$u^{\scriptscriptstyle b}$

^D UNIVERSITÄT BERN



PFAS-Belastungen von Typ D-Deponien



Bericht im Auftrag des AWEL Zürich

Juni 2024

Impressum

Auftraggeberin

Baudirektion Kanton Zürich, AWEL - Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft

Auftragnehmerin Fachstelle Sekundärrohstoffe, Institut für Geologie, Universität Bern

Berichterfassung Gisela Weibel Patrick Kämpfer

Fachstelle Sekundärrohstoffe (Projektleiterin) Fachstelle Sekundärrohstoffe

Versuche und Analytik

Fachstelle Sekundärrohstoffe Bachema AG Studersond AG

Begleitung AWEL

Daniel Locher

Sektion Abfallwirtschaft

Fachstelle Sekundärrohstoffe Institut für Geologie Universität Bern Baltzerstrasse 3 3012 Bern

gisela.weibel@unibe.ch patrick.kaempfer@unibe.ch www.fachstelle-sekundaerrohstoffe.unibe.ch



Inhalt

1	Ause	gangslage1	-
	1.1 1.2	Hintergrund	L
2	Ziel	der zusätzlichen PFAS-Untersuchungen1	•
3	Prob	enherkunft und Probenahme2	,
	3.1 3.2 3.3	Feststoff	-
4	Vers	uchsdurchführung4	ŀ
	4.1 4.2 4.3 4.4	Probenaufbereitung der Feststoffe	
5	Resu	ultate und Diskussion6	;
	5.1 5.2 5.3 5.4	Feststoff- und Eluatuntersuchungen an frischen Verbrennungsrückständen6Feststoffuntersuchungen an abgelagerten Verbrennungsrückständen9Sickerwasseruntersuchungen	;)
6	Fazit	t16	;
7	Weit	terer Forschungsbedarf 16	;
8	Liter	atur	,

1 Ausgangslage

1.1 Hintergrund

Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen (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 meist nicht routinemässig erfasst und ihr Verhalten und deren Einflüsse in der Umwelt sind weitestgehend unbekannt.

1.2 Kontext der Untersuchungen

Im Umfang von zwei Aufträgen zum Ablagerungsverhalten von Verbrennungsrückständen auf Typ D-Deponien wurden ergänzend PFAS-Untersuchungen an Feststoff- und Sickerwasserproben durchgeführt.

• Mobilisierung von Kupfer, Antimon und ausgewählten «Emerging Pollutants» in Schlackendeponien

Auftraggeberin: AWEL Zürich

Projektleitung: Fachstelle Sekundärrohstoffe (Gisela Weibel)

Das Ziel des Projekts ist der Aufbau eins besseren Verständnisses zur Mobilisierung von Antimon und Kupfer sowie ausgewählten «Emerging Pollutants» aus Schlackendeponien. Für die Bestimmung des Schadstoff- und Freisetzungspotentials wurden diverse Sickerwasser- und Feststoffproben untersucht sowie Eluattests an Proben aus mehreren Bohrkampagnen auf Typ D-Deponien durchgeführt.

• PFAS in Massenabfällen

Auftraggeberin: Bundesamt für Umwelt (BAFU), Abteilung Abfall und Rohstoffe Projektleitung: Fachstelle Sekundärrohstoffe (Gisela Weibel)

Der Auftrag wurde ergänzend zum Projekt «Deponierung von Rückständen aus der Kreislaufwirtschaft auf Typ-D Deponien» (SENKATO, Auftraggeber VBSA) durchgeführt und die PFAS-Untersuchungsergebnisse dürfen mit dem Einverständnis des BAFU für diesen Bericht verwendet werden.

Das Gesamtprojekt «SENKATO» hat zum Ziel, die Ablagerung von Verbrennungsrückständen ohne Ressourcenpotential nachhaltig zu verbessern. Dazu wurden Angaben zur gezielten und kontrollierten Mischung verschiedener Rückstände aus der Kreislaufwirtschaft auf Typ D-Deponien erarbeitet. Für das Projekt wurden an vier Deponiestandorten frisch abzulagernde Verbrennungsrückstände beprobt, welche als repräsentative Rückstände gemäss dem Stand der Technik für die Schweiz angesehen werden können.

