

PFAS in Massenabfällen



Bern, 11.11.2024

Im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU)

Impressum

Auftraggeber: Bundesamt für Umwelt (BAFU), Abt. Abfall und Rohstoffe, CH-3003 Bern

Das BAFU ist ein Amt des Eidg. Departements für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK).

Auftragnehmer: Fachstelle Sekundärrohstoffe, Institut für Geologie, Universität Bern

Autor/Autorin: Gisela Weibel, Patrick Kämpfer

Begleitung BAFU: André Laube

Hinweis: Diese Studie/dieser Bericht wurde im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU) verfasst. Für den Inhalt ist allein der Auftragnehmer verantwortlich.

Inhalt

1	Ausgangslage.....	1
1.1	Hintergrund	1
1.2	Vorarbeiten.....	1
2	Ziele des Projekts.....	1
3	Probenahme.....	2
3.1	Nassschlacke <5 mm.....	2
3.2	Nassschlacke <16 mm.....	2
3.3	Trockenschlacke <16 mm	2
3.4	Sauer gewaschene Asche.....	2
3.5	Sauer gewaschene Asche Peroxid.....	2
3.6	Holzasche.....	2
3.7	Klärschlammasche	3
3.8	Mischabbruch	3
4	Versuchsdurchführung	4
4.1	Probenaufbereitung.....	4
4.2	Herstellung der Eluate	4
4.3	Analytik	5
5	Resultate und Diskussion	6
5.1	Feststoff	6
5.2	Eluate	6
5.3	Vergleich Feststoff-Eluate	8
6	Zusammenfassung.....	9
7	Weiterer Forschungsbedarf	9
8	Literaturverzeichnis	9

1 Ausgangslage

1.1 Hintergrund

PFAS sind aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften für verschiedene technische Anwendungen sehr geeignet und werden in der Industrie in grossen Mengen verwendet. PFAS stecken in Alltagsprodukten wie Arzneimittel, Kosmetika oder Weichmacher und können sich potenziell in den Verbrennungsrückständen anreichern. Ihr vielseitiger Einsatz führt dazu, dass die Verbindungen in Böden und im Grundwasser messbar sind. PFAS sind derzeit in den Umweltüberwachungsprogrammen kaum erfasst und ihr Verhalten und Einflüsse in der Umwelt sind weitestgehend unbekannt.

1.2 Vorarbeiten

Um Deponieraum zu schonen und die Ablagerung von Verbrennungsrückständen ohne Ressourcenpotential nachhaltig zu verbessern, wurde das Projekt „SENKATO“ (Auftraggeber VBSA) aufgezogen. Das Projekt hat zum Ziel, eine Guideline zu erstellen, die Angaben zur gezielten und kontrollierten Mischung verschiedener Rückstände aus der Kreislaufwirtschaft auf dem Typ-D Kompartiment enthält. Dazu werden konkrete Angaben zum Einbau der Rückstände gemacht, wie z.B. Angaben zur vorgängigen Lagerung/Behandlung und den Mischungsverhältnissen der Verbrennungsrückstände. Der Fokus dabei liegt auf einem sicheren Einbau (Arbeitsschutz), sowie der bautechnischen und chemischen Stabilität der Deponie, welche im Zusammenhang mit der Deponienachsorge von zentralem Interesse sind.

Für das Projekt SENKATO wurden in den letzten Monaten an vier Deponie-Typ-D Standorten insgesamt 7 Verbrennungsrückstände beprobt, welche als repräsentative Rückstände gemäss dem Stand der Technik für die Schweiz angesehen werden können.

- Nassschlacke <5 mm
- Nassschlacke <16 mm
- Trockenschlacke <16 mm
- Sauer gewaschene Asche
- Sauer gewaschene Asche Peroxid
- Holzasche (Mischung aus Natur- und Altholz)
- Klärschlammasche

Die Abfälle werden einzeln und als Mischungen physikalisch-chemisch charakterisiert und das Schadstoffpotential mit Eluattests ermittelt. Dabei steht die Untersuchung von anorganischen Schadstoffen im Vordergrund. Nicht im Fokus des Projekts SENKATO stehen per- und polyfluorierte Alkylverbindungen (PFAS).

2 Ziele des Projekts

Das Ziel des Projekts ist eine Bestandsaufnahme der PFAS-Belastung in Verbrennungsrückständen. Zusätzlich wird eine Mischabbruch-Feinfraktion in die Studie einbezogen. Feststoffanalysen geben eine Übersicht zum Schadstoffpotential und mit zusätzlichen Eluattests können Tendenzen zum Freisetzungspotential von PFAS aus den untersuchten Abfällen erkannt werden.

