf die Defluorierung von PFOS, die mit Aktivator gebildeten Sulfatradikale waren jedoch recht reaktiv. Die Aktivierung führte in der Reihenfolge thermisch > UV-Licht > Fe^{2+} zu unterschiedlichen Ergebnissen. Eine Erhöhung der Permanganat-Konzentration hatte nur bis zu einem bestimmten Punkt einen positiven Effekt auf die Defluorierung von PFOS, danach kam es vermutlich zu einem autokatalytischen Persulfat-Abbau.

Tab. 8: Ergebnisse von PFAS-Abbauversuchen mit aktiviertem Persulfat im Batch-Versuch (Crimi et al., 2017).

Schadstoff	Aktivierung	Konzentrationen	Ergebnisse
PFOA und kurzkettige PFCA	Thermisch (80 °C)	PFOA (0.9 µg/L) Persulfat (50 mM)	Vollständiger Abbau mit 77-88 % Fluor-Freisetzung
PFOA	Thermisch (20-80 °C)	PFOA (0.58 µg/L) Persulfat (20-200 mM)	Vollständiger Abbau nach 72 h bei 40 °C (67 % F-Freisetzung), nach 215 h bei 30 °C 69 % F-Freisetzung
PFOA	Thermisch (85 °C), gepuffert auf pH 7.1	PFOA (1 ng/L) Persulfat (10 mM)	93.5 % Abbau mit 43.6 % F-Freisetzung in 30 h
PFOA	Thermisch (60 °C)	PFOA (68 ng/L) PFOS (2 ng/L) Persulfat (24-84 mM)	Vollständiger Abbau von PFOA trotz Anwesenheit von BTEX, kein Abbau von PFOS
PFOS	UV-Licht bei 20 °C	PFOS (372 ng/L) Persulfat (18.5 mM)	Ca. 65-85 % Defluorierung

Persulfat muss für den PFAS-Abbau in recht hohen Konzentrationen eingesetzt werden. Hori et al (2008) berichten von 12 g/L Persulfat zum Abbau von <56 mg/L PFOA. Um 155 mg/L PFOA abzubauen, bedurfte es 6 h bei anhaltender thermischer Aktivierung bei 80 °C. Fluor wurde zu 77.5 % der stöchiometrisch möglichen Konzentration gebildet. Im Allgemeinen erfordert der PFAS-Abbau extreme chemische Bedingungen (Milieu, Dosierungen) und PFOS wird oft nur unvollständig abgebaut (Kingshott, 2008). Die Untersuchung des Abbaus von Vorläufern (FTOH, PFSA-basierte Verbindungen in AFFF-belasteten Wässern) mit hitzeaktiviertem Persulfat ergaben eine Umwandlung zu Perfluorcarbonsäuren, die dann weiter abgebaut wurden (Abb. 26).

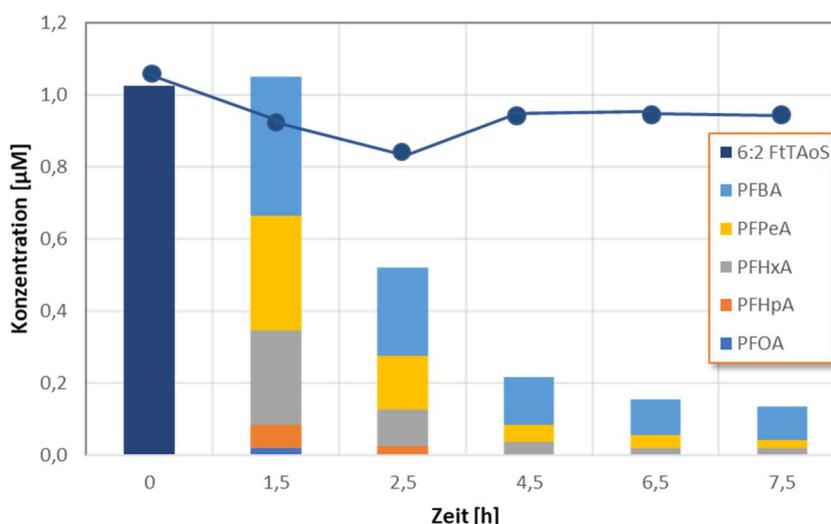


Abb. 26: Abbau eines definierten AFFF-Produktes, gelöst in Wasser (Rodriguez-Freire et al., 2015). Initiale Persulfat-Konzentration = 50 mM, pH₀ = 3.5, T = 85 °C. Die Balken repräsentieren den Mittelwert von Dreifachmessungen. Die durchgezogene Linie mit Kreisen repräsentiert 6:2-FtTAoS in einer Persulfat-freien Kontrolle.

Das Vorhandensein von Böden verringerte die Effizienz des Prozesses, veränderte jedoch nicht die Transformationswege. Bei hohen Schadstoff-Konzentrationen hemmte die Anwesenheit von nicht-fluorierten organischen Verbindungen, wie sie in AFFF-Formulierungen vorhanden sind, den Abbau von beispielsweise PFOA, PFOS und PFHxS konnten unter keinen Bedingungen abgebaut werden (Bruton u. Sedlak, 2017).

Es sind nur wenige Feldversuche zur ISCO (in-situ chemical oxidation) von PFAS dokumentiert. In einem der Versuche sollten PFAA mit Peroxon (O_3/H_2O_2) zu aktiviertem Persulfat abgebaut werden. In analysierten Boden- und Grundwasserproben wurden zwar Abnahmen der PFAA-Konzentrationen beobachtet, im Ergebnis lagen die Endkonzentrationen jedoch noch weit oberhalb jeglicher Zielwerte. Im Grundwasser kam es zu keiner Konzentrationszunahme, woraus geschlossen wurden, dass es nicht zu einer Mobilisierung der PFAA kam. Ob an diesem Standort Vorläuferverbindungen vorlagen, die hätten freigesetzt werden können, wurde nicht untersucht. Tests im Labormassstab zeigen mit diesem Verfahren bis zu 99.9 % PFAS-Abbau und bis zu 86 % Fluoridfreisetzung (Eberle et al., 2017).

Da die Fluoratome sehr elektronegatig sind, wurde untersucht, ob möglicherweise reduktive Prozesse für den Abbau von PFAA genutzt werden können. Versuche, PFOS und PFOA mit Vitamin B₁₂ (260 µM) als Katalysator in einem durch Ti(III)-Citrat (36 mM) erzeugten reduzierenden Milieu bei 70° C und pH 9 zu defluorieren ergaben nur eine mässige Fluorfreisetzung. Verzweigte PFAS waren leichter abbaubar als lineare Moleküle (Ochoa-Herrera et al., 2008). Das hydratisierte Elektron agiert als Reduktionsmittel und erlaubt den Angriff auf die C-F-Bindungen (α -Position) anstelle der C-C-Bindungen und leitet so einen Defluorierungsprozess ein (Qu et al., 2010b, Song et al., 2013). Hydratisierte Elektronen sind nichtselektive und starke Reduktionsmittel und werden in vielen anderen, nachfolgend beschriebenen Prozessen genutzt. Wegen deren Sauerstoffempfindlichkeit sind anaerobe Behandlungsprozesse vorteilhafter. Nullwertiges Eisen eignet sich nicht für den PFAS-Abbau (Blotevogel et al., 2018).

Fazit: Die durchgeführten Laborstudien zur chemischen Oxidation konzentrierten sich hauptsächlich auf die Behandlung von PFOA und untergeordnet PFOS. Es liegen auch Studien vor, die keinen Abbau von PFOS zeigen (Dombrowski et al., 2018). Insgesamt scheint der Abbau der Perfluorsulfonsäuren deutlich schwieriger zu sein als der der Perfluorcarbonsäuren. Vor allem der Abbau der kurzkettigen PFAS ist nicht oder nur unzureichend validiert. Wesentliche Bedenken bestehen hinsichtlich der Bildung signifikanter Konzentrationen mehr mobiler kurzkettiger PFAS.

Die komplexen Zusammensetzungen von kontaminierten Medien (Boden, Untergrund, Wasser) dürften für Oxidationsverfahren eine zusätzliche Herausforderung stellen. Erste Ergebnisse zeigen, dass die im Labor funktionierenden Abbausysteme kaum auf reale Umweltbedingungen umsetzbar sind (Dombrowski et al., 2018). Der zusätzliche Oxidationsmittelbedarf zur Oxidation natürlicher organischer Verbindungen und die Inaktivierung durch im Grundwasser vorhandene Radikalfänger (Bruton u. Sedlak, 2017) unterscheiden sich nicht von der Sanierung konventioneller Schadstoffe. Vor allem AFFF-belastete Grundwässer dürften einen sehr hohen DOC und damit einen ungewöhnlich hohen Oxidationsmittelbedarf aufweisen. Prinzipiell könnten Oxidationsverfahren auch dazu führen, dass bei Anwesenheit von Vorläufern vor allem diese abgebaut werden und die Konzentrationen der PFCA im Grundwasser signifikant ansteigen (Houtz und Sedlak 2012).

Aktuell kann die chemische Oxidation als noch nicht ausreichend entwickelt für den Feldmassstab beurteilt werden. Offen ist auch, ob die Verfahren angesichts der erforderlichen hohen Konzentrationen an teuren Oxidationsmitteln noch konkurrenzfähig wären und ob die entstehenden hohen Konzentrationen an Endprodukten (beispielsweise Sulfat bei der Verwendung von Persulfat) im

Einzelfall akzeptiert werden können. Sulfat ist im Trinkwasser durch die TBDV auf maximale Konzentrationen von 250 mg/L begrenzt. Die ISCO-Verfahren würden ein Vielfaches davon generieren.

Die chemische Reduktion erfordert sehr extreme Reaktionsbedingungen, daher gibt es bislang keine praxisnahe Anwendung.

12.6 Elektrochemische Verfahren

12.6.1 Elektrochemische Oxidation

Der Abbau mittels elektrochemischer Oxidation erfolgt durch direkten Elektronentransfer auf der Oberfläche der Anode (Zhuo et al., 2011; Abb. 27). Dies erfolgt über zwei verschiedene Wege:

- Indirekte elektrochemische Oxidation, bei der starke Oxidantien (Hydroxylradikal) auf der Anode erzeugt werden, die dann die chemische Oxidation auslösen.
- Direkte elektrochemische Oxidation, wobei die Elektrooxidation direkt an der Anode durch die Erzeugung von physikalisch adsorbiertem "aktivem Sauerstoff" (adsorbierte Hydroxylradikale, $\bullet\text{OH}$) stattfindet.

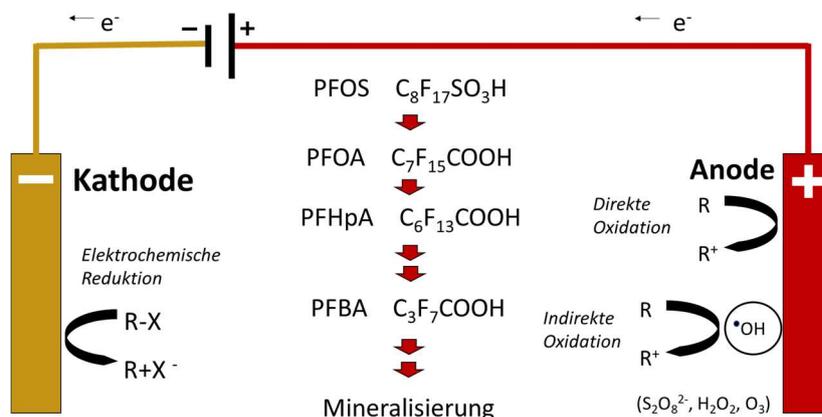


Abb. 27: Prinzip der elektrochemischen Oxidation (Zhuo et al., 2012).

Es wird angenommen, dass der PFAS-Abbau hauptsächlich über Decarboxylierungen verläuft (Niu et al., 2013), wobei Fluorid und Sulfat freigesetzt werden und PFAS mit kürzeren Ketten entstehen (Zhuo et al. 2012). Die Sulfonsäuren werden dabei in ein um ein perfluoriertes Kohlenstoffatom verkürzte Carbonsäuren umgewandelt und dann weiter abgebaut. Stoffbilanzen zeigen, dass neben den kurzkettenigen PFAS auch weitere Metabolite entstehen müssen, da sich nicht alle abgebauten Moleküle als Fluorid wiederfinden. Bei längerer Behandlungsdauer werden auch die Metabolite abgebaut (Gomez-Ruiz et al., 2017). Über die Analyse des AOF konnte gezeigt werden, dass auch Vorläuferverbindungen zum überwiegenden Anteil abgebaut werden (Trautmann et al, 2015). Dies trifft auch auf den natürlichen DOC zu.

Laborversuche mit erhöhten Konzentrationen der Hydroxylradikalfänger Chlorid und tert-Butylalkohol (TBA) zeigten, dass diese im Bereich der verwendeten Stromdichten (3 - 50 mA/cm²) und Schadstoffkonzentrationen (niedrig/hoch) nur minimale Auswirkungen auf den PFOA/PFOS-Abbau hatten (Verringerung der Raten um < 20 %). Daraus folgt, dass der Abbau bevorzugt über die direkte Oxidation an der Elektrodenoberfläche anstatt über erzeugte Hydroxylradikale erfolgt (Schaefer et al, 2015). Andererseits zeigten Urtiaga et al. (2015), dass mit höherer Stromdichte

mehr Hydroxylradikale gebildet wurden, die mit einem rascheren PFOA-Abbau einhergingen. Letztlich ist damit der vorherrschende Abbaumechanismus noch nicht abschliessend bestimmt.

Das technisch robuste Verfahren hat den Vorteil, dass kein Abfall oder zu entsorgende Restprodukte erzeugt werden.