2 Ziel der zusätzlichen PFAS-Untersuchungen

Das Ziel der zusätzlichen PFAS-Untersuchungen innerhalb der beiden Aufträge ist eine Bestandsaufnahme der PFAS-Belastung in frischen und abgelagerten Verbrennungsrückständen sowie in Sickerwässer von Typ D-Deponien. Es sollen Zusammenhänge zwischen den PFAS-Konzentrationen im Feststoff und im Sickerwasser aufgezeigt werden.

Dazu wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

• Feststoffuntersuchungen von frisch abzulagernden Verbrennungsrückständen als Überblick über die heutigen PFAS-Belastungen.

- Eluattests an frisch abzulagernden Verbrennungsrückständen bei unterschiedlichem Flüssig-Feststoff-Verhältnis (L/S) für Hinweise zur Mobilität und damit zum Emissionspotential von PFAS.
- Untersuchung von abgelagerten Verbrennungsrückständen aus Bohrkernen von Typ D-Deponien zum Aufzeigen der PFAS-Belastungen von teilweise jahrelang deponiertem Material.
- Untersuchung von Sickerwässern bei unterschiedlichen meteorischen Verhältnissen zum Aufzeigen der aktuellen PFAS-Emissionen auf Typ D-Deponien.

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

3 Probenahme

3.1 Feststoff

Die Verbrennungsrückstände wurden von den Deponiebetreibern beprobt und von der Fachstelle Sekundärrohstoffe aufbereitet und analysiert.

- Nassschlacke <5 mm
- Nassschlacke <16 mm
- Trockenschlacke <16 mm
- Sauer gewaschene Filterasche
- Sauer gewaschene Filterasche mit Peroxid
- Holzasche
- Klärschlammasche I
- Klärschlammasche II

3.2 Sickerwasser

Die Sickerwasserproben wurden von den Deponiebetreibern genommen. Sie wurden basierend auf den Niederschlagsbedingungen angewiesen, bei insgesamt drei unterschiedlichen Witterungsbedingungen (Niederschlag, Trockenperioden, etc.) eine Probe zu nehmen. Mit diesem Vorgehen sollen Unterschiede in den PFAS-Konzentrationen aufgrund des Durchflusses und entsprechenden Veränderungen der Deponiebedingungen (pH-Wert, etc.) im Sickerwasser der Typ D-Deponien aufgezeigt werden.

3.2.1 Deponie A

Typ: Alter: Probenahme:	Trockenschlacke 2017 Zwei Proben im März 2023 mittels automatischem Probenehmer. Juni, Juli, August 2023
3.2.2 Deponie B	
Тур:	1: Nassschlacke
	2: Nass-/Trockenschlacke 75/25%
Alter:	1: 2003
	2: 2010
Probenahme:	1: April, Juni, Juli 2023
	2: April, Juni, Juli 2023
3.2.3 Deponie C	
Тур:	Nassschlacke
Alter:	2006
Probenahme:	Mai, Juni, Juli 2023

3.2.4 Deponie D	
Тур:	1: Nassschlacke
	2: Nassschlacke
	3: Nass-/Trockenschlacke 30/70%
Alter:	1: 1987
	2: 2005
	3: 2020
Probenahme:	1: Juni, 2x August 2023 (Trocken/Regen)
	2: Juni, 2x August 2023 (Trocken/Regen)
	3: Juni, 2x August 2023 (Trocken/Regen)

3.3 Bohrkerne

Die Bohrungen in die Typ D-Deponien (je ca. 20 m) wurden von der Firma Studersond AG durchgeführt und von der Fachstelle Sekundärrohstoffe begleitet und ausgewertet.

3.3.1 Deponie B-K	
Тур:	K1: Nassschlacke
	K2: Nass-/Trockenschlacke 75/25%
Alter:	K1: 2003
	K2: 2010
PFAS-Probenahme:	K1: 3-4 m und 17-18 m ab Oberkante Kompartiment
	K2: 2-3 m und 8-9 m ab Oberkante Kompartiment
3.3.2 Deponie C-K	
Тур:	Nassschlacke
Alter:	2006
PFAS-Probenahme:	K1: 6-7 m, 14-15 m, 19-20 m ab Oberkante Kompartiment
	K2: 1-2 m, 7-8m, 14-15 m ab Oberkante Kompartiment

Bohrung K1 und K2 wurden beide auf demselben Kompartiment durchgeführt, wobei K1 durchgehend aus Schlacke besteht und bei K2 in den Filteraschendom gebohrt wurde. Dieser befindet sich im Zentrum des Kompartiments, umgeben von Schlacke.