Aus den Untersuchungen resultiert eine Übersicht mit der relevanten Charakteristik der Abfälle, der Auswertung der Analysendaten und einem Interpretationsapproach.

3 Probenahme

Die Proben wurden allesamt von den Deponiebetreibern selbst genommen. Sie wurden angewiesen, über mehrere Tage mehrere Inkremente zu beproben und diese zu einer Gesamtprobe zusammenzuführen. Mit diesem Vorgehen soll sichergestellt werden, dass tägliche Schwankungen bei der Aufbereitung der Materialien ausgeglichen werden und eine für den Betrieb repräsentative Probe resultiert.

3.1 Nassschlacke <5 mm

Probenahme: Während zehn Tagen (14.08.-25.08.23) täglich drei Inkremente à 19 kg über den Tag verteilt gesammelt.
Gelieferte Probemenge: 580 kg

3.2 Nassschlacke <16 mm

Probenahme: Während zehn Tagen (11.08.-25.08.23) täglich ein Inkrement à 30 kg während 10 min, gesammelt
Gelieferte Probemenge: 300 kg

3.3 Trockenschlacke <16 mm

Probenahme: Proben der vier Einzelaktionen aus routinemässigem Monitoring
Probenmengen:

Grobschlacke (GS): 650 kg
Magnetische Schlacke (MS): 400 kg
Feinschlacke (FS): 450 kg
Schlackenstaub (SS): 140 kg

Herstellung einer Mischprobe à 656 kg durch die Fachstelle
GS/MS/FS/SS 49.5/30.5/15.0/5.0%

3.4 Sauer gewaschene Asche

Herkunft: Sauer gewaschene Asche diverser KVA's
Probenahme: Beprobung von jeweils einem 8.5L-Kübel während drei unterschiedlichen Tagen bei Anlieferung auf der Deponie
Gelieferte Probemenge: 40 kg

3.5 Sauer gewaschene Asche Peroxid

Herkunft: Sauer gewaschene Asche unter oxidativen Bedingungen durch Wasserstoffperoxidzugabe während der FLUWA.
Probenahme: Beprobung einer Lastwagenlieferung bei Anlieferung auf der Deponie
Gelieferte Probemenge: 40 kg

3.6 Holzasche

Probenahme: Beprobung von jeweils einem 8.5L-Kübel während drei unterschiedlichen Tagen bei Anlieferung auf der Deponie
Gelieferte Probemenge: 40 kg

3.7 Klärschlammmasche

Klärschlammmasche I:

Probenahme: Beprobung einer Lastwagenlieferung bei Anlieferung auf der Deponie
Gelieferte Probemenge: 40 kg

Klärschlammmasche II:

Probenahme: Beprobung einer Lastwagenlieferung bei Anlieferung auf der Deponie
Gelieferte Probemenge: 40 kg

3.8 Mischabbruch

Ergänzend zu den Verbrennungsrückständen wurde eine Mischabbruchprobe mit in die Untersuchungen einbezogen. Dabei handelt es sich um eine Vorabsiebung 0-8 mm einer mittelgrossen, mobilen Aufbereitungsanlage aus der Schweiz.

4 Versuchsdurchführung

Für die Bestandsaufnahme der PFAS-Belastung in den verschiedenen Abfällen wurden diese direkt im Feststoff analysiert und zusätzlich Eluattest durchgeführt und PFAS im Eluat gemessen. Die Eluattests (24h, Überkopfschüttler) wurden bei einem Flüssig-Feststoff-Verhältnis (L/S) von 10 (entspricht Test 2 gemäss VVEA [1]) und einem reduzierten Wasseranteil bei L/S 2 durchgeführt. Mit den beiden unterschiedlichen L/S-Verhältnissen sollen Hinweise auf allfällige Löslichkeitsmechanismen der PFAS erhalten werden.

Zur Identifikation von potenziellen PFAS-Kontaminationen aus dem Labor wurde zusätzlich eine Blankprobe mit Wasser hergestellt. Diese wurde analog Eluattest bei L/S 2, jedoch ohne Einwaage eines Feststoffs, hergestellt.