Wegen ihrer hohen chemischen, mechanischen und thermischen Stabilität sowie ihrer hohen Abbaueffizienz aufgrund der grossen Überspannung, die für die Sauerstoff-Entwicklung erforderlich ist, werden in der Regel Bor-dotierte Diamant-Elektroden verwendet. In Laborversuchen konnten vergleichsweise gute Abbauleistungen von teils deutlich >90% erzielt werden (Trautmann et al., 2015, Zhuo et al. 2012, Gomez-Ruiz et al., 2017). Schaefer et al. (2015) zeigten, dass der elektrochemische Abbau auch mit AFFF-Schäumen kontaminiertem Grundwasser funktioniert. Dabei erwies sich PFOS als deutlich schlechter abbaubar als PFOA. Kurzkettenige PFAS werden nur mit geringerer Wirksamkeit abgebaut (Merino et al., 2016).

Als unerwünschte toxische Nebenprodukte entstehen je nach Zusammensetzung des Grundwassers und Gehalts an Co-Kontaminanten beispielsweise Fluorwasserstoff, Chlorgas sowie die starken Oxidationsmittel Bromat (BrO_3^-), Perchlorat (ClO_4^-) und durch Halogenierung des natürlichen DOC auch adsorbierbare organische Halogenide (AOX). In einem Versuch wurden bis zu 5.3 mg/L AOX gemessen. Die Menge des gebildeten AOX korreliert dabei nicht mit den DOC-Startkonzentrationen (Trautmann et al, 2015, Gomez-Ruiz et al., 2017).

Fazit: Das Verfahren ist sehr energiekonsumierend und verursacht entsprechend hohe Kosten. Damit ist das Verfahren allenfalls zur Behandlung hochbelasteter Konzentrate wirtschaftlich, wobei noch ungeklärt ist, ob die niedrigen Grenzwerte mit diesem Verfahren alleine erreicht werden können. Vermutlich ist eine Nachbehandlung, z. B. mit Aktivkohle, erforderlich. Durch die Entstehung unerwünschter Nebenprodukte kann aber eine praktische Umsetzung dieser Technik derzeit noch nicht erfolgen, da weitere noch zu entwickelnde Aufbereitungsschritte zur Entfernung von Transformationsprodukten notwendig sind. Ob das Verfahren dann noch wirtschaftlich ist, ist fraglich.

12.6.2 Elektrokoagulation

Verfahren: Eines der propagierten elektrochemischen Verfahren ist die sogenannte Elektrokoagulation (EK). Durch die Anlegung eines Stroms wird die Ladung der suspendierten Teilchen verändert, wodurch diese eine Agglomeration¹⁸ bilden können, die abgetrennt werden kann. Die Koagulation ist eine der wichtigsten physikalisch-chemischen Reaktionen in der Wasseraufbereitung. Ionen und Kolloide werden meist durch elektrische Ladungen in Lösung gehalten. Die Zugabe von Ionen mit entgegengesetzten Ladungen destabilisiert die Kolloide, wodurch diese koagulieren können. Koagulation kann durch ein chemisches Koagulans oder durch elektrische Verfahren erreicht werden.

PFAS können auf diesem Wege aus der Lösung entfernt werden. Durch die Zugabe von Zink (< 150 mg/L) und nach Anlegung eines Stroms (Energieverbrauch < 0.18 kWh/m³) entstehen Zinkhydroxyflocken, die PFAA über hydrophobe Kräfte adsorbieren (Lin et al, 2015).

¹⁸ Es wird allgemein angenommen, dass die Koagulation in erster Linie durch die Verringerung der Nettooberflächenladung bis zu einem Punkt bewirkt wird, an dem die kolloidalen Partikel, die vorher durch elektrostatische Abstossung stabilisiert wurden, nahe genug an die Van-der-Waals-Kräfte heranreichen, was eine Aggregation erlaubt. Die Verringerung der Oberflächenladung ist eine Folge der Abnahme des Abstossungspotentials der elektrischen Schicht durch die Anwesenheit eines Elektrolyten mit entgegengesetzter Ladung. Bei dem EK-Verfahren wird das Koagulans durch elektrolitische Oxidation eines geeigneten Anodenmaterials erzeugt. Bei diesem Verfahren werden geladene ionische Spezies (PFAS) aus dem Abwasser entfernt, indem man sie mit Metallhydroxiden-Flocken mit einer entgegengesetzten Ladung reagieren lässt.

Ergänzende Studien zeigten, dass PFOA und PFOS im µg/L- bis mg/L-Bereich effektiv aus der wässrigen Lösung abgetrennt werden können (> 95 % Entfernung, 20 Minuten). Die Sorptionskapazität von PFOA/PFOS an den Zinkhydroxid-Flocken betrug > 2 g/g Zn. Die EK-erzeugten Zinkhydroxid-Flocken haben eine viel höhere Sorptionskapazität und eine schnellere Sorptionsrate als andere bisher untersuchte Sorptionsmittel wie z.B. zugesetztes Zinkhydroxid.

Versuche zur Optimierung des Elektrokoagulationsprozesses unter Verwendung einer Fe-Elektrode ergaben eine PFOS-Elimination > 99 % (125 mg/L Ausgangskonzentration) nach 50-minütiger Behandlung (Yang et al., 2016).

Fazit: Gegenwärtig liegen noch zu wenige Ergebnisse vor, um das Verfahren abschliessend beurteilen zu können. Die wichtigste Frage ist, wie effektiv das Verfahren kurzkettinge PFAS entfernt. Nachteilig ist, dass die Lösung nach der Behandlung einen hohen Salzgehalt aufweist, so dass das gereinigte Wasser nicht ohne weiteres in den Grundwasserleiter infiltriert werden kann. Insgesamt erscheint das Verfahren wenig kosteneffizient zu sein.

12.7 Ausblick

Die identifizierten Sanierungsoptionen für das Grundwasser bzw. für die Aufbereitung von abgepumptem Grundwasser sind hinsichtlich Machbarkeit und Entwicklungsstand in Abb. 28 zusammengefasst. Auch wenn einzelne Verfahren bis zur Marktreife entwickelt wurden, ist dies keine Garantie dafür, dass sie sich am Markt etablieren werden.

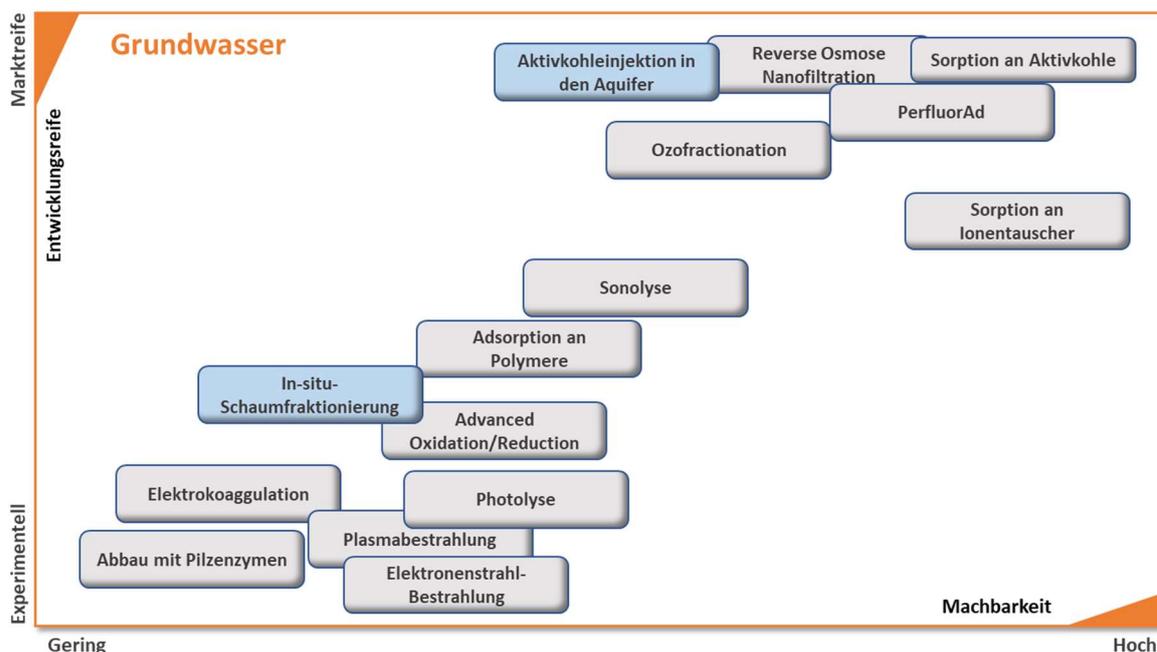


Abb. 28: Mögliche Sanierungsverfahren für Grundwasser. Blau: In-situ-Anwendung, grau: Behandlungsmethoden bei Pump and Treat Massnahmen (UBA, 2020).

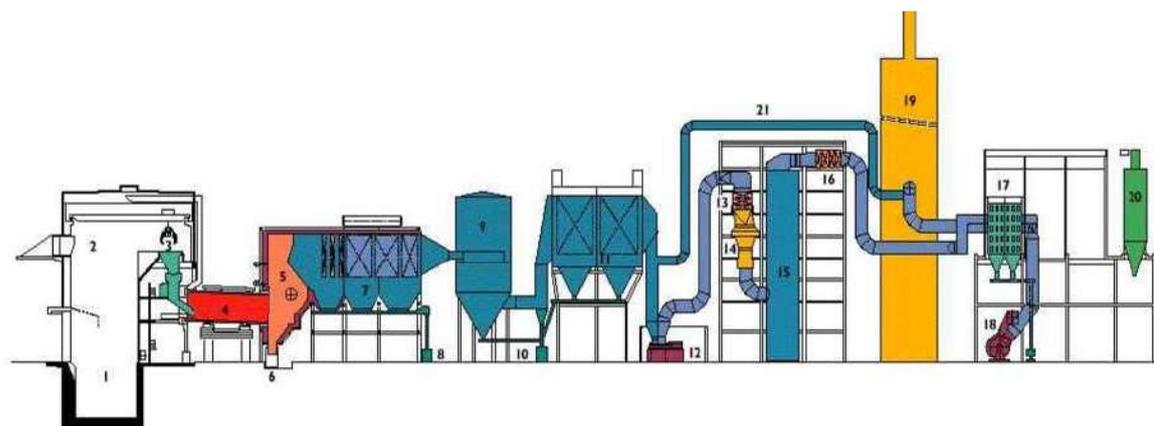
13 ABFALL UND ENTSORGUNG

Alle nachfolgend diskutierten Verfahren der Abfallbehandlung beruhen darauf, dass das mit PFAS belastete Boden- oder Untergrundmaterial zunächst abgeschält oder ausgehoben und *ex-situ* „behandelt“ wird.

13.1 Verfahren zur Behandlung von Aushubmaterial

13.1.1 Sondermüll-/Hochtemperaturverbrennungsanlagen

Verfahren: PFAS belastete Abfälle können grundsätzlich in Sonderabfallverbrennungsanlagen (SAVA) entsorgt werden, so auch mit PFAS belastete Böden oder Untergrundmaterial. In SAVA, welche im Temperaturbereich zwischen 1'100 und 1'300 °C gefahren werden, werden organische Komponenten vollständig zerstört. In aller Regel handelt es sich bei den SAVA um Drehrohröfen. Das Drehrohr hat den Vorteil, dass Abfälle sehr unterschiedlicher Konsistenz und Stückigkeit verbrannt werden können. Belastetes Material wird dem Drehrohr von der „heissen Seite“ zugegeben, nach dem Drehrohr folgt eine Nachbrennkammer in welcher die Verbrennungsgase mit Luft gemischt werden, damit sie optimal ausbrennen. In aller Regel filtert und wäscht eine nachgeschaltete Abgasreinigungsanlage die entstehenden Verbrennungsgase in mehreren Stufen und reduziert so die Emissionen. Ein Schema der Sondermüllverbrennungsanlage der HIM Indaver in Biebesheim (DE) ist in Abb. 29 dargestellt.



1 Abfallbunker	5 Nachbrennkammer	9 Sprühtrockner	13 Wärmetauscher	17 Tuchfilter
2 Beschickungsebene	6 Schlackeaustrag	10 Staub- und Salzaustrag	14 Quensch	18 Saugzug
3 Drehrohrbeschickung	7 Kessel	11 Elektrofilter	15 Waschturm	19 Kamin
4 Drehrohrföfen	8 Kesselascheaustrag	12 Saugzug	16 Wärmetauscher	20 Additiv-Silo
				21 Sicherheitsauslaß (Bypass)

Abb. 29: Schema der Sondermüllverbrennungsanlage der HIM Indaver in Biebesheim DE mit einer Jahreskapazität von 120'000 t. (1-3: Beschickung der Anlage, 4: Drehrohr, 5: Nachbrennkammer, 6: Wasserbad für Abkühlung Schlacke; 7-20: Abluftreinigung). Quelle: <http://www.him.de/download/broschueren/Entsorgungszentrum-Biebesheim.pdf>

Bei Temperaturen > 1'100 °C und 2 Sekunden Kontaktzeit werden PFAS zerstört (Yamada et al., 2005). Fluor wird dabei teilweise mineralisiert und teilweise als HF emittiert, die Sulfonsäuregruppe wird überwiegend als SO₂ emittiert. Bei niedrigeren Temperaturen findet eine Freisetzung von C₁- und C₂-Fluoralkanen (CHF₃, CF₄, C₂F₆) und Difluorethen statt. Höhermolekulare fluorierte PAK wurden nicht gebildet (Yamada u. Taylor, 2003). Dioxine und Furane entstehen bei solch hohen

Temperaturen nicht. Es ist davon auszugehen, wenn auch nicht explizit untersucht, dass PFAS-Vorläufer und Nicht-Vorläufer auf die gleiche Weise vollständig zerstört werden.