4 Versuchsdurchführung

4.1 Probenaufbereitung der Feststoffe

Die Schlacken und die Holzasche 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 Eluatversuche gebracht. Für die Feststoffanalyse wurden 1 kg abgefüllt.

Prozessbedingt weisen die Klärschlammasche, sowie die sauer gewaschene Filterasche eine gute Homogenität auf, weshalb auf die aufwändige Probenteilung verzichtet werden konnte. Zur Erlangung der Teilproben (100 g für Eluatversuche und 1 kg für Feststoffuntersuchung) für die Analyse, wurden an verschiedenen Stellen aus der Probe kleine Teilmengen entnommen und mittels Schüttelns gut gemischt.

Die Proben aus den Bohrungen wurden direkt aus dem Kern genommen und für die Analysen abgefüllt (ca. 1 kg).

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 μ S/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).

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.



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

4.3 Analytik Feststoff

Eine Probenmenge der frisch abzulagernden Verbrennungsrückstände 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, feinvermahlenen Probe wurden einige wenige Gramm bei einem L/S von 10 extrahiert und mittels LC-MS/MS gemessen.

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

PFBA:	Perfluorbutansäure
PFPeA:	Perfluorpentansäure
PFHxA:	Perfluorhexansäure
PFHpA:	Perfluorheptansäure
PFOA:	Perfluoroktansäure
PFNA:	Perfluornonansäure
PFDA:	Perfluordekansäure
PFUnDA:	Perfluorundekansäure
PFDoDA:	Perfluordodekansäure
PFTrDA:	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
9CI-PF3ONS / F-53B:	9-Chlorhexandecafluor-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.

Aus den Bohrkernen wurden 8 Proben auf den 9er Summenparameter und 2 Proben auf PFASWMax (30 Substanzen) untersucht.

4.4 Analytik Lösung

Die hergestellten Eluate wurden ebenfalls der Bachema AG geschickt und mittels LC-MS/MS auf PFAS analysiert (PFASWMax mit 30 Substanzen).

Die Sickerwasserproben wurden ohne weitere Behandlung direkt an die Bachema AG zur Analyse gesandt (18 Proben 9er Summenparameter und 5 Proben PFASWMax mit 30 Substanzen).

5 Resultate und Diskussion

5.1 Feststoff- und Eluatuntersuchungen an frischen Verbrennungsrückständen

5.1.1 Feststoff

Von den insgesamt 30 gemessenen Substanzen konnten in den untersuchten frischen Verbrennungsrückständen deren 9 nachgewiesen werden (Tabelle 1). Davon gehören 6 zum 9er-Summenparameter, welcher mittels der Toxizitäts-Equivalenz-Faktoren (TEF) beurteilt wird. Von allen untersuchten Feststoffen wurden in der Nassschlacke <5 mm am meisten verschiedene Substanzen (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 sauer gewaschenen Filteraschen zeigen bezüglich der untersuchten PFAS keine positiven Befunde. Zur Einordnung der PFAS-Belastung von Typ D-Deponien wird im weiteren Verlauf der Diskussion das Dokument «PFAS-Merkblatt für Altlastenvollzug Kt. Zürich» des AWEL herbeigezogen [3]. Dort werden für die Deponierbarkeit von Material auf Deponietypen B und E verschärfte Grenzwerte, für die nicht toxizitätsgewichtete 9er-Summe definiert.

Tabelle 1: Übersicht der gemessenen PFAS-Konzentrationen in frisch abzulagernden Verbrennungsrückständen. In orange hervorgehoben sind die Substanzen, welche Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze (0.1 µg/kg) zeigen.