4.1 Probenaufbereitung

4.1.1 Schlacke, Holzasche und Mischabbruch

Die Schlacken, Holzasche und der Mischabbruch weisen naturgemäss eine hohe Heterogenität auf, weshalb diese repräsentativ auf eine kleine Probenmenge (100 g) heruntergebrochen werden mussten. Die angelieferten Proben von mehreren 100 kg wurden in einem ersten Schritt durch abermaliges Teilen mittels eines Splitters auf kleinere Teilmengen von einigen kg gebracht. Diese wurden in einem letzten Schritt mittels eines Rotationsprobenteilers (PT100, Retsch) auf die endgültige Teilmenge von 100 g für die Analyse gebracht.

4.1.2 Klärschlammasche und gewaschene Filterasche

Prozessbedingt weisen die Klärschlammasche, sowie die gewaschene Filterasche eine gute Homogenität auf, weshalb auf die aufwändige Probenteilung verzichtet werden konnte. Zur Erlangung der Teilprobe von 100 g für die Analyse wurden an verschiedenen Stellen aus der Probe kleine Teilmengen entnommen und mittels Schüttelns gut gemischt.

4.2 Herstellung der Eluate

Sämtliche Eluate (18 Stück plus Blankprobe) wurden in den Laboren der Fachstelle Sekundärrohstoffe hergestellt. Dazu wurden rund 100 g Probenmaterial bezogen auf die Trockensubstanz in einer 1 Liter Glasflasche mit Osmosewasser ($< 10 \mu\text{S}/\text{cm}$) bei einem L/S von 10, resp. einem L/S von 2, versetzt und 24 h auf dem Überkopfschüttler bei 1 U/min extrahiert (Abbildung 1).



Abbildung 1: Herstellung der Eluate auf dem Überkopfschüttler bei 1 U/min.

4.3 Analytik

Eine Probenmenge von ca. 1 kg wurde für die Feststoffanalyse an die Bachema AG gesandt. Dort wurde die Probe getrocknet, gebrochen und gemahlen. Von der so erhaltenen, feinvermahlenden Probe wurden einige wenige Gramm bei einem L/S von 10 extrahiert und mittels LC-MS/MS gemessen. Die hergestellten Eluate wurden ebenfalls der Bachema geschickt und mittels LC-MS/MS auf PFAS analysiert.

Alle Proben wurden mit dem Prüfumfang PFASWMax (30 Verbindungen) untersucht, welcher folgende Substanzen umfasst:

PFBA:	Perfluorbutansäure
PFPeA:	Perfluorpentansäure
PFHxA:	Perfluorhexansäure
PFHpA:	Perfluorheptansäure
PFOA:	Perfluoroktansäure
PFNA:	Perfluornonansäure
PFDA:	Perfluordekansäure
PFUnDA:	Perfluorundekansäure
PFDoDA:	Perfluordodekansäure
PFTTrDA:	Perfluortridekansäure
PFTeDA:	Perfluortetradekansäure
PFBS:	Perfluorbutansulfonsäure
PFPeS:	Perfluorpentansulfonsäure
PFHxS:	Perfluorhexansulfonsäure
PFHpS:	Perfluorheptansulfonsäure
PFOS:	Perfluoroktansulfonsäure
PFNS:	Perfluornonansulfonsäure
PFDS:	Perfluordekansulfonsäure
(P)FOSA:	Perfluoroktansulfonamid
MeFOSA:	N-methyl Perfluoroktansulfonamid
MeFOSAA:	N-methyl Perfluoroktansulfonamidessigsäure
EtFOSA:	N-ethyl Perfluoroktansulfonamid
EtFOSAA:	N-ethyl Perfluoroktansulfonamidessigsäure
HFPO-DA/GenX:	2,3,3,3-Tetrafluor-2-(heptafluorpropoxy)propansäure
DONA:	Perfluor-4,8-dioxa-3H-nonansäure
9Cl-PF3ONS / F-53B:	9-Chlorhexadecafluor-3-oxanonan-1-sulfonsäure
8:2-FTUCA:	2H-Perfluor-2-decensäure
4:2-FTS:	4:2-Fluortelomersulfonsäure
6:2-FTS:	6:2-Fluortelomersulfonsäure
8:2-FTS:	8:2-Fluortelomersulfonsäure

Toxizitätsgewichtete Summe von 9 Einzelstoffen (9er-Summenparameter):