Die Zugabe von kostengünstigen Calciumverbindungen (beispielsweise $\text{Ca}(\text{OH})_2$) zum Boden/Untergrund führt bereits bei niedrigeren Temperaturen zu einer thermischen Reaktion zwischen PFOS und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und damit zu einer Mineralisierung zu CaF_2 , was die Bildung von gasförmigen PFAS reduziert (Wang et al., 2015).

Die nach der Verbrennung vorliegenden Schlacken werden in der Regel deponiert und können nicht verwertet werden.

In der Schweiz gibt es nur wenige und kleinere SAVA mit einer Kapazität von insgesamt 50'000 t/a. Sie sind in der Regel nicht „öffentlich“, sondern gehören zu Firmen aus der chemischen Industrie und werden vorzugsweise für die Entsorgung der betriebseigenen Sonderabfälle (Lösungsmittel etc.) genutzt. Für die Entsorgung von belastetem Rückbau- oder Aushubmaterial stehen in der Schweiz höchstens für Kleinmengen SAVA-Kapazitäten zur Verfügung.

In Europa (EU 28) war 2017 eine Kapazität von etwa 3.5 Millionen Tonnen Abfällen in SAVA vorhanden. Die grössten Kapazitäten und die überwiegende Anzahl an Anlagen befinden sich in Deutschland und Frankreich. In den übrigen Ländern Europas werden nur wenige oder einzelne Anlagen betrieben. Auch bei den europäischen Anlagen handelt es sich oft um Betriebsanlagen, welche nicht öffentlich zugänglich sind. Mineralischen Bauabfälle werden von vielen SAVA gar nicht angenommen oder wenn, dann nur in beschränkten Mengen.



Abb. 30: Sondermüllverbrennungsanlagen in der EU (Johnke und Gleis, 2010).

Die von der Schweiz aus nächstgelegenen SAVA, die mineralische Bauabfälle annehmen, befinden sich in der Nähe von Darmstadt DE (HIM Indaver, Biebesheim), südlich von Ingolstadt DE (GSB, Ebenhausen) und in der Nähe von Lyon F (Trédi, Salaise-sur-Sanne).

13.1.2 Thermische Desorption

Im Gegensatz zur Hochtemperaturverbrennung werden organische Schadstoffe bei der klassischen thermischen Desorption bei geringeren Temperaturen im Bereich von 400 bis 800 °C in direkt oder indirekt beheizten Drehrohröfen oder in Wirbelschichtanlagen desorbiert. Die desorbierten Schadstoffe werden anschliessend durch katalytische Oxidation im Nachbrenner bei >1'000 °C zerstört. Das Verfahren ist für die Behandlung von mit (halogenierten) Lösungsmitteln, Mineralöl-Kohlenwasserstoffen, Insektiziden, PCB etc. belasteten Materialien erprobt und wird in verschiedenen Grossanlagen in Europa (DE, NL, F) angewendet. Der Vorteil gegenüber der Hochtemperaturverbrennung ist, dass keine Schlacke, sondern wiederverwendbares Material entsteht. Da das behandelte Material oft nach wie vor leichte Schadstoffbelastungen aufweist, sind die Wiederverwendungsmöglichkeiten jedoch meist beschränkt. Oft wird es als Deponiebaustoff verwendet.

Obwohl die thermische Desorption auch ein potenziell praktikabler Ansatz für die Behandlung von PFAS-belastetem Material zu sein scheint, wurde bislang keine Grossanwendung speziell für PFAS implementiert und es liegen derzeit keine Daten zur Wirksamkeit der Behandlung von Vorläuferverbindungen vor. Entsprechende Forschungsarbeiten sind am Laufen ebenso zur Optimierung der Leistung durch Temperaturverfeinerung.

Gemäss Watanabe et al. 2016 gelingt die Entfrachtung von mit PFAS beladener Aktivkohle und die anschliessende Zerstörung von PFOA, PFHxS und PFOS ab Temperaturen >700 °C praktisch vollständig. Dies deutet zumindest darauf hin, dass im Temperaturbereich der thermischen Desorption Boden- und Untergrundmaterial von den PFAS befreit werden.

In einem Pilotprojekt in Australien (Enviropacific, 2017) wurden Konzentrationen von 20 PFAS im Boden auf unter die Bestimmungsgrenze vermindert (99.9 % Reduktion). Es ist allerdings nicht bekannt, ob der Pilotversuch zu einer vollständigen Zerstörung der PFAS führte, er wurde bei relativ niedrigeren Temperaturen von ca. 450 °C durchgeführt. Die Frage, ob mit dem Verfahren die PFAS nur mobilisiert oder auch zerstört werden, muss noch mit Stoffbilanzen untermauert werden.

Ein anderes thermisches Desorptionsverfahren stellt das Vapor Energy Generator (VEG)-Verfahren dar. Beim VEG-Verfahren wird das ausgehobene Material in einem Reaktor auf etwa 500-600 °C durch Einleiten von Wasserdampf erhitzt. Es ist eine maximale Temperatur von 950 °C möglich. Die desorbierten PFAS werden auch beim VEG-Verfahren in einem Nachbrenner bei >1'000 °C zerstört.

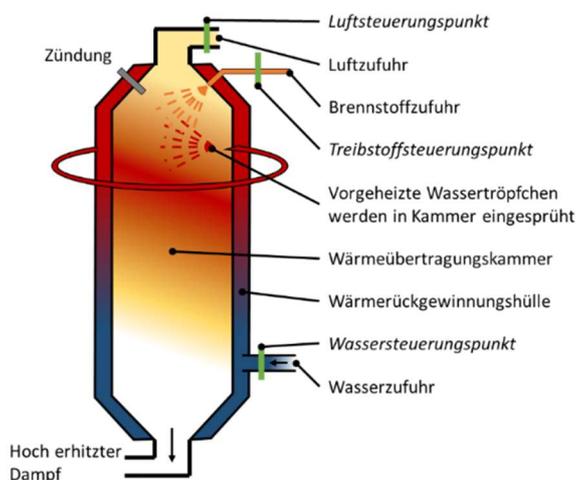


Abb. 31: Aufbau des patentierten „VEG Vapor Generator“ (Endpoint Consulting 2016).

Bei Versuchen im Labormassstab in den USA (Endpoint Consulting 2016) wurden drei Ansätze bei verschiedenen Temperaturen (480 °C, 15 Min, 590 °C, 15 Min und 950 °C, 30 Min) gefahren. Bei der mittleren Temperatur wurden etwa 60 % der PFAS desorbiert, bei der höheren >99 %. Die optimale Temperatur liegt damit bei >600 °C und die Behandlungszeit bei >15 Minuten (Abb. 32).

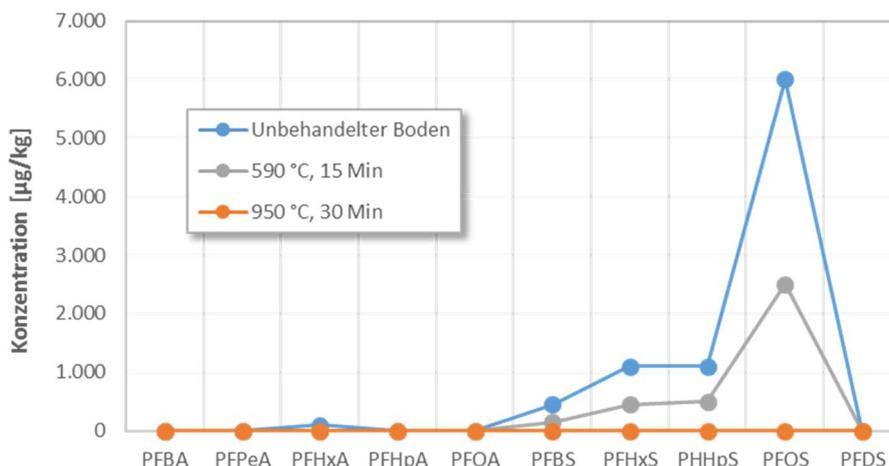


Abb. 32: Thermische Desorption von PFAS bei 590 °C und 950 °C (Endpoint Consulting, 2016).

Neuerdings ist in Deutschland ein weiteres Verfahren auf dem Markt, mit dem PFAS im Vakuum entfernt werden können sollen (VacuDry®, Econindustries, 2018).

In der Schweiz gab es bis vor kurzem keine thermische Desorptionsanlage. Seit 2019 betreibt die BOWA Recycling AG nun eine solche in Steg-Hohtenn VS. Die sogenannte TheBA (Thermische Behandlungsanlage) wird ebenfalls im Unterdruck gefahren. Gemäss Angaben der BOWA konnte in einem Versuch gezeigt werden, dass nach Behandlung von mit 370 µg PFAS/kg belastetem Aushubmaterial (davon 250 µg PFOS/kg) bei einem Unterdruck von 50 mbar und einer Materialtemperatur von 450°C keine PFAS mehr nachweisbar waren. Die Anlage weist eine Behandlungskapazität von 12'000 t/a auf.

In Deutschland wurden gemäss Angaben des Umweltbundesamts 2016 sechs thermische Bodenbehandlungsanlagen mit einer Jahreskapazität von total 299'000 t betrieben. In Frankreich lag die Jahreskapazität der thermischen Bodenbehandlungsanlagen 2012 bei rund 250'000 t (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, 2014). Weiter finden sich grosse thermische Behandlungsanlagen in den Niederlanden (ATM, Theo Pouw) mit Kapazitäten von je ca. 500'000 t/a.

Die Annahmepreise der thermischen Anlagen in unseren Nachbarländern bewegen sich ohne Transport auf 80 – 180 Euro pro Tonne (für Frankreich: ADEME (2014), für Deutschland: Erfahrung aus Arcadis-Projekten).

13.1.3 Zementwerk

Die Verwertung von mit Organika belastetem Aushubmaterial als Rohmehlersatz im Zementwerk ist in der Schweiz ein etablierter Entsorgungsweg. Die Kapazitäten der Schweizer Zementwerke für die Verwertung von belasteten Abfällen als Rohmehlersatz wird auf rund 600'000 t/a geschätzt (Angabe Cemsuisse). Die Annahmekriterien für die Verwertung von Abfällen im Zementwerk sind im Anhang 4.1 der VVEA geregelt. Im Gegensatz zu anderen Hochtemperaturprozessen kommt es

bei Zementwerken zu einer vollständigen Verwertung der mineralischen Anteile des Abfalls und es müssen keine Reststoffe deponiert werden.

Im Zementwerk wird das Aushubmaterial nach entsprechender Vorbereitung (Brechen, Mahlen) in das Drehrohr der Anlage eingebracht und bei Temperaturen von ca. 1'400 °C zu Klinker gebrannt. Gemäss ARV (2015) werden organische Schadstoffe beim Brennprozess vollständig zerstört; Schwermetalle werden unlöslich in den Klinker eingebunden.

Die Prozesse der Zementherstellung sind in der Abb. 33 schematisch dargestellt.

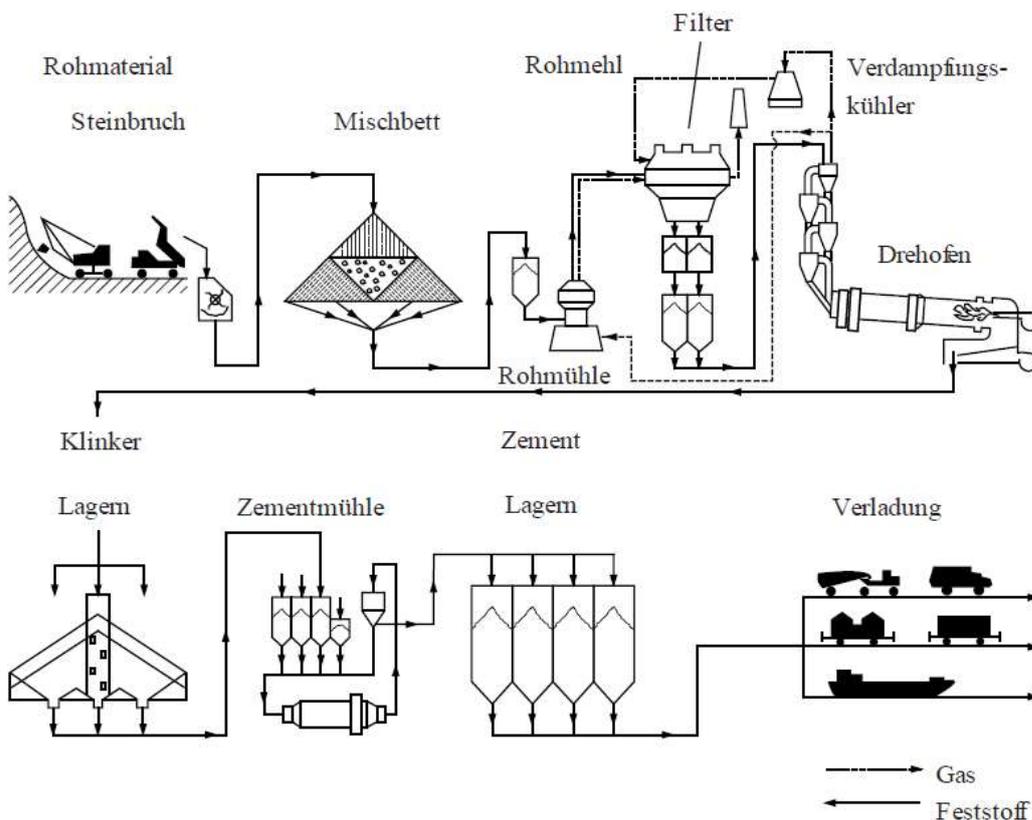


Abb. 33: Schema der Zementherstellung (aus: Einsatz alternativer Rohstoffe im Zementherstellungsprozess, Technischer Bericht, VDZ GmbH, 2015).