		Holzasche	Trockenschlacke <16mm	Nassschlacke <5mm	Nassschlacke <16mm	Klärschlammasche I	Klärschlammasche II	Sauer gewaschene Asche	Sauer gewaschene Asche Peroxid
Parameter	Einheit								
PFBA	µg/kg TS	<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
PFHxA	µg/kg TS	<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
PFOA	µg/kg TS	<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
PFDA	µg/kg TS	<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
PFDoDA	µg/kg TS	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
PFTrDA	µg/kg TS	<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
PFBS	µg/kg TS	<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
PFHxS	µg/kg TS	<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
PFOS	µg/kg TS	<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
PFDS	µg/kg TS	<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
MeFOSA	µg/kg TS	<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
EtFOSA	µg/kg TS	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
EtFOSAA	µg/kg TS	<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
DONA	µg/kg TS	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
9CI-PF3ONS / F-53B	µg/kg TS	<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
4:2-FTS	µg/kg TS	<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
8:2-FTS	µg/kg TS	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

5.1.2 Eluat

Für die Messungen der PFAS im Eluat von frisch abzulagernden Verbrennungsrückständen 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 (Tabelle 2). Dies führte in Einzelfällen dazu, dass bei sehr tiefen Analytkonzentrationen bei einer grösseren L/S-Ratio eine Substanz nachgewiesen wurde, beim kleinerer L/S-Ratio jedoch nicht. Im Allgemeinen kann jedoch festgehalten werden, dass bei einer L/S-Ratio von 2 eine bessere Nachweisbarkeit gegeben ist.

Über beide L/S-Ratios betrachtet konnten insgesamt 19 der 30 gesuchten PFAS nachgewiesen werden, wovon 8 zum 9er-Summenparameter zugeordnet werden können (Tabelle 2). Von allen untersuchten Eluaten wurden in der Nassschlacke <5 mm am meisten verschiedene Substanzen (15 resp. 16 PFAS) in einer Probe nachgewiesen. Der Grund, weshalb in den Eluaten insgesamt mehr verschiedene Substanzen

nachgewiesen wurden als im Feststoff, ist mit der besseren Bestimmungsgrenze in den Eluaten zu erklären. In der Holzasche, in den Klärschlammaschen und in den sauer gewaschenen Filteraschen wurden, wie im Feststoff auch, im Eluat kaum PFAS nachgewiesen, wobei die wenig nachgewiesenen Substanzen nur sehr geringe Konzentrationen aufweisen. Bei der sauer gewaschenen Filterasche unter oxidativen Bedingungen (Wasserstoffperoxidzugabe) wurden auch im Eluat gar keine PFAS nachgewiesen. Eine mögliche Erklärung könnte in der Behandlung mittels Peroxids liegen. Dieses vermag 42% PFOA und 70% PFOS abzubauen [4]. 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. In orange hervorgehoben sind die Substanzen, welche Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze zeigen.

		Holzasche		Trockenschlacke <16mm		Nassso <5	Nassschlacke <5mm		Nassschlacke <16mm		Klärschlammasche I		Klärschlammasche II		Sauer gewaschene Asche		Sauer gewaschene Asche Peroxid	
Parameter	L/S ratio	10	2	10	2	10	2	10	2	10	2	10	2	10	2	10	2	
DERA	ug/l	<0.005	<0.01	0.02	0 179	0.000	0.048	0.007	0.04	<0.001	0.001	<0.001	0.004	0.001	0.005	<0.001	~0.001	
PFPeA	ug/L	<0.000	<0.01	<0.02	<0.005	0.003	0.040	0.001	0.005	<0.001	<0.001	<0.001	<0.004	<0.001	<0.000	<0.001	<0.001	
PFHxA	ug/L	< 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	ug/L	<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	ug/L	< 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	ug/L	< 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	ua/L	< 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	ua/L	< 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	< 0.01	< 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	
PFTrDA	µg/L	< 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	< 0.01	< 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	< 0.01	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	< 0.01	< 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	< 0.01	< 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	< 0.01	< 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	< 0.001	< 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	< 0.01	< 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	< 0.01	< 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	< 0.001	< 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	< 0.01	< 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	< 0.002	< 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	
EtFOSA	µg/L	< 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	
EtFOSAA	µg/L	< 0.002	< 0.01	< 0.002	< 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	
HFPO-DA/GenX	µg/L	< 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	
DONA	µg/L	< 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	
9CI-PF3ONS / F-53B	µg/L	< 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	<0.1	<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	<0.01	< 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	0.003	<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	<0.01	< 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	
Summe PEAS	ua/L	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.03	0.15	0.43	0.02	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	

Bei genauerer Betrachtung der beiden unterschiedlichen L/S-Ratios fällt auf, dass bei einigen Messungen signifikante Unterschiede in der Konzentration der PFAS bestehen (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.