Gemäss dem Dokument «Konzentrationswerte für Stoffe, die nicht in Anhang 1 oder 3 AltIV enthalten sind» [2] wurde die Summe von 9 Einzelstoffen für die Beurteilung einer PFAS-Belastung als relevant eingestuft. Dies umfasst folgende Substanzen:

PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFBS, PFHxS und PFOS

5 Resultate und Diskussion

5.1 Feststoff

Von den insgesamt 30 gemessenen Substanzen konnten im Feststoff deren 10 nachgewiesen werden (Tabelle 1). Davon gehören 6 zum sogenannten 9er-Summenparameter. Von allen untersuchten Feststoffen wurden im Mischabbruch, sowie in der Nassschlacke <5 mm am meisten verschiedene Substanzen (4 resp. 6 PFAS) in einer Probe nachgewiesen. Die nachgewiesenen Konzentrationen liegen jedoch meistens nur knapp über der Bestimmungsgrenze von 0.1 µg/kg. Die untersuchten Proben der Holzasche, der beiden Klärschlammaschen und der beiden Filterkuchen zeigten bezüglich der untersuchten PFAS keine positiven Befunde.

Tabelle 1: Übersicht der gemessenen PFAS-Konzentrationen im Feststoff.

Parameter	Einheit	Mischabbruch	Holzasche	Trockenschlacke <16mm	Nassschlacke <5mm	Nassschlacke <16mm	Klärschlammasche I	Klärschlammasche II	Sauer gewaschene Asche	Sauer gewaschene Asche Peroxid
PFBA	µg/kg TS	0.2	<0.1	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
PFPeA	µg/kg TS	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
PFHxA	µg/kg TS	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
PFHpA	µg/kg TS	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
PFOA	µg/kg TS	0.2	<0.1	<0.1	0.4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
PFNA	µg/kg TS	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
PFDA	µg/kg TS	<0.1	<0.1	<0.1	0.4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
PFUnDA	µg/kg TS	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
PFDoDA	µg/kg TS	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
PFTriDA	µg/kg TS	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
PFTeDA	µg/kg TS	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
PFBS	µg/kg TS	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
PFPeS	µg/kg TS	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
PFHxS	µg/kg TS	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
PFHpS	µg/kg TS	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
PFOS	µg/kg TS	0.2	<0.1	0.1	0.2	0.2	<0.1	<0.1	0.1	<0.1
PFNS	µg/kg TS	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
PFDS	µg/kg TS	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
(P)FOSA	µg/kg TS	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
MeFOSA	µg/kg TS	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
MeFOSAA	µg/kg TS	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
EtFOSA	µg/kg TS	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
EtFOSAA	µg/kg TS	0.6	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HFPO-DA/GenX	µg/kg TS	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
DONA	µg/kg TS	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
9Cl-PF3ONS / F-53B	µg/kg TS	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
8:2-FTUCA	µg/kg TS	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
4:2-FTS	µg/kg TS	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
6:2-FTS	µg/kg TS	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
8:2-FTS	µg/kg TS	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

5.2 Eluate

Für die Messungen der PFAS im Eluat wurden zwei unterschiedliche Flüssig-Feststoff-Verhältnisse (L/S) gewählt. Mit der Analyse einer L/S-Ratio von 10 und einer L/S-Ratio von 2 soll festgestellt werden, ob sich die PFAS bei diesen unterschiedlichen Bedingungen anders verhalten. Dies könnte Hinweise zur Mobilität und damit zum Emissionspotential geben. Bei der Analyse der Eluate ist zu beachten, dass wegen der erhöhten Matrixbelastung der Proben die Bestimmungsgrenze bei den Eluaten mit L/S-Ratio von 2 teilweise höher liegt als beim L/S-Ratio von 10. Dies führte in Einzelfällen dazu, dass bei sehr tiefen Analytkonzentrationen bei einer grösseren L/S-Ratio eine Substanz nachgewiesen wurde, beim kleineren L/S-Ratio jedoch nicht. Im Allgemeinen kann jedoch festgehalten werden, dass bei einem L/S-Ratio von 2 eine bessere Nachweisbarkeit gegeben ist.