Da die Rohmehlzugabe im Zementwerk im Gegensatz zu einer SAVA oder einer thermischen Desorptionsanlage von der „kalten Seite“ erfolgt und PFAS erst bei Temperaturen >1'000 °C zerstört werden, muss bei PFAS-haltigem Rohmehlersatzmaterial damit gerechnet werden, dass ein Teil der PFAS oder Zersetzungsprodukte während der Aufwärmphase sich teilweise verflüchtigen und emittieren. Ohne gegenteilige Belege kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass ein relevanter Anteil der PFAS via Abluft und Kamin wieder in die Umwelt gelangen, auch wenn das Zementwerk über einen Abluft-Aktivkohlefilter verfügt. Entsprechende Pilotversuche, die die Unbedenklichkeit belegen, wurden bislang nicht durchgeführt.

Eine Verwertung von mit PFAS belasteten Materialien im Zementwerk wäre möglich, wenn die Zugabe des Materials bei der Hauptfeuerung erfolgt oder wenn die Abluft bei >1'000 °C nachverbrannt wird. In beiden Fällen ist sichergestellt, dass die hohen Temperaturen die PFAS zerstören.

In der Schweiz gibt es 6 Zementwerke, von denen bislang noch keines über eine Nachverbrennung der Abluft verfügt. Das Zementwerk der Jura Cement in Wildegg plant die Installation eines RTO-

Systems (RTO = regenerative thermal oxidation), bei welchem die Abluft gemäss System-Anbieter (baumit.com) bei >850 °C nachverbrannt werden. Aufgrund der Studie von Wang et al. 2015, wonach hohe Gehalte von Calciumverbindungen bereits bei niedrigeren Temperaturen als 1'000 °C zu einer Zerstörung von PFAS führt, ist es denkbar, dass eine Temperatur von > 850 °C für die Zerstörung von PFAS bereits ausreichend ist. Dies müsste mit entsprechenden Versuchen belegt werden.

Solange dieser Entsorgungsweg (noch) nicht zur Verfügung steht, können keine Angaben zu den Entsorgungskosten gemacht werden.

Im Ausland ist die Verwertung von belasteten Abfällen als Rohmehlersatz in Zementwerken kein etablierter Entsorgungsweg. In Australien soll gemäss EPA Tasmania (2018) ein Pilotversuch durchgeführt worden sein, dessen Ergebnisse jedoch nicht in Erfahrung gebracht werden konnten.

13.1.4 Bodenwäsche

Die Bodenwäsche ist in der Schweiz ein seit Mitte der 1990er Jahre etabliertes Verfahren für die Aufbereitung von belastetem Aushubmaterial. Im benachbarten Ausland sind die Bodenwaschanlagen im Entsorgungsmarkt von eher untergeordneter Bedeutung.

In einer Bodenwaschanlage wird das Aushubmaterial mit Wasser aufgeschlämmt und unter Einsatz von mechanischer Energie (Waschtrommel, Schwertwäscher etc.) werden die Schadstoffe von den Oberflächen der Kies und Sandfraktion desorbiert und über den Feinkornanteil (Schlamm) und das Prozesswasser (das anschliessend gereinigt werden muss) ausgetragen. Bodenwaschanlagen, die dem Stand der Technik entsprechen, verfügen zur Abtrennung von Fremdstoffen über eine Dichtesortierung, eine Setzmaschine für die Kiesfraktionen und einen Wendelscheider in der Sandaufbereitung. Zur Erhöhung der Effizienz des Waschvorgangs kann neben Wasser ohne Zusätze auch Wasser mit dem Zusatz von z.B. Tensiden, Säuren oder Laugen eingesetzt werden. Anschliessend wird das Material nach Korngrössen fraktioniert und die in aller Regel noch mit Schadstoffen befrachtete Feinfraktion wird vom sauberen Kies und Sand abgetrennt. Die belastete Feinfraktion wird als Filterkuchen in thermischen Anlagen verwertet oder auf eine geeignete Deponee verbracht (angepasst aus ARV, 2015).



Abb. 34: Aufbereitungstechnik am Beispiel der Erd- und Schotteraufbereitungsanlage Rümlang ESAR (Uni Bern, 2016).

Die Bodenwäsche ist für kiesiges und sandiges Boden- und Aushubmaterial bis zu einem Feinkornanteil von <35% ein sehr gutes und wirksames Aufbereitungsverfahren.

Abgesehen von gewissen Anbietern von Bodenwaschanlagen beschäftigt sich die Forschung erst seit kurzem mit der Optimierung des Bodenwaschverfahrens für die Aufbereitung von mit PFAS belastetem Aushubmaterial. Die Versuchsergebnisse der Anbieter sind verständlicherweise nicht öffentlich und so sind allgemein verfügbare Daten sehr spärlich. Die uns bekannten Publikationen beschränken sich auf die Wirkung der Zugabe von Chemikalien ins Waschwasser, um die Desorption der PFAS von der Bodenmatrix zu erhöhen.

So erhöht beispielsweise die Zugabe von Oxalat die PFOS-Desorption um das 1.4- bis 17-fache und erhöht signifikant die Freisetzung von gelöstem organischem Kohlenstoff und anorganischen Ionen aus Böden (Tang et al., 2017). Die Wirkungen von Wurzelexsudaten waren denen von Oxalat ähnlich. Die Zugabe von gelöstem organischem Kohlenstoff mit niedrigem Molekulargewicht bewirkte eine teilweise Auflösung der Bodenstruktur (z. B. durch Bildung von Organomineral-komplexen), was zur Freisetzung von organischem Kohlenstoff und Metallionen führte und anschliessend die PFOS-Desorption verstärkte. Die Auswirkungen von Oxalat auf die PFOS-Desorption wurde durch den Gehalt an gelöstem organischem Kohlenstoff und die Bildung von Calciumoxalat beeinflusst. Oxalat kann sich jedoch negativ auf den PFAS-Sorptionsprozess an der Aktivkohle auswirken und muss letztlich auch aus der Wasserlösung wieder entfernt werden.

Das Waschwasser kann auch mit Tensiden versetzt werden, was wiederum die Aufbereitung des Prozesswassers erschwert. Es ist auch zu beachten, dass manche Tenside die gegenteilige Wirkung haben und die Sorption der PFAS verstärken, indem sie selbst an die Bodenmatrix binden und so den f_{oc} erhöhen (Pan et al., 2009). Der Auswahl des geeigneten Tensids kommt daher eine grosse Bedeutung zu.

Entscheidend für die Preisgestaltung der Behandlung sind der Feinkornanteil, der C_{org} -Gehalt und der Gesamtgehalt an PFAS. Die Menge des zu entsorgenden, stark mit PFAS belasteten Feinanteils sowie die Prozesswasseraufbereitung beeinflusst die Gesamtkosten für die Bodenwäsche signifikant. Bei einem hohen C_{org} -Gehalt sind die PFAS schwieriger zu desorbieren.

Die Bodenwäsche ist dann das optimale Aufbereitungsverfahren, wenn (1) die Sand- und Kiesfraktion so geringe Restbelastungen aufweist, dass sie ohne Zusatzkosten verwertet, bzw. vergleichsweise kostengünstig deponiert werden kann oder (2) wenn die Menge hoch belasteten Materials, welches ohne Vorbehandlung in einer SAVA entsorgt werden müsste, durch eine Bodenwäsche signifikant reduziert werden könnte. Soll die Sand- und Kiesfraktion ohne relevante Zusatzkosten verwertet werden können, sind die standortspezifischen Grenzwerte für T-Material zu erfüllen. Aufgrund der hohen Toxizität verschiedener PFAS Verbindungen, sind diese oft sehr tief (siehe Tab. 4). Bei einigen PFAS entspricht dieser Wert der robusten analytischen Bestimmungsgrenze von 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Damit dürfte das Bodenwaschverfahren bei höheren Ausgangsbelastungen an seine Grenzen kommen.

Die Schweiz verfügt über mehrere grössere Bodenwaschanlagen auf einem sehr guten technischen Stand mit einer Gesamt-Behandlungskapazität von 500'000 - 600'000 t/a. Einige der Anlagen wurden erst in den letzten Jahren errichtet. Die meisten Anlagen befinden sich in der Deutschschweiz, eine Anlage befindet sich im Tessin. Weitere Anlagen sind in Planung. In der Romandie befindet sich keine Bodenwaschanlage; die nächstgelegenen Anlagen befinden sich im Oberwallis und im Kanton Bern.

Zu den Annahmepreisen für die Aufbereitung von mit PFAS belastetem Aushubmaterial in Bodenwaschanlagen können noch keine Angaben gemacht werden. Dazu sind die Erfahrungen der Anbieter mit der neuen Schadstoffgruppe noch zu gering und der Nachweis der Machbarkeit steht noch aus.

13.1.5 Sonstige Verfahren

Im Forschungsstadium sind noch einige weitere Verfahren für die ex-situ Behandlung von mit PFAS belastetem Aushubmaterial, die u. E. aber in der Praxis realistischerweise künftig keine Anwendung finden dürften:

Kugelmühl-Verfahren: Im Rahmen einer Forschungsarbeit wurde festgestellt, dass durch einen Bodenaufschluss in einer Kugelmühle (Edelstahlkugeln von 5 - 10 mm Durchmesser, wie sie in herkömmlichen Planetenkugelmühlen verwendet werden) ein PFAS-Abbau erzielt wird. In der Kugelmühle treten bei hohen Drehzahlen viele Kollisionen der nicht verformbaren Stahlkugeln mit dem zu behandelnden verformbaren Feststoff auf. Die Verformung der Festphase führt zu einer Erhöhung der kurzzeitigen Temperatur oder zur Erzeugung von Triboplasmen (d.h. hochionisiertem Neutralgas; Heinicke, 1984) an der Oberfläche der Festphase.

Mit der Zugabe von Hilfsmitteln wie Kaliumhydroxid, Kalk, Siliciumdioxid oder Natriumhydroxid kann eine Erzeugung von Hydroxylradikalen ($\text{OH}\cdot$) und damit eine gleichzeitige chemische Zerstörung der PFAS ermöglicht werden (Zhang et al., 2013). Es gibt allerdings Hinweise, dass der dominierende Mechanismus eine thermische und keine chemische Zerstörung der PFAS war.

Das Verfahren wurde auf die Anwendbarkeit auf kurzkettige PFAS und Vorläuferverbindungen noch nicht untersucht. Wenn aber die thermische Zerstörung der Hauptmechanismus sein sollte, sollte das Verfahren im Grundsatz geeignet sein, sofern die PFAS-spezifischen thermischen Zerstörungstemperaturen erreicht werden.

Doch selbst wenn dies so sein sollte, muss bezweifelt werden, dass die Aufbereitung von PFAS belastetem Aushubmaterial in Planetenkugelmühlen in einer Dimension, die einen ausreichenden Materialdurchsatz erlaubt, zu konkurrenzfähigen Kosten realisiert werden kann.

Ex-situ Elution: Eine weitere Möglichkeit bestünde darin, den Boden oder das Untergrundmaterial auszuheben, in einer speziellen Anlage grossflächig auszulegen und die Elution der PFAS dem natürlichen Niederschlag zu überlassen. Die Anlage stellt ein zur Seite und nach unten abgedichtetes Bauwerk dar, wobei das Sickerwasser gefasst und gereinigt werden müsste, bevor es abgeleitet werden kann (Yao et al., 2015).

Diese Vorgehensweise schien in Anbetracht der grossen Mengen an zu entsorgenden PFAS-kontaminierten Böden durchaus als eine attraktive Variante. Nachteilig ist, dass dafür ausgedehnte Flächen benötigt werden und der Turnover je Anlage im Bereich mehrerer Jahre (bis Jahrzehnte) liegt. Ob das Verfahren wirtschaftlich (hohe Investitionskosten, dauernde Betriebskosten über lange Zeiträume) rentabel ist, müssen erst noch zu erstellende Vergleichsrechnungen ergeben.

Mikrobieller Abbau mit Pilzenzymen: Bei diesem Verfahren basieren die Überlegungen darauf, dass Pilze unter aeroben Bedingungen lignolytische (holzzersetzende) Enzyme bilden, die den Abbau von Stoffen über die Bildung unspezifischer Radikale initiieren und somit in der Lage sein sollten, perfluorierte Verbindungen abzubauen. Daher wurden entsprechende Pilze auf ihr PFAS-Abbaupotential untersucht (Wang et al., 2014, Tseng, 2014).

Teilerfolge wurden verzeichnet, so konnten PFOA oder auch die Vorläuferverbindung 6:2-FTOH zu kürzerkettigen Verbindungen abgebaut werden. Eine vollständige Mineralisierung konnte bisher jedoch noch nicht erreicht werden. Auch scheint ein Abbau der PFSA noch nicht möglich.

Dennoch wird in diesem Themengebiet weiterhin intensiv geforscht (Gao et al., 2010). Es scheint prinzipiell ein Potenzial zu geben, die PFAS-spezifischen Herausforderungen überwinden zu können. Allerdings ist in überschaubarer Zeit nicht mit der Entwicklung einer raschen, praktikablen, kosteneffektiven Pilzbehandlungstechnologie für anstehende PFAS-Sanierungsprojekte zu rechnen.

13.2 Deponierung

Die einfachste Form der „Entsorgung“ ist die Deponierung. Wie bereits verschiedentlich ausgeführt, sind die bereits vorhandenen Abfallgrenzwerte aufgrund der hohen Toxizität der PFAS sehr tief, weshalb eine reine Deponierung bei der Entsorgung von PFAS belastetem Boden- oder Untergrundmaterial in den meisten Fällen nicht in Frage kommt.

Im Hinblick auf die absehbare weitere Verschärfung der Grenzwerte und der Persistenz der PFAS sollte gemäss Ansicht der Autoren bereits heute ein generelles Ablagerungsverbot geprüft werden.

13.3 Fazit Abfall und Entsorgung

Sicher zerstört werden PFAS gemäss Literatur bei einer Temperatur von 1'000 bis 1'200 Grad Celsius. Das heisst, für die Abfallentsorgung von PFAS-Material kommen grundsätzlich thermische Abfallbehandlungsmöglichkeiten im obigen Temperaturbereich in Frage.

Es sind dies eine thermische Desorption, eine Sonderabfallverbrennungsanlage oder unter Umständen ein Zementwerk. Um die Schadstoffe aufzukonzentrieren, kann es Sinn machen, das Material vorher in einer Bodenwaschanlage zu behandeln. Eine reine Deponierung bei der Entsorgung von PFAS belastetem Boden- oder Untergrundmaterial kommt in den meisten Fällen aufgrund der tiefen Grenzwerte nicht in Frage und scheint aufgrund der Persistenz der Schadstoffgruppe auch nicht sinnvoll.

14 LITERATURVERZEICHNIS

- 3M Company, 2000. Sulfonated Perfluorochemicals in the Environment: Sources, Dispersion, Fate and Effects. <http://www.fluoridealert.org/wp-content/pesticides/pfos.fr.final.docket.0005.pdf> (08.08.2018).
- ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) (2014): Taux d'utilisation et coûts des différentes techniques et filières de traitement des sols et des eaux souterraines pollués en France, synthèse des données 2012. https://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/2015_taux-utilisation-et-couts-traitements-sols-eaux-souterraines.pdf (20.11.2020).
- Allmon, W. E., Everett, L. G., Lightner, A. T., Alleman, B., Boyd, T., & Spargo, B.J. (1999). Groundwater Circulation Well Technology Assessment. (NRL/PU/6115-99-384). Washington, DC: Naval Research Laboratory.
- Appleman, T., Higgins, C. P., Quinones, O., Vanderford, B., Kilstad, C., Ziegler-Holady, J., Dickenson, E. (2014): Treatment of poly and perfluoroalkyl substances in U.S. full-scale water treatment systems. *Water Research* 51, 246-255.
- Arcadis (2018-2020): Firmeninterne Daten.
- Asher, B. J., Wang, Y., De Silva, A. O., Backus, S., Muir, D. C., Wong, C. S., Martin, J. W. (2012): Enantiospecific perfluorooctane sulfonate (PFOS) analysis reveals evidence for the source contribution of PFOS-precursors to the Lake Ontario foodweb. *Environ. Sci. Technol.* 46(14), 7653-7660.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). (2009): Toxicological profile for perfluoroalkyls. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp200.pdf>.
- ATSDR (2018): Toxicological Profile for Perfluoroalkyls. Agency for Toxic Substances and Disease Registry - Division of Toxicology and Human Health Sciences - Environmental Toxicology Branch. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/TP.asp?id=1117&tid=237> (18.08.2018).
- Australian Government (2017): Department of Health: Health Based Guidance Values for PFAS. [https://www.health.gov.au/internet/main/publishing.nsf/Content/2200FE086D480353CA2580C900817CDC/\\$File/fs-Health-Based-Guidance-Values.pdf](https://www.health.gov.au/internet/main/publishing.nsf/Content/2200FE086D480353CA2580C900817CDC/$File/fs-Health-Based-Guidance-Values.pdf) (19.08.2018).
- Australian Government (2018a): Department of Health - Expert Health Panel for Per- and Poly-Fluoroalkyl Substances (PFAS). <http://www.health.gov.au/internet/main/publishing.nsf/Content/ohp-pfas-expert-panel.htm>.
- Australian Government (2018b): Department of Health - Expert Health Panel PFAS - Summary. <http://www.health.gov.au/internet/main/publishing.nsf/Content/ohp-pfas-expert-panel.htm>.
- Awad, E., Zhang, X., Bhavsar, S. P., Petro, S., Crozier, P. W., Reiner, E. J., Fletcher, R., Tittlemier, S.A., Braekevelt, E. (2011): Long-term environmental fate of perfluorinated compounds after accidental release at Toronto airport. *Environ. Sci. Technol.* 45(19), 8081-8089.
- Azzolini, D.C. (2014): Desorptive behavior of perfluoroalkyl acids and perfluoroalkyl acid precursors from aqueous film-forming foam impacted soils and aquifer materials. Colorado School of Mines, MSc-Thesis. https://dspace.library.colostate.edu/bitstream/handle/11124/10634/Azzolini_mines_0052N_10548.pdf?sequence=1 (16.04.2018).

- Bayerisches Landesamt für Umwelt (2012): Medienübergreifende Umweltanalytik persistenter Perfluorotenside und Bestimmung (semi)flüchtiger Vorläuferverbindungen: PFAS in der Umwelt.
- Bei, Y. Deng, S., Du, Z., Wang, B., Huang, H., Yu, G. (2014): Sorption of perfluorooctane sulfonate on carbon nanotubes: influence of pH and competitive ions. *Water Science & Technology* 69.7, 1489-1495.
- Benskin, J. P., Ikonomidou, M. G., Gobas, F. A., Begley, T. H., Woudneh, M. B., Cosgrove, J. R. (2013): Biodegradation of N-ethyl perfluorooctane sulfonamido ethanol (EtFOSE) and EtFOSE-based phosphate diester (SAmPAP diester) in marine sediments. *Environ. Sci. Technol.* 47(3), 1381-1389.
- Berghof Analytik + Umweltengineering GmbH, Pilotstudie PFC in der Altlastenerfassung, 14.11.2014
- Blaine, A.C., Rich, C.D., Hundal, L.S., Lau, C., Mills, M.A., Harris, K.M., Higgins, C.P. (2013): Uptake of perfluoroalkyl acids into edible crops via land applied biosolids: field and greenhouse studies. *Environ. Sci. Technol.* 47, 14062-14069.
- Blotevogel, J., Giraud, R.J., Borch, T (2018): Reductive defluorination of perfluorooctanoic acid by zero-valent iron and zinc: A DFT-based kinetic model. *Chemical Engineering Journal* 335, 248-254.
- Bräunig, J., Baduel, C., Mueller, J. (2017): Queensland Alliance for Environmental Health Sciences, The University of Queensland, Australia Influence of a commercial sorbent on the leaching behaviour and bioavailability of selected perfluoroalkyl acids (PFAAs) from soil impacted by AFFF. Dioxin 2017. Vortrag
- Breuer, 2019: PFAS-Wirkungspfad Boden – Nutzpflanze. Präsentation am UBA-Fachgespräch «Sanierungsmanagement für grossflächige PFC-Kontaminationen». Karlsruhe 6./7. Mai 2019.
- Brewer, J. (Calgon Corporation). 2017. "Granular Activated Carbon: A Proven Solution for PFAS," presentation at the Cleanup Conference, September. <https://www.calgoncarbon.com/app/uploads/PFC-Webinar-Presentation-1-30-17.pdf>. (25.10.2018).
- Brusseau, M.L. (2018): Assessing the potential contributions of additional retention processes to PFAS retardation in the subsurface. *Science of the Total Environment* 613-614, 176-185.
- Buck, R.C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J.M., Cousins, I.T., de Voogt, P., Jensen, A.A., Kannan, K., Mabury, S.A., van Leeuwen, S.P. (2011): Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 7, 513-541.
- Bundesamt für Umwelt BAFU (2021): Konzentrationswerte für Stoffe, die nicht in Anhang 1 oder 3 AltIV enthalten sind, Stand 18.1.2021: <https://www.bafu.admin.ch/dam/bafu/de/dokumente/altlasten/fachinfo-daten/konzentrationswerte.pdf.download.pdf/konzentrationswerte.pdf>.
- Buser Andreas, Morf Leo, 2009: Substance Flow Analysis of PFOS and PFOA. Perfluorinated surfactants perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in Switzerland. *Environmental studies* no. 0922. Federal Office for the Environment, Bern: 144 pp.
- Butt, C.M., Muir, D.C.G., Mabury, S.A. (2014): Biotransformation pathways of fluortelomerbased polyfluoroalkyl substances: a review. *Environmental Toxicology and Chemistry* 33, 243-267.
- Campbell, T.Y., Vecitis, C.D., Mader, B.T., Hoffmann, M.R. (2009): Perfluorinated surfactant chain-length effects on sonochemical kinetics. *Journal of Physical Chemistry A* 113(36), 9834-9842.

- Carter, K.E., Farrell, J. (2008): Oxidative destruction of perfluorooctane sulfonate using boron-doped diamond film electrodes. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6111-6115.
- Casson, R., Chiang, S.-Y. (2018): Integrating total oxidizable precursor assay data to evaluate fate and transport of PFASs. *Remediation* 28, 71-87.
- Chen, D., Sharma, S.K. Mudhoo, A. (Hrsg.) (2012): *Handbook on Applications of Ultrasound. Sono-chemistry for Sustainability.* CRC Press, Boca Raton, FL.
- Cheng, J., Vecitis, C. D., Park, H., Mader, B. T., & Hoffmann, M. R. (2008). Sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in landfill groundwater: Environmental matrix effects. *Environmental Science & Technology*, 42(21), 8057-8063.
- Cheng, J., Vecitis, C.D., Park, H., Mader, B.T., Hoffmann, M.R. (2010): Sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in groundwater: Kinetic effects of matrix inorganics. *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44, 445-450.
- Chemsrc.com (2020): https://www.chemsrc.com/en/cas/80475-32-7_284591.html und https://www.chemsrc.com/en/cas/34455-29-3_566938.html. Stand 21.01.2020.
- Chiang, D. (2018): An electrocoagulation and electrooxidation treatment train to degrade perfluoroalkyl substances and other persistent organic contaminants in ground water. <https://www.serdp-estcp.org/Program-Areas/Environmental-Restoration/Contaminated-Groundwater/Persistent-Contamination/ER18-1278> (23.07.2018).
- Climate and Pollution Agency, Norway (2010): 8:2 Fluorotelomer alcohol. CAS No 678-39-7. Proposal for harmonized classification. CLH Report. https://echa.europa.eu/documents/10162/13626/clh_axvrep_norway_ftoh_en.pdf (10.04.2018).
- Colosi, L. M., Pinto, R. A., Huang, Q., Weber, W. J., Jr. (2009): Peroxidase-mediated degradation of perfluorooctanoic acid. *Environmental Toxicology and Chemistry* 28(2), 264-271.
- Conder, J.M., Hole, R.A., de Wolf, W., Russel, M.H., Buck, R.C. (2008): Are PFCAs bioaccumulative? A critical review and comparison with regulatory criteria and persistent lipophilic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 42, 995-1003.
- Cornelsen, M. (2015) Neues Verfahren zur Entfernung von per- und polyfluorierten Chemikalien aus komplex belasteten Wässern, gwf-Wasser, Abwasser 156, 918-925.
- Crimi, M., Holsen, T., Bellona C., Divine, C., Dickenson E. (2017): In situ treatment train for remediation of perfluoroalkyl contaminated groundwater: In situ chemical oxidation of sorbed contaminants (ISCO-SC). SERDP Project ER-2423.
- D'Agostino, L.A., Mabury, S.A. (2014): Identification of novel fluorinated surfactants in aqueous film forming foams and commercial surfactant concentrates. *Environ. Sci. Technol.*, 121-129.
- Danish Ministry of the Environment (2008): Survey and environmental/health assessment of fluorinated substances in impregnated consumer products and impregnating agents. <https://www2.mst.dk/udgiv/publications/2008/978-87-7052-845-0/pdf/978-87-7052-846-7.pdf> (10.04.2018).
- Danish Ministry of the Environment (2013): Survey of PFOS, PFOA and other perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances. Environmental Project No. 1475. <http://www.pharosproject.net/uploads/files/sources/1828/1398272495.pdf> (10.04.2018).

- Danish Ministry of Environment (2015): Perfluoroalkylated substances: PFOA, PFOS and PFOSA. Evaluation of health hazards and proposal of a health-based quality criterion for drinking water, soil and ground water. Environmental project No. 1665, 2015. Environmental Protection Agency. <https://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2015/04/978-87-93283-01-5.pdf> (19.08.2018).
- Delle Site, A. (2001): Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A Review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 30, 187-439.
- Deng, S., Yu, Q., Huang, J., Yu, G. (2010): Removal of perfluorooctane sulfonate from wastewater by anion exchange resins: Effects of resin properties and solution chemistry. *Water Research* 44, 5188-5195.
- Deng, S., Zheng, Y.Q., Xu, F.J., Wang, B., Huang, J., Yu, G. (2012): Highly efficient sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on a quaternized cotton prepared by atom transfer radical polymerization. *The Chemical Engineering Journal* 193-194, 154-160
- Department of Environment England and Wales (2004): Risk reduction strategy and analysis of advantages and drawbacks for perfluorooctane sulphonate (PFOS). https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/183154/pfos-riskstrategy.pdf (10.04.2018).
- Dickson, M. D. (2013). Method for treating industrial waste. <https://pericles.ipaus-tralia.gov.au/ols/auspat/applicationDetails.do?applicationNo=2012289835> (08.08.2018).
- Dickson, M. D. (2014). United States US 2014O190896A1 Patent Application. Pub. Date: Jul. 10, 2014. <https://patentimages.storage.googleapis.com/a4/4f/92/6864036f22203d/US20140190896A1.pdf> (08.08.2018).
- Dombrowski, P.M., Kakarla, P., Caldicott, W., Chin, Y., Sadeghi, V., Bogdan, D., Barajas-Rodriguez, F., Chiang, S.-Y. (2018): Technology review and evaluation of different chemical oxidation conditions on treatability of PFAS. *Remediation* 28, 135-150.
- Dow Liquid Separations (2000): DOWEX Ion Exchange Resins. *Fundamentals of Ion Exchange*. http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0032/0901b803800326ca.pdf (31.08.2018).
- Du, Z., Deng, S., Bei, Y., Huang, Q., Wang, B., Huang, J., Yu, G. (2014): Sorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various sorbents—A review. *Journal of Hazardous Materials* 274, 443-454.
- Eberle, D., Ball, R., Boving, T.B. (2017): Impact of ISCO treatment on PFAA co-contaminants at a former fire training area. *Environ. Sci. Technol.* 51, 5127-5136.
- Econindustries (2018): New Research into PFAs treatment. <https://www.econindustries.com/site-remediation/new-research-pfas-treatment> (03.08.2018).
- Edel, H.-G., Klopp, D., Drubel, J., Korte, D., Kellner, C., Rehnig, U. (2018): PFC-Grundwassersanierungen: Stand der Technik und Kostenvergleich. In: Franzius, V., Altenbockum, M., Gerhold, T. (Hrsg.): *Handbuch Altlastensanierung und Flächenmanagement (HdA)*. 83. Aktualisierung, 3. Aufl., März 2018, 5904.
- Edel, H.-G., Korte, D., Kellner, C., Schwerte, C., Rehnig, U. (2015): PFC-Grundwassersanierungen - Technologie und Kosten aus über fünf Jahren Praxiserfahrung. *Korrespondenz Wasserwirtschaft* 8 (9), 550-554.