Über beide L/S-Ratios betrachtet konnten insgesamt 19 der 30 gesuchten PFAS-Substanzen nachgewiesen werden (Tabelle 2). Davon gehören 8 zum 9er-Summenparameter, welcher mittels der Toxizitäts-Equivalenz-Faktoren (TEF) beurteilt wird. Von allen untersuchten Eluaten wurden im Mischabbruch, sowie in Nassschlacke <5 mm am meisten verschiedene Substanzen (15 resp. 16 PFAS) in einer Probe nachgewiesen. Dieser Befund ist deckungsgleich mit den Feststoffanalysen. Der Grund, weshalb in den Eluaten mehr verschiedene Substanzen nachgewiesen wurden, ist mit der besseren Bestimmungsgrenzen in den Eluaten zu erklären. In der Holzasche, in den Klärschlammaschen und in den Filterkuchen wurden kaum PFAS nachgewiesen, wobei die wenig nachgewiesenen Substanzen nur sehr geringe Konzentrationen aufweisen. Bei der gewaschenen Asche unter oxidativen Bedingungen wurden keine PFAS nachgewiesen. Eine mögliche

Erklärung könnte in der Behandlung mittels Peroxids liegen. Dieses vermag 42% PFOA und 70% PFOS abzubauen [3]. Diese Vermutung müsste aber mit Analysen vor und nach der sauren Filteraschenwäsche mit Peroxid bestätigt werden.

Tabelle 2: Übersicht der gemessenen PFAS-Konzentrationen in den Eluaten.

Parameter	L/S ratio Einheit	Mischabbruch		Holzasche		Trockenschlacke <16mm		Nassschlacke <5mm		Nassschlacke <16mm		Klärschlammmasche I		Klärschlammmasche II		Sauer gewaschene Asche		Sauer gewaschene Asche Peroxid	
		10	2	10	2	10	2	10	2	10	2	10	2	10	2	10	2	10	2
PFBA	µg/L	0.018	0.072	<0.005	<0.01	0.02	0.179	0.009	0.048	0.007	0.04	<0.001	0.001	<0.001	0.004	0.001	0.005	<0.001	<0.001
PFPeA	µg/L	<0.01	<0.02	<0.001	<0.01	<0.001	<0.005	0.004	0.009	0.001	0.005	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.002	<0.001	<0.001
PFHxA	µg/L	0.006	0.027	<0.001	<0.01	0.003	0.012	0.015	0.07	0.006	0.03	<0.001	<0.001	<0.001	0.001	<0.001	<0.002	<0.001	<0.001
PFHpA	µg/L	0.002	0.009	<0.001	<0.01	<0.001	0.002	0.008	0.039	<0.001	0.003	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.002	<0.001	<0.001
PFOA	µg/L	0.009	0.039	<0.001	<0.01	0.001	<0.002	0.039	0.154	0.003	0.008	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.002	<0.001	<0.001
PFNA	µg/L	<0.001	0.003	<0.001	<0.01	<0.001	<0.002	0.009	0.02	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.002	<0.001	<0.001
PFDA	µg/L	0.004	0.011	<0.001	<0.01	<0.001	<0.002	0.01	0.031	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.002	<0.001	<0.001
PFUnDA	µg/L	<0.002	<0.002	<0.002	<0.01	<0.002	<0.002	<0.002	0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
PFDoDA	µg/L	<0.002	<0.002	<0.002	<0.01	<0.002	<0.002	<0.002	0.004	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
PFTiDA	µg/L	<0.002	<0.002	<0.002	<0.01	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
PFTeDA	µg/L	<0.002	<0.002	<0.002	<0.01	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
PFBS	µg/L	0.001	0.005	<0.001	<0.01	0.001	0.019	0.01	0.052	0.017	0.078	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.002	<0.001	<0.001
PFPeS	µg/L	<0.001	<0.001	<0.001	<0.01	<0.001	<0.002	<0.001	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.002	<0.001	<0.001
PFHxS	µg/L	<0.001	0.002	<0.001	<0.01	<0.001	<0.002	<0.001	0.003	<0.001	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.002	<0.001	<0.001
PFHpS	µg/L	<0.001	<0.001	<0.001	<0.01	<0.001	<0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.002	<0.001	<0.001
PFOS	µg/L	0.013	0.044	<0.001	<0.01	0.002	0.007	0.008	0.015	0.006	0.02	<0.001	0.001	<0.001	0.002	<0.001	0.006	<0.001	<0.001
PFNS	µg/L	<0.002	<0.002	<0.002	<0.01	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
PFDS	µg/L	<0.002	<0.002	<0.002	<0.01	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
(P)FOSA	µg/L	0.002	0.007	<0.001	<0.01	<0.001	<0.002	<0.001	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.002	<0.001	<0.001
MeFOSA	µg/L	<0.002	<0.002	<0.002	<0.01	<0.002	<0.002	<0.002	0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
MeFOSAA	µg/L	0.003	0.009	<0.002	<0.01	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
EiFOSA	µg/L	<0.002	0.004	<0.002	<0.01	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
EiFOSAA	µg/L	0.015	0.049	<0.002	<0.01	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	0.004	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
HFPO-DA/GenX	µg/L	<0.01	<0.01	<0.01	<0.1	<0.01	<0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01	<0.01
DNPA	µg/L	<0.01	<0.01	<0.01	<0.1	<0.01	<0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01	<0.01
9Cl-PF3ONS / F-53B	µg/L	<0.002	<0.002	<0.002	<0.01	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
8:2-FTUCA	µg/L	<0.01	<0.01	<0.01	<0.1	<0.01	<0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01	<0.01
4:2-FTS	µg/L	<0.001	<0.001	<0.001	<0.01	<0.001	<0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.002	<0.001	<0.001
6:2-FTS	µg/L	0.004	0.017	0.003	<0.01	0.007	0.016	0.008	0.022	0.01	0.025	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.002	<0.001	<0.001
8:2-FTS	µg/L	<0.002	<0.002	<0.002	<0.01	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002