- Edmiston, P.L. (2010): Osorb Patent US20130012379. <https://patents.google.com/patent/US20130012379A1/en>.
- EFSA (2008): Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts. Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food chain. (Question No EFSA-Q-2004-163), Adopted on 21 February 2008. The EFSA Journal 6(5), 1-131. European Food Safety Authority.
- EFSA (2018): Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM): Risk to human health related to the presence of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid in food. EFSA Journal 6(5), 5194.
- EFSA (2020): Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM): Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food. EFSA Journal 18(9). <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.2903/j.efsa.2020.6223>.
- Endpoint Consulting (2016): Bench-scale VEG research & development study: implementation memorandum for ex-situ thermal desorption of perfluoroalkyl compounds (PFCs) in soils. <http://www.endpoint-inc.com/wp-content/uploads/2016/05/VEG-Bench-Scale-PFCs-Soil.pdf> (01.08.2018).
- Environmental Sciences Group, Royal Military College, Kingston, Ontario (2015): Investigation of environmental PFAS contamination: sampling and analysis. https://www.researchgate.net/publication/275344322_Investigation_of_Environmental_PFAS_Contamination_Sampling_and_Analysis (10.04.2018).
- Enviro-pacific (2017): Treatment of PFAS in soils, sediments and water. http://www.enviro-pacific.com.au/wp-content/uploads/2016/09/Enviro-pacific_Treatment-of-PFAS.pdf. (01.08.2018).
- EPA Tasmania (2018): PFAS action plan. <https://epa.tas.gov.au/Documents/PFAS%20Action%20Plan%20for%20Tasmania,%20October%202018%20V1.1.pdf> (20.06.2020).
- EU (2011): PFOS EQS dossier: Perfluorooctane sulphonate. Priority substances, Communication & Information Resource Centre Administrator (CIRCA), Brussels, 19.01.2011. <https://circabc.europa.eu/sd/d/027ff47c-038b-4929-a84c-da3359acecee/PFOS%20EQS%20dossier%202011.pdf> (08.12.2019).
- EU, 2013, Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy (Text with EEA relevance). (2013/39/EU).
- EU (2020): Richtlinie 2020/2184 des Europäischen Parlaments und des Rates über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Neufassung), 16.12.2020.
- Evocra (2016): OCRA process overview. <https://evocra.com.au/about-us/our-story> (08.08.2018).
- Fan, D., Gilbert, E.J., Fox, T. (2017): Current state of in situ subsurface remediation by activated carbon-based amendments. Journal of Environmental Management 204, 793-803.
- Felizeter, S., McLachlan, M. S., De Voogt, P. (2014): Root uptake and translocation of perfluorinated alkyl acids by three hydroponically grown crops. Journal of Agricultural and Food Chemistry 62(15), 3334-3342.

- Fernandez, N.A., Rodriguez-Freire, L., Keswani, M., Sierra-Alvarez, R. (2016): Effect of chemical structure on the sonochemical degradation of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs). *The Royal Society of Chemistry Environmental Science: Water Research and Technology*.
- Frisbee SJ, Brooks AP, Jr., Maher A, Flensburg P, Arnold S, Fletcher T, Steenland K, Shankar A, Knox SS, Pollard C, Halverson JA, Vieira VM, Jin C, Leyden KM, Ducatman AM (2009 Dec.): The C8 health project: design, methods, and participants. In: *Environ Health Perspect* 117(12): 1873-1882.
- Frisbee SJ, Shankar A, Knox SS, Steenland K, Savitz DA, Fletcher T, Ducatman AM (2010 Sep.): Perfluorooctanoic acid, perfluorooctanesulfonate, and serum lipids in children and adolescents: results from the C8 Health Project. In: *Arch Pediatr Adolesc Med* 164(9): 860-869.
- Gao, D., Du, L., Yang, J., Wu, W.-M., Liang, H. (2010): A critical review of the application of white rot fungus to environmental pollution control. *Critical Reviews in Biotechnology*, 30, 70-77.
- Gellrich, V. (2014): Sorption und Verbreitung per- und polyfluorierter Chemikalien (PFAS) in Wasser und Boden. Dissertation, Justus-Liebig-Universität Giessen. <http://docplayer.org/14112233-Sorption-und-verbreitung-per-und-polyfluorierter-chemikalien-pfas-in-wasser-und-boden.html> (09.04.2018).
- Giesy, J. P., Naile, J. E., Khim, J. S., Jones, P. D., Newsted, J. L. (2010): Aquatic toxicology of perfluorinated chemicals. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 1202, 1-52.
- Gobelius, L., Ahrens, L., Wiberg, K. (2016): Uptake of per-and polyfluoroalkyl substances by plants. https://stud.epsilon.slu.se/9787/1/gobelius_i_161108.pdf (09.04.2018).
- Gobelius, L., Lewis, J., Ahrens, L. (2017): Plant uptake of per- and polyfluoroalkyl substances at a contaminated fire training facility to evaluate the phytoremediation potential of various plant species. *Environ. Scien. Technol.* 51, 12602-12610 <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.est.7b02926> (09.04.2018).
- Gole, V.L., Fishgold, A., Sierra-Alvarez, R., Deymier, P., Keswani, M. (2018): Treatment of (per) fluorooctanesulfonic acid (PFOS) using a large-scale sonochemical reactor. *Separation and Purification Technology* 194, 104-110.
- Gomez-Ruiz, B., Gómez-Lavín, S., Diban, N., Boiteux, V., Colin, A., Dauchy, X., & Urtiaga, A. (2017). Efficient electrochemical degradation of poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) from the effluents of an industrial wastewater treatment plant. *Chemical Engineering Journal*, 322, 196-204. doi:10.1016/j.cej. (04.04.2017).
- Hale, S.E., Arp, H.P.H., Slinde, G.A., Wade, E.J., Bjørseth, K., Breedveld, G.D., Straith, B.F., Moe, K.G., Jartun, M., Høisæter, Å. (2017): Sorbent amendment as a remediation strategy to reduce PFAS mobility and leaching in a contaminated sandy soil from a Norwegian firefighting training facility. *Chemosphere* 171, 9-18.
- Harding-Marjanovic, K. C., Houtz, E. F., Yi, S., Field, J. A., Sedlak, D. L., Alvarez-Cohen, L. (2015): Aerobic biotransformation of fluorotelomer thioether amido sulfonate (Lodyne) in AFFF-amended microcosms. *Environ. Sci. Technol.* 49(13), 7666-7674.
- Hauser, H., Füglistler, L., Scheffelmaier, T. (2020): Verwendung von Fluortensiden in der Galvanikbranche. Expertise im Auftrag des Bundesamts für Umwelt BAFU. Hauser + Walz GmbH, Flaach ZH.

- Heinicke, G. (1984). *Tribochemistry*. Akademie-Verlag, Berlin.
- Held, T. (2015): Boden- und Grundwasserkontaminationen mit PFAS bei altlastverdächtigen Flächen und nach Löschmitteleinsätzen - Arbeitshilfe zur flächendeckenden Erfassung, standortbezogenen historischen Erkundung und zur orientierenden Untersuchung (Projektstufe 1) (Projekt-Nr. B 4.14). Auftraggeber: Ministerium für Landwirtschaft, Umwelt und Verbraucherschutz Mecklenburg-Vorpommern, Schwerin (Länderfinanzierungsprogramm „Wasser, Boden und Abfall“, 2014). http://www.laenderfinanzierungsprogramm.de/cms/WaBoAb_prod/WaBoAb/Vorhaben/LABO/B_4.14/index.jsp (17.02.2018).
- Held, T. Reinhard, M. (2016): Analysierte PFAS – die Spitze des Eisbergs? Altlasten Spektrum 25 (05/16), 169-208.
- Higgins, C.P., Luthy, R.G. (2006): Sorption of perfluorinated surfactants on sediments. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 7251-7256.
- Higgins, C.P., Mcleod, P.B., Macmanus-Spencer, L.A., Luthy, R.G. (2007): Bioaccumulation of perfluorochemicals in sediments by the aquatic *oligochaete lumbriculus variegatus*. *Environ. Sci. Technol.* 41, 4600-4606.
- Hong, S., Khim, J.S., Wang, T., Naile, J.E., Park, J., Kwon, B.-O., Song, S.J., Ryu, J., Codling, G., Jones, P.D., Lu, Y., Giesy, J.P. (2015): Bioaccumulation characteristics of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in coastal organisms from the west coast of South Korea. *Chemosphere* 129, 157-163.
- Hopkins, Z.R., Sun, M., Dewitt, J.C., Knappe, D.R.U. (2018): Recently detected drinking water contaminants: GenX and other per- and polyfluoroalkyl ether acids. *Journal AWWA* 110:7, 13-28.
- Hori, H., Nagaoka, Y., Murayama, M., Kutsuna, S. (2008): Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids and alternative fluorochemical surfactants in hot water. *Environmental Science & Technology* 42: 7438-7443.
- Houde, M., Czub, G., Small, J.M., Backus, S., Wang, X., Alaee, M., Muir, D.C.G (2008): Fractionation and bioaccumulation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) isomers in a Lake Ontario food web. *Environ. Sci. Technol.* 42, 9397-9403.
- Houtz, E.F., Sedlak, D.L. (2012): Oxidative conversion as a means of detecting precursors to perfluoroalkyl acids in urban runoff. *Environ. Sci. Technol.* 46, 9342-9349.
- IARC (2018): Agents classified by the IARC Monographs, Volumes 1–117. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer. Perfluorooctanoic acid. <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono110-01.pdf> (18.08.2018).
- ITRC (2011): Development of performance specifications for solidification/stabilization. Interstate Technology Regulatory Council. https://www.itrcweb.org/GuidanceDocuments/solidification_stabilization/ss-1.pdf (31.07.2018).
- Jaffré, T., Kersten, W.J., Brooks, R.R., Reeves, R.D. (1979): Nickel uptake by the Flacourtiaceae of New Caledonia. *Proceedings of the Royal Society London*, 205 (Series B), 1160, 385-394.
- Janda, J., Lange, T., Riegel, M. (2017): Weitergehende Erfassung von PFC-Quellen im Einzugsbereich von Wasserwerken und Entfernung von kurz-kettigen, persistenten PFC. Hrsg.: DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V., Bonn.

- Jeon, J., Kannan, K., Lim, B.J., Guk An, K., Don Kim, S. (2011): Effects of salinity and organic matter on the partitioning of perfluoroalkyl acid (PFAs) to clay particles. *Journal of Environmental Monitoring* 13, 1803-1810. <http://xlink.rsc.org/?DOI=c0em00791a> (10.04.2018).
- Johnson, R.L., Anschutz, A.J. Smolen, J.M., Simcik, M.F., Penn, R.L. (2007): The adsorption of perfluorooctane sulfonate onto sand, clay, and iron oxide surfaces. *J. Chem. Eng. Data* 52, 1165-1170.
- Johnke, B., Gleis, M. (2010): Thermische Abfallbehandlung in Deutschland und Europa - Ein Überblick. https://www.sbb-mbh.de/fileadmin/media/publikationen/seminarunterlagen/2010-01-20/thermik_10_p_johnke.pdf (23.11.2020).
- Jones, P. D., Hu, W., De Coen, W., Newsted, J. L., Giesy, J. P. (2003): Binding of perfluorinated fatty acids to serum proteins. *Environ. Toxicol. Chem.* 22, 2639-2649.
- Kambala, V.S.R., and R. Maidu. 2013. Amine modified clay sorbents and methods for their use. U.S. Patent No. 0023408 A1, January 24, 2013. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Kawase, T., Iidzuka, J., Oida, T. (2010): A novel synthesis of SO₃H type gemini surfactant having semifluoroalkyl group as hydrophobic group. *Journal of Oleo Science* 59, 483-493.
- KEMI, S. C. A. (2015): Occurrence and use of highly fluorinated substances and alternatives. Report 7-15. <https://www.kemi.se/en/global/rapporter/2015/report-7-15-occurrence-and-use-of-highly-fluorinated-substances-and-alternatives.pdf> (10.04.2018).
- Kim, M.H., Wang, N., Chu, K.H. (2013): 6:2 Fluorotelomer alcohol (6:2 FTOH) biodegradation by multiple microbial species under different physiological conditions. *Appl Microbiol Biotechnol.* 98(4), 1831-1840.
- Kingshott, L. (2008): Remedial approaches for perfluorooctane sulfonate. MSc thesis, Imperial College London, Centre for Environmental Policy, London, UK.
- Klenow, S., Heinemeyer, G., Brambilla, G., Dellatte, E., Herzke, D., de Voogt, P. (2013): Dietary exposure to selected perfluoroalkyl acids (PFAAs) in four European regions. *Food Additives and Contaminants: Part A* 30(12), 2141-2151.
- Knepper, T.B., Frömel, T., Gremmel, C., van Driezum, I., Weil, H., Vestergren, R., Cousins, I. (2014): Understanding the exposure pathways of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) via use of PFASs-containing products – risk estimation for man and environment. UBA-Texte 47/2014. <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/understanding-the-exposure-pathways-of-per> (10.04.2018).
- Knox SS, Jackson T, Javins B, Frisbee SJ, Shankar A, Ducatman AM (2011): Implications of early menopause in women exposed to perfluorocarbons. In: *J Clin Endocrinol Metab* 96(6): 1747-1753.
- Kommission Human-Biomonitoring (2009): Referenzwerte für Perfluorooctansäure (PFOA) und Per-fluorooctansulfonsäure (PFOS) im Blutplasma. *Bundesgesundheitsblatt* (2009) Band 52, S. 878-885.
- Krippner, J., Brunn, H., Falk, S., Georgii, S., Schubert, S., Stahl, T. (2014): Effects of chain length and pH on the uptake and distribution of perfluoroalkyl substances in maize (*zea mays*). *Chemosphere* 94, 85-90.

- Kwadijk, C. J., Velzeboer, A. F., Koelmans, A.A (2013): Sorption of perfluorooctane sulfonate to carbon nanotubes in aquatic sediments. *Chemosphere* 90, 1631-1636.
- Landkreis Rastatt (2017): PFAS Problematik Im Regierungsbezirk Karlsruhe. PFAS-Infoabend. http://www.landkreis-rastatt.de/site/kreis-rastatt/get/documents_E304861418/kreis-rastatt/Objekte/03_Aktuelles/PFAS/2_Landwirtschaft.pdf. (10.04.2018).
- Lange, F.T. (2013): AOF – ein neuer Gruppenparameter für Organofluorverbindungen im Wasserkreislauf. In: Handlungsstrategien bei sich ändernden Rahmenbedingungen. Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser 60, ISSN 1434-5765, 47-59.
- Lange, F.T. (2014): Stand der PFAS-Analysentechnik: Einzelstoffanalytik und Entwicklung/ Normung des Gruppenparameters AOF. PFAS-Schadensfälle – Fachliche Grundlagen und Einzelfallbearbeitung, Workshop, Heidelberg, 04.06.2014.
- LANUV NRW (2011): Verbreitung von PFT in der Umwelt: Ursachen – Untersuchungsstrategie – Ergebnisse – Massnahmen. LANUV-Fachbericht 34. Hrgb.: Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz, Recklinghausen. https://www.lanuv.nrw.de/publikationen/details/?tx_cart_product%5Bproduct%5D=53&cHash=30aa5fabb2417ee9b2bd387f78264dec (11.04.2018).
- Lau, C. (2012): Perfluorinated compounds. *EXS* 101, 47-86.
- LAWA-LABO-Kleingruppe (2017): Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser – Per und polyfluorierte Verbindungen. LAWA-Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser. https://www.lawa.de/documents/03_anlage_3_bericht_gfs_fuer_pfc_endfassung_22_11_2017_2_1552302208.pdf (08.12.2019).
- Lee, H., D'Eon, J., Mabury, S. A. (2010): Biodegradation of polyfluoroalkyl phosphates as a source of perfluorinated acids to the environment. *Environ. Sci. Technol.* 44(9), 3305-3310.
- LfU Bayern (2014): Entwicklung von Aufbereitungsverfahren für PFC-haltige Grundwässer am Beispiel des Flughafens Nürnberg. Kurztitel: Löschschaum. Abschlussbericht. Bayerisches Landesamt für Umwelt.
- Li, L., Oliver, D.P., Kookana, R.S. (2018): A critical analysis of published data to discern the role of soil and sediment properties in determining sorption of per and polyfluoroalkyl substances (PFASs). *Science of the Total Environment* 628-629, 110-120.
- Lin, H., Wang, Y., Niu, J., Yue, Z., Huang, Q. (2015): Efficient sorption and removal of perfluoroalkyl acids (PFAAs) from aqueous solution by metal hydroxides generated in situ by electrocoagulation. *Environ. Sci. Technol.* 49, 10562-10569.
- Liu, J., Avendaño, S.M. (2013): Microbial degradation of polyfluoroalkyl chemicals in the environment: A review. *Environment International* 61, 98-114.
- Liu, J., Lee, L.S. (2007): Effect of fluorotelomer alcohol chain length on aqueous solubility and sorption by soils. *Environ. Sci. Technol.* 41, 5357-5362.
- Lopez-Espinosa MJ, Fletcher T, Armstrong B, Genser B, Dhatariya K, Mondal D, Ducatman A, Leonardi G (2011 Oct.): Association of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) with Age of Puberty among Children Living near a Chemical Plant. In: *Environ Sci Technol* 45(19): 8160-8166.

- Lopez-Espinosa MJ, Mondal D, Armstrong B, Bloom MS, Fletcher T (2012 Jul.): Thyroid function and perfluoroalkyl acids in children living near a chemical plant. In: *Environ Health Perspect* 120(7): 1036-1041.
- Luo, Q., Zhao, C., Liu, G., Ren, H. (2016): A porous aromatic framework constructed from benzene rings has a high sorption capacity for perfluorooctane sulfonate. *Scientific Reports* 6:20311, 1-9.
- Mader, B.T., Vecitis, C.D., Hoffmann, M.R. (2010): Ultrasonically induced cavitation of Fluorochemicals. Patent. US 2010/0089841 A1, Released: Apr. 15, 2010.
- McCleaf, P., Englund, S., Östlund, A., Lindegren, K., Wiberg, K., Ahrens, L. (2017): Removal efficiency of multiple poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water using granular activated carbon (GAC) and anion exchange (AE) column tests. *Water Research* 120, 77-87.
- McGregor, R. (2018): In situ treatment of PFAS-impacted groundwater using colloidal activated carbon. *Remediation* 28, 33-41.
- Merino, N., Qu, Y., Deeb, R.A., Hawley, E.L., Hoffmann, M.R., Mahendra, S. (2016): Degradation and removal methods for perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in water. *Environm. Engin. Sci.* 33 (9), 1-35.
- Moermond, C.T.A., Verbruggen, E.M.J., Smit C.E. (2010): (Environmental risk limits for PFOS. RIVM Report 601714013/2010.
- MTM Research Centre (2017): Protocol for the sampling of water as a core matrix in the UNEP/GEF GMP2 projects for the analysis of PFOS. Component 2. Abiotic Samples. Eds. Chemicals and Waste Branch: Economy Division, United Nations Environment Program. <https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/21022/SOP%20Water%20Sampling%202017%20En.pdf?sequence=1&isAllowed=y> (17.02.2018).
- Müller, C. E., De Silva, A.O., Small, J., Williamson, M., Wang, X., Morris, A., Katz, S., Gamberg, M., Muir, D.C.G. (2011): Biomagnification of perfluorinated compounds in a remote terrestrial food chain: Lichen - Caribou - Wolf. *Environ. Sci. Technol.* 45, 8665-8673.
- Naidu, R. (2015): AFFF contaminated soil and water: risks, remedial options. Vortrag. https://www.parliament.vic.gov.au/images/stories/committees/enrc/Fiskville_training_college/transcripts/Presentations/Ravi_Naidu_Presentation.pdf (31.07.2018)
- NGWA (National Ground Water Association) (2017): Groundwater and PFAS: State of Knowledge and Practice <https://www.ngwa.org/what-is-groundwater/groundwater-issues/Groundwater-and-PFAS>. (05.04.2018).
- Niu, J. Lin, H., Gong, C., Sun, X. (2013): Theoretical and experimental insights into the electrochemical mineralization mechanism of perfluorooctanoic acid. *Environ. Sci. Technol.* 47, 14341-14349.
- NTP (2016): Systematic review of immunotoxicity associated with exposure to perfluorooctanoic acid (PFOA) or perfluorooctane sulfonate (PFOS). National Toxicology Program. https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/about_ntp/monopceerrvw/2016/july/draftsystematicreviewimmunotoxicityassociatedpfoa_pfos_508.pdf.

- Nürenberg, G., Nödler, K., Scheurer, M., Lange, T.F. (2018): Weiterentwicklung und Validierung einer Methode zum spurenanalytischen Nachweis von polyfluorierten Alkylphosphaten (PAP) im Boden unter Einbeziehung von Perfluoraktansulfonamidoethanol-basierten Phosphateestern (SAmPAP). DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe.
- Ochoa-Herrera, V., Field, J.A., Luna-Velasco, A., Sierra-Alvarez, R (2016): Microbial toxicity and biodegradability of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and shorter chain perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs). *Environ Sci Process Impacts* 18, 1236-1246.
- Ochoa-Herrera, V., Sierra-Alvarez, R., Somogyi, A., Jacobsen, N.E., Wysocki, V.H., Field, J.A. (2008): Reductive defluorination of perfluorooctane sulfonate. *Environ. Sci. Technol.* 42 (9), 3260-3264
- OECD (2008): SIDS Initial Assessment Profile -Ammonium Perfluorooctanoate & Perfluorooctanic Acid. <http://webnet.oecd.org/hpv/ui/handler.axd?id=c4b4700f-48f3-4aca-b6a7-6606b1a4fa48> (08.12.2019).
- OECD (2014): OECD Portal on Perfluorinated Compounds. <http://www.oecd.org/ehs/pfc/> (10.04.2018).
- OPEC-Systems (2018a): OPEC Downhole Foam Fractionation (DFF). https://opecsystems.com/files/OPEC_Systems_PFAS_Solutions.pdf
- OPEC-Systems (2018b): https://opecsystems.com/files/SAFF_brochure.pdf
- Pan, G., Jia, C., Zhao, d., You, C., Chen, h., Jiang, G. (2009): Effect of cationic and anionic surfactants on the sorption and desorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on natural sediments. *Environmental Pollution* 157, 325-330.
- Plumlee, M.H., Larabee, J., Reinhard, M. (2008): Perfluorochemicals in water reuse. *Chemosphere* 72, 1541-1547.
- Prevedouros, K., Cousins, I.T., Buck, R.C., Korzeniowski, S.H. (2006): Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates. *Environ. Sci. Technol.* 40, 32-44.
- Qu, Y., Zhang, C., Li, F., Chen, J., Zhou, Q. (2010b): Photo-reductive defluorination of perfluorooctanoic acid in water. *Water Research* 44, 2939-2947.
- Rahman, M.F., Peldszus, S., Anderson, W.B. (2014a): Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: a review. *Water Res.* 50, 318-340.
- Rahman, S.M., Eckelman, M.J., Onnis-Hayden, A., Gu, A. Z. (2014b): Environmental sustainability assessment of technologies for removal of contaminants of emerging concern. *Proceedings of the Water Environment Federation* 16, 6455-6469.
- Rattanaoudom, R., Visvanathan, C., Boontanon, S. K. (2012): Removal of concentrated PFOS and PFOA in synthetic industrial wastewater by powder activated carbon and hydrotalcite. *Journal of Water Sustainability* 2, 245–258.
- Regenesis. (2017). PlumeStop® Liquid Activated Carbon™. <https://regenesis.com/eur/remediation-products/plumestop-liquid-activated-carbon/>.
- Rippen, G. (2014): Umweltchemikalien: Eigenschaften, Vorkommen, Wirkung, Literatur, Grenz- und Richtwerte, Losebl.-Ausg., Ecomed, Landsberg/Lech, 2. Aufl. (Stand 2014).

- RIVM (2017a): Onderzoek naar indicatieve waterkwaliteitsnormen voor stoffen in de GenX-technologie. Briefrapport 2017-0045. <https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/2017-0045.pdf>.
- RIVM (2017b): Water quality standards for PFOA. A proposal in accordance with the methodology of the Water Framework. Rodriguez-Freire, L., Abad-Fernandez, N., Sierra-Alvarez, R., Hoppe-Jones, C., Peng, H., Giesy, J.P., Snyder, S., Keswani, M. (2016): Sonochemical degradation of perfluorinated chemicals in aqueous film-forming foams. *Journal of Hazardous Materials* 317, 275-283.
- Rodriguez-Freire, L., Balachandran, R., Sierra-Alvarez, R., Keswani, M. (2015) Effect of sound frequency and initial concentration on the sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS). *Journal of Hazardous Materials* 300, 662-669.
- Ross, I., J. Hurst, J. Miles, E. Houtz, J. McDonough and J. Burdick. (2017). Remediation of poly- and perfluoro alkyl substances: Developing remediation technologies for emerging challenges. Proceedings of the Fourth International Symposium on Bioremediation and Sustainable Environmental Technologies, Battelle, Miami. May 22-25, 2017.
- Ruffing, D. Ryan, C. Wagner, M. Kuhn, J. (2013): In-situ remediation using soil mixing. *Geo-Strata - Geo Institute of ASCE*, Vol. 17, No.4, 46-52.
- Russel, M.H., Berti, W.R., Szostek, B., Buck, R.C. (2008): Investigation of the biodegradation potential of a fluoroacrylate polymer product in aerobic soils *Environ. Sci. Technol.* 42, 800-807.
- Savitz DA, Stein CR, Elston B, Wellenius GA, Bartell SM, Shin HM, Vieira VM, Fletcher T (2012 Aug.): Relationship of perfluorooctanoic Acid exposure to pregnancy outcome based on birth records in the mid-ohio valley. In: *Environ Health Perspect* 120(8): 1201-1207.
- Silva, J.A.K., Martin, W.A., Johnson, J.L., McCray, J.E. (2019): Evaluating air-water and NAPL-water interfacial adsorption and retention of perfluorocarboxylic acids within the vadose zone. *Journal of Contaminant Hydrology* 223, 103472.
- Schaefer, C.E., Andaya, C., Urtiaga, A. McKenzie, E.R., Higgins, C.P. (2015): Electrochemical treatment of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) in groundwater impacted by aqueous film forming foams (AFFFs). *Journal of Hazardous Materials* 295, 170-175.
- Senevirathna, S.T., Tanaka, S., Fujii, S., Kunacheva, C., Harada, H., Shivatoki, B.R., Okamoto, R. (2010): A comparative study of sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) onto granular activated carbon, ion-exchange polymers and nonion-exchange polymers. *Chemosphere* 80, 647-651.
- Somborn-Schulz, A. Bruzzano, S., Fastabend, A., Moehle, E. (2012) Perfluor-ad: new biosorbents for the purification of an aqueous media contaminated with PFC. Fraunhofer Umsicht, Oberhausen. Poster. <https://www.umsicht.fraunhofer.de/content/dam/umsicht/de/dokumente/pressemitteilungen/2012/120110-poster-pft-en.pdf> (08.08.2018).
- Song, Z., Tang, H. Wang, N., Zhu, L. (2013): Reductive defluorination of perfluorooctanoic acid by hydrated electrons in a sulfite-mediated UV photochemical system. *Journal of Hazardous Materials* 262, 332-338.
- Soriano, A., Gorri, D. Urtiaga, A. (2017): Efficient treatment of perfluorohexanoic acid by nanofiltration followed by electrochemical degradation of the NF concentrate. *Water Research* 112, 147-156.