Bei genauerer Betrachtung der beiden unterschiedlichen L/S-Ratios fällt auf, dass bei einigen Messungen signifikante Unterschiede in der Konzentration der PFAS gemessen wurde (Tabelle 3). Dabei konnte keine abschliessende Systematik festgestellt werden. Tendenziell weisen die Eluate mit einer L/S-Ratio von 2 verglichen mit der L/S-Ratio von 10, tiefere Gehalte auf. Die Ursache der eher tieferen Konzentrationen bei einer L/S-Ratio von 2 kann nicht abschliessend erklärt werden. Teilweise steht dies sicher im Zusammenhang mit der Bestimmungsgrenze der Messmethode, wobei Konzentrationen knapp über der Bestimmungsgrenze eine viel höhere Messunsicherheit aufweisen. Ein weiterer Faktor ist die Heterogenität der untersuchten Proben. Es ist denkbar, dass gewisse Diskrepanzen zwischen den beiden L/S-Ratios mit der verhältnismässig kleinen Einwaage von 100 g und der materialbedingten Inhomogenität im Zusammenhang stehen. Als weitere Möglichkeit kommen löslichkeitsbedingte Effekte in Frage, welche aber wegen der insgesamt guten Löslichkeit der PFAS in Wasser als eher unwahrscheinlich angesehen werden.

Tabelle 3: Vergleich der PFAS-Konzentrationen zwischen den beiden L/S-Ratios von 2, resp. 10.

Parameter	L/S ratio Einheit	Mischabbruch		% Diff. LS 2/10	Trockenschlacke <16mm		% Diff. LS 2/10	Nassschlacke <5mm		% Diff. LS 2/10	Nassschlacke <16mm		% Diff. LS 2/10	Nassschlacke <16mm		% Diff. LS 2/10
		10*	2		10*	2		10*	2		10*	2		10*	2	
PFBA	µg/L	0.090	0.072	-20	0.100	0.179	79	0.045	0.048	7	0.035	0.040	14			
PFPeA	µg/L							0.020	0.009	-55	0.005	0.005	0			
PFHxA	µg/L	0.03	0.027	-10	0.015	0.012	-20	0.075	0.070	-7	0.030	0.030	0			
PFHpA	µg/L	0.01	0.009	-10		0.002		0.040	0.039	-3		0.003				
PFOA	µg/L	0.045	0.039	-13	0.005			0.195	0.154	-21	0.015	0.008	-47			
PFNA	µg/L		0.003					0.045	0.020	-56						
PFDA	µg/L	0.02	0.011	-45				0.050	0.031	-38						
PFBS	µg/L	0.005	0.005	0	0.005	0.019	280	0.050	0.052	4	0.085	0.078	-8			
PFOS	µg/L	0.065	0.044	-32	0.010	0.007	-30	0.040	0.015	-63	0.030	0.020	-33			
(P)FOSA	µg/L	0.010	0.007	-30					0.002							
MeFOSA	µg/L	0.015	0.009	-40												
EiFOSAA	µg/L	0.075	0.049	-35												
6:2-FTS	µg/L	0.02	0.017	-15	0.035	0.016	-54	0.040	0.022	-45	0.050	0.025	-50			

*Die Resultate vom Eluat L/S 10 wurden für den Vergleich auf L/S 2 umgerechnet.