- Stahl, T., Heyn, J., Thiele, H., Hüther, J., Failing, K., Georgii, S., Brunn, H. (2009): Carryover of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) from soil to plants. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 57(2), 289-98.
- Stahl, T., Riebe, R.A., Falk, S., Failing, K., Brunn, H. (2013): 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. *J. Agric. Food Chem.* 61, 1784-1793.
- Stewart, R., Clark, C., Kirk, J., Elsworth, J., Lawrence, C. (2018): Immobilization of AFFF-contaminated soil using activated carbon and aluminium hydroxide. Poster. https://static1.squarespace.com/static/5c5503db4d546e22f6d2feb2/t/5c7338b8e79c704c50ca2cb8/1551055033395/Z096-01_-_RemBind_-_Poster_-_FLUOROS_2015.pdf
- Szabo, J., Hall, J., Hall, J., Magnuson, M., Panguluri, S., Meiners, G. (2017): Treatment of perfluorinated alkyl substances in wash water using granular activated carbon and mixed media. USEPA Office of Research and Development, EPA/600/R-17/175.
- Tang, J., Zhang, Y., Zha, Y., Li, X., Fan, S. (2017): Oxalate enhances desorption of perfluorooctane sulfonate from soils and sediments. *Water Air Soil Pollut.* 228-462.
- Teng, H. (2012): Overview of the development of the fluoropolymer industry. *Appl. Sci.* 2, 496-512.
- TGD (2011): Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report -2011-055, Guidance Document No. 27 (2011) 1-203.
- Transport Canada (2016): Per- and polyfluorinated alkyl substances. Field sampling guidance.
- Trautmann, A., Schell, H., Schmidt, K., Mangold, K., Tiehm, A. (2015): Electrochemical degradation of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in groundwater. *Water Science and Technology* 71, 1569-1575.
- Tseng, N., Wang, N., Szostek, B., Mahendra, S. (2014): Biotransformation of 6:2 fluorotelomer alcohol (6:2 FTOH) by a wood-rotting fungus. *Environ. Sci. Technol.* 48, 4012-4020.
- Umweltbundesamt (UBA) (2020), Sanierungsmanagement für lokale und flächenhafte PFAS-Kontaminationen – Abschlussbericht, https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikationen/2020-07-13_texte_137-2020_handbuch_pfas.pdf.
- Universität Bern (2016), Verwertungs- und Entsorgungsverfahren. http://www.rohstoff.unibe.ch/rohstoff/uploads/media/ausbildung/PDF%20Altlastenkurs%202016/22_Eiermann2016Bern1.pdf
- Urtiaga, A., Fernández-González, C., Gómez-Lavín, S., Ortiz, I. (2015): Kinetics of the electrochemical mineralization of perfluorooctanoic acid on ultrananocrystalline boron doped conductive diamond electrodes. *Chemosphere* 129, 20-26.
- US EPA (2009): Long-chain perfluorinated chemicals (PFCs) action plan. https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-01/documents/pfcs_action_plan1230_09.pdf (16.04.2018).
- VDZ gGmbH (2015): Einsatz alternativer Rohstoffe im Zementherstellungsprozess, Technischer Bericht A-2015/0117-2.

- Vecitis, C.D., Park, H., Cheng, J., Mader, B.T., Hoffmann, M.R. (2008) Enhancement of Perfluorooctanoate and Perfluorooctanesulfonate Activity at Acoustic Cavitation Bubble Interfaces. *The Journal of Physical Chemistry C* 112(43), 16850-16857.
- Vecitis, C.D., Wang, Y., Cheng, J., Park, H., Mader, B.T., Hoffmann, M.R. (2010): Sonochemical degradation of perfluorooctanesulfonate in aqueous film-forming foams. *Environ Sci Technol* 44(1), 432-438.
- Vestergren, R., Cousins, I. T., Trudel, D., Wormuth, M., Scheringer, M. (2008): Estimating the contribution of precursor compounds in consumer exposure to PFOS and PFOA. *Chemosphere* 73(10), 1617-1624.
- Vierke, L., Berger, U., Cousins, I.T. (2013): Estimation of the acid dissociation constant of perfluoroalkyl carboxylic acids through an experimental investigation of their water-to-air transport. *Environ. Sci. Technol.* 47, 11032-11039.
- Vierke, L., Möller, A., Klitzke, S. (2014): Transport of perfluoroalkyl acids in a water-saturated sediment column investigated under near-natural conditions. *Environmental Pollution* 186, 7-13.
- Wagner, A., Raue, B., Brauch, H.-J., Worch, E., Lange, F.T. (2013): Determination of absorbable organic fluorine from aqueous environmental samples by adsorption to polystyrene-divinylbenzene based activated carbon and combustion ion chromatography. *J. Chromatogr. A*, 1295, 82-89.
- Wang, F., Lu, X., Li, X.-y., Shih, K. (2015): Effectiveness and mechanisms of defluorination of perfluorinated alkyl substances by calcium compounds during waste thermal treatment. *Environ. Sci. Technol.* 49, 5672-5680
- Wang, Z., Cousins, I.T. (2015): Hazard assessment of fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl acids (PFAAs) and their precursors: Status quo, ongoing challenges and possible solutions. *Environment International* 75, 172-79.
- Wang, Z., Goldenmann, G., Tugran, T., McNeil, A., Jones, M. (2020): Per- and polyfluoroalkylether substances: identity, production and use. Nordic Working Paper prepared for the Nordic Council of Ministers.
- Wang, Z., Cousins, I.T., Scheringer, M., Hungerbühler, K. (2013): Fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs), perfluoroalkane sulfonic acids (PFSAAs) and their potential precursors. *Environment International* 60, 242-248.
- Wang, N., Szostek, B., Mahendra, S. (2014): Biotransformation of 6:2 fluorotelomer alcohol (6:2 FTOH) by a wood-rotting fungus. *Environ. Sci. Technol.* 48, 4012-4020.
- Wang, Z., DeWitt, J. C., Higgins, C. P., Cousins, I. T. (2017). A never-ending story of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)? *Environ. Sci. Technol.* 51, 2508-2518.
- Watanabe, N., Takemine, S., Yamamoto K., Haga Y., Takata M. (2016). Residual organic fluorinated compounds from thermal treatment of PFOA, PFHxA and PFOS sorbed onto granular activated carbon (GAC). *J Mater Cycles Waste Manag*, 18, 625-630.
- Weber, A., Barber, L.B., LeBlanc, D.R., Sunderland, E.M., Vecitis, C.D. (2017): Geochemical and hydrologic factors controlling subsurface transport of poly- and perfluoroalkyl substances, Cape Cod, Massachusetts. *Environ. Sci. Technol.* 51, 4269-4279.

- Woodard, S., Berry, J., Newman, B. (2017): Ion exchange resin for PFAS removal and pilot test comparison to GAC. *Remediation Journal* 27, 19-27.
- Woudneh, M.B., Chandramouli, B., Hamilton, C., Grace, R. (2019): Effect of sample storage on the quantitative determination of 29 PFAS: Observation of analyte interconversions during storage. *Environ. Sci. Technol.* 53, 21, 12576-12585.
- Xiao, L., Ling, Y., Alsaiee, A., Li, C., Helbling, D.E., Dichtel, W.R. (2017): β -Cyclodextrin polymer network sequesters perfluorooctanoic acid at environmentally relevant concentrations. *J. Am. Chem. Soc.* 139, 7689–7692.
- Xiao, X., Ulrich, B. A., Chen, B., & Higgins, C. P. (2017): Sorption of poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) relevant to aqueous film-forming foam (AFFF)-impacted groundwater by biochars and activated carbon. *Environm. Sci. Technol.*, 51, 6342-6351.
- Yamada, T., Taylor, P. (2003): Laboratory scale thermal degradation of PFOS and related precursor. University of Dayton Research Institute. Final Report
- Yamada, T., Taylor, P. Buck, R. Kaiser, M. Giraud, R. (2005): Thermal Degradation of Fluorotelemer Treated Articles and Related Materials. *Chemosphere* 61, 974-984.
- Yang, B., Han, Y. Yu, G., Zhuo, Q., Deng, S., Wud, J., Zhang, P. (2016): Efficient removal of perfluoroalkyl acids (PFAAs) from aqueous solution by electrocoagulation using iron electrode. *Chemical Engineering Journal* 303, 384-390.
- Yao, Y., Sack, T.U., Volchek, K, Brown, C.E. (2015) PFC-contaminated soil and its remediation strategies: A review. *Proceedings of the 38th AMOP Technical Seminar. Environment Canada, Ottawa, ON, 314-339.*
- Yu, Q., Deng, S., Yu, G. (2008): Selective removal of perfluorooctane sulfonate from aqueous solution using chitosan-based molecularly imprinted polymer sorbents. *Water Research* 42, 3089-3097.
- Yu, Q., Zhangk, S., Deng, J., Huang, G., Yu, G. (2009): Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluoro-octanoate on activated carbons and resin: Kinetic and isotherm study." *Water Resources* 43: 1150-1158.
- Zaggia, A., Conte, L., Falletti, L. Fant, M., Chiorboli, A. (2016): Use of strong anion exchange resins for the removal of perfluoroalkylated substances from contaminated drinking water in batch and continuous pilot plants. *Water Research* 91, 137-146.
- Zeilmaker, M.J., Fragki, S., Verbruggen, E.M.J., Bokkers, B.G.H., Lijzen, J.P.A. (2018): Mixture exposure to PFAS: A Relative Potency Factor approach. Hrgb.: RIVM: Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu. [http://nl.sitestat.com/rivm/rivm-nl/s?2018-0070&ns_type=pdf&ns_url=\[http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/2018-0070.pdf\]](http://nl.sitestat.com/rivm/rivm-nl/s?2018-0070&ns_type=pdf&ns_url=[http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/2018-0070.pdf]).
- Zhang, K., Huang, J., Yu, G., Zhang, Q., Deng, S., & Wang, B. (2013). Destruction of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) by ball milling. *Environmental Science & Technology*, 47(12), 6471-6477.
- Zhao, H., Guan, Y., Zhang, G., Zhang, Z., Tan, F., Quan, X., Chen, J. (2013): Uptake of perfluorooctane sulfonate (PFOS) by wheat (*Triticum aestivum* L.) plant. *Chemosphere* 91, 139-144.

- Zhi, Y. (2017): Sorption of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) by natural and anthropogenic carbonaceous sorbents. McGill University, Department of Civil Engineering and Applied Mechanics, Montreal, Quebec, Canada, PhD-Thesis.
- Zhi, Y., Liu, J. (2015): Sorption of perfluoroalkyl acids by carbonaceous sorbents: Effect of carbon surface chemistry. *Environ Pollut.* 202, 168-176.
- Zhi, Y., Liu, J. (2016): Surface modification of activated carbon for enhanced sorption of perfluoroalkyl acids from aqueous solutions. *Chemosphere* 144, 1224-1232.
- Zhu, R., Chen, Q., Zhou, Q., Xi, Y., Zhu, J., He, H. (2016): Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review. *Applied Clay Science* 123, 239-258.
- Zhuo, Q., Deng, S., Yang, B., Huang, J., & Yu, G. (2011). Efficient electrochemical oxidation of perfluorooctanoate using a Ti/SnO₂-Sb-Bi anode. *Environm. Sci. Technol.* 45, 2973-2979.
- Zhuo, Q., Deng, S., Yang, B., Huang, J., Wang, B., Zhang, T., Yu, G. (2012): Degradation of perfluorinated compounds on a boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta* 77, 17-22.
- Zhou, Q., Pan, G., Shen, W. (2013): Enhanced sorption of perfluorooctane sulfonate and Cr(VI) on organo montmorillonite: influence of solution pH and uptake mechanism. *Adsorption* 19, 709-715.

Arcadis Schweiz AG hat diesen Bericht unter Einsatz ihres besten professionellen Könnens und in Übereinstimmung mit allgemein anerkannten Grundsätzen ausgeführt. Die Erkenntnisse und Schlussfolgerungen im Untersuchungsbericht stützen sich auf die der Arcadis Schweiz AG zum Zeitpunkt der Berichtverfassung vorliegenden Informationen. Diese Erkenntnisse und Schlussfolgerungen können nicht unüberprüft auf zukünftige Verhältnisse übertragen werden.