Beurteilt man die nachgewiesenen PFAS anhand des TEQ-gewichteten 9er-Summenwerts, werden grosse Unterschiede zwischen den Materialien festgestellt (Tabelle 4). Dabei ist das am meisten belastete Material die Nassschlacke <5 mm, gefolgt vom Mischabbruch. Für einen erheblichen Anteil an der Summe (beim Mischabbruch bis zu 90 %) sind dabei die beiden Leitsubstanzen PFOS und PFOA verantwortlich.

Tabelle 4: TEQ-gewichtete Summenwerte der PFAS anhand der Eluate mit einer L/S-Ratio von 2.

Parameter	Einheit	TEQ	Mischabbruch	Trockenschlacke <16mm	Nassschlacke <5mm	Nassschlacke <16mm
PFBA	µg TEQ /L	0.05	0.004	0.009	0.002	0.002
PFPeA	µg TEQ /L	0.05			0.0005	0.0003
PFHxA	µg TEQ /L	0.01	0.0003	0.0001	0.001	0.0003
PFHpA	µg TEQ /L	1	0.009		0.039	
PFOA	µg TEQ /L	1	0.039		0.154	0.008
PFNA	µg TEQ /L	10			0.200	
PFBS	µg TEQ /L	0.001	0.00001	0.00002	0.00005	0.00008
PFHxS	µg TEQ /L	0.6	0.001		0.002	0.001
PFOS	µg TEQ /L	2	0.088	0.014	0.030	0.040
9er-Summenparameter	µg TEQ /L		0.14	0.02	0.43	0.05

Bringt man die Eluatkonzentrationen der Schlacken in den Kontext mit den Emissionen einer Typ-D-Deponie, ist ein beträchtliches Emissionspotential von PFAS aus Schlacken vorhanden. Im Bereich der Altlasten wird hinsichtlich einer Sanierungsbedürftigkeit normalerweise ein 10-facher Konzentrationswert im Abstrom, welcher 0.5 µg TEQ/L entspricht, festgelegt [4]. Die durchgeführten Eluattests bei L/S 2 und 10 entsprechen einem bereits sehr fortgeschrittenen Deponiestadium, wo die doppelte, resp. 10-fache Menge an Wasser den Deponiekörper durchströmt hat. In der Realität entsprechen die Deponiesickerwässer meist L/S-Ratios von <0.1. Es ist somit zu erwarten, dass aus den abgelagerten Verbrennungsrückstände auf Typ-D-Deponien zukünftig beträchtliche Mengen an PFAS via Sickerwasser mobilisiert werden können.

5.3 Vergleich Feststoff-Eluate

Der Vergleich der PFAS-Konzentrationen der Eluate bei einer L/S-Ratio von 2 (umgerechnet auf Feststoff) sind in Tabelle 5 dargestellt. Der Vergleich zeigt, dass grundsätzlich die positiv- resp. negativ-Befunde gut übereinstimmen. Dies bedeutet, dass wenn im Feststoff eine Substanz nachgewiesen wurde, diese auch im Eluat gemessen werden konnte und umgekehrt. Die einzelnen Analysenwerte weichen teilweise etwas ab, was mit der unterschiedlichen Bestimmungsgrenze bei den Feststoff- und Eluatanalysen und der Heterogenität des Materials zu erklären ist.

Der Vergleich der PFAS-Konzentrationen von Feststoff und Eluat deutet darauf hin, dass die meisten PFAS im Feststoff stark mobilisierbar sind. Die ähnlichen Resultate der beiden Ansätze lassen den Schluss zu, dass je nach Fragestellung zukünftig nur der Feststoff oder das Eluat auf PFAS analysiert werden kann.

Tabelle 5: Vergleich der PFAS-Konzentrationen zwischen dem Feststoff und den Eluaten bei einer L/S-Ratio von 10 (umgerechnet auf Feststoff). Für die Feststoffanalyse wird eine Extraktion bei L/S 10 durchgeführt, weshalb ein Vergleich zu den Eluaten bei L/S 10 sinnvoll erscheint.

Parameter	Einheit	Mischabbruch		Trockenschlacke <16mm		Nassschlacke <5mm		Nassschlacke <16mm	
		Eluat	Feststoff	Eluat	Feststoff	Eluat	Feststoff	Eluat	Feststoff
PFBA	µg/kg TS	0.18	0.2	0.2	0.2	0.09	<0.1	0.07	<0.1
PFPeA	µg/kg TS					0.04	<0.1	0.01	<0.1
PFHxA	µg/kg TS	0.06	<0.1	0.03	<0.1	0.15	0.2	0.06	<0.1
PFHpA	µg/kg TS	0.02	<0.1			0.08	0.4		
PFOA	µg/kg TS	0.09	0.2	0.01	<0.1	0.39	0.1	0.03	<0.1
PFNA	µg/kg TS					0.09	0.4		
PFDA	µg/kg TS	0.04	<0.1			0.1	0.1		
PFBS	µg/kg TS	0.01	<0.1	0.01	<0.1	0.1	<0.1	0.17	0.2
PFOS	µg/kg TS	0.13	0.2	0.02	0.1	0.08	0.2	0.06	0.2
(P)FOSA	µg/kg TS	0.02	<0.1						
MeFOSA	µg/kg TS	0.03	<0.1						
EtFOSAA	µg/kg TS	0.15	0.6						
6:2-FTS	µg/kg TS	0.04	<0.1	0.07	<0.1	0.08	<0.1	0.1	0.1

6 Zusammenfassung

Folgende Erkenntnisse resultieren aus den durchgeführten Untersuchungen:

- Viele PFAS weisen Konzentrationen nur knapp über der Bestimmungsgrenze auf.
- Der Mischabbruch weist allgemein mehr verschiedene PFAS auf als die diversen Verbrennungsrückstände.
- Ein Grossteil der nachgewiesenen Substanzen betrifft jene die zum 9er-Summenparameter gehören.
- Die beiden Leitsubstanzen PFOS und PFOA sind für einen erheblichen Anteil des TEQ-gewichteten 9er-Summenwerts verantwortlich (beim Mischabbruch bis zu 90 %).
- Die Feststoff- und Eluatanalysen zeigen ähnliche PFAS-Konzentrationen und lassen den Schluss zu, dass ein erhebliches Emissionspotential der diversen PFAS auf den Deponien zu erwarten ist.
- Je nach Fragestellung ist es sinnvoll, zukünftig nur den Feststoff oder das Eluat auf PFAS zu analysieren. Wenn Eluate durchgeführt werden, wird eine tiefe L/S-ratio empfohlen mit Fokus auf den 9er-Summenparameter.

7 Weiterer Forschungsbedarf

Folgende weitere Untersuchungen werden empfohlen:

- Vergleich der PFAS-Belastung (Feststoff und Eluate) dieser Studie mit realen Deponiesickerwässern.
- Weitere Bestandsaufnahme der PFAS-Belastungssituation auf Typ B, D und E-Deponien und Vergleich zu Umgebungsbelastungen.
- Vertiefte Untersuchungen der PFAS-Belastung auf Deponien (Typ B/D/E):
 - Frachtberechnungen (was für PFAS-Mengen kommen in welchem Zeitraum aus der Deponie)
 - Aufbau des Verständnisses der Mobilisierung von PFAS in Deponien. Wie bei der Mobilisierung bei den Metallen ist auch die Mobilisierung der PFAS stark abhängig von den hydraulischen und geochemischen Eigenschaften des Deponiekörpers (Fliesswege, pH/Redox, Sorption, etc.)
 - Aufbau eines besseren Verständnisses der Bildung diverser PFAS durch Vorläufer in der Deponie -> Untersuchung auf Precursor mittels TOP-Analytik.
- PFAS-Bilanz über den ganzen Abfallstrom erstellen (z.B. Input KVA-Verbrennungsrückstand-Behandlung-Deponie)
- Mögliche Aufbereitung der Sickerwässer evaluieren und testen (PFAS als Gamechanger für Nachsorge).

8 Literaturverzeichnis

- [1] Schweizerische Eidgenossenschaft, 2016. Verordnung über die Vermeidung und die Entsorgung von Abfällen (Abfallverordnung, VVEA), Stand 1.1.2024
- [2] Schweizerische Eidgenossenschaft, Konzentrationswerte für Stoffe, die nicht in Anhang 1 oder 3 AltIV enthalten sind, Stand 16.1.2024
- [3] Bannister, J., 2020, Chemical degradation of PFAS using hydrogen peroxide and persulfate, Luleå University of Technology
- [4] Baudirektion Kanton Zürich, AWEL, PFAS-Merkblatt für Altlastenvollzug Kt. Zürich, Stand 20.07.2023