		Trockens <16	schlacke mm	Trockenschlacke <16mm	Nassso <5i	hlacke nm	Nassschlacke <5mm	Nassschlacke <16mm		Nassschlacke <16mm
	L/S ratio	10*	2		10*	2		10*	2	
Parameter	Einheit			% Diff. LS 2/10			% Diff. LS 2/10			% Diff. LS 2/10
PFBA	µg/L	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	0.015	0.012	-20	0.075	0.070	-7	0.030	0.030	0
PFHpA	µg/L		0.002		0.040	0.039	-3		0.003	
PFOA	µg/L	0.005			0.195	0.154	-21	0.015	0.008	-47
PFNA	µg/L				0.045	0.020	-56			
PFDA	µg/L				0.050	0.031	-38			
PFBS	µg/L	0.005	0.019	280	0.050	0.052	4	0.085	0.078	-8
PFOS	µg/L	0.010	0.007	-30	0.040	0.015	-63	0.030	0.020	-33
6:2-FTS	µg/L	0.035	.035 0.016 -54		0.040	0.022	-45	0.050	0.025	-50

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

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

Beurteilt man die nachgewiesenen PFAS im Eluat mit einer L/S-Ratio von 2 anhand des TEQ-gewichteten 9er-Summenwerts, werden grosse Unterschiede zwischen den Verbrennungsrückständen festgestellt (Tabelle 4). Dabei ist das am meisten belastete Material die Nassschlacke <5 mm. Für einen erheblichen Anteil an der Summe sind dabei die beiden Leitsubstanzen PFOS und PFOA verantwortlich.

			Trockenschlacke <16mm	Nassschlacke <5mm	Nassschlacke <16mm
Parameter	Einheit	TEF			
PFBA	µg TEQ /L	0.05	0.009	0.002	0.002
PFPeA	µg TEQ /L	0.05		0.000	0.000
PFHxA	µg TEQ /L	0.01	0.000	0.001	0.000
PFHpA	µg TEQ /L	1		0.039	
PFOA	µg TEQ /L	1		0.154	0.008
PFNA	µg TEQ /L	10		0.200	
PFBS	µg TEQ /L	0.001	0.000	0.000	0.000
PFHxS	µg TEQ /L	0.6		0.002	0.001
PFOS	µg TEQ /L	2	0.014	0.030	0.040
9er-Summenparameter	µg TEQ /L		0.02	0.43	0.05

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

Bringt man die Eluatkonzentrationen der Schlacken in den Kontext mit den Emissionen einer Typ D-Deponie, ist ein beträchtliches Mobilisierungspotential von PFAS vorhanden. Im Bereich der Altlasten wird hinsichtlich einer Sanierungsbedürftigkeit normalerweise ein 10-facher Konzentrationswert im Abstrom für das Schutzgut oberirdisches Gewässer, welcher 0.5 µg TEQ/L entspricht, festgelegt [3]. Die durchgeführten Eluattests bei L/S 2 und 10 entsprechen einem bereits sehr fortgeschrittenem 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 [5]. Es ist somit zu erwarten, dass aus den abgelagerten Verbrennungsrückstände auf Typ-D-Deponien zukünftig beträchtliche Mengen an PFAS via Sickerwasser mobilisiert werden können.

5.1.3 Vergleich Feststoff und Eluat

Der Vergleich der PFAS-Konzentrationen des Feststoffs und der Eluate bei einer L/S-Ratio von 10 (umgerechnet auf Feststoff) sind in Tabelle 5 dargestellt. Grundsätzlich stimmen die positiv- resp. negativ-Befunde von Feststoff und Eluat 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.

		Trocker <10	nschlacke 6mm	Nassschla	acke <5mm	Nassschlacke <16mm				
		Eluat	Feststoff	Eluat	Feststoff	Eluat	Feststoff			
Parameter	Einheit									
PFBA	µg/kg TS	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	0.03	<0.1	0.15	0.2	0.06	<0.1			
PFHpA	µg/kg TS			0.08	0.4					
PFOA	µg/kg TS	0.01	<0.1	0.39	0.1	0.03	<0.1			
PFNA	µg/kg TS			0.09	0.4					
PFDA	µg/kg TS			0.1	0.1					
PFBS	µg/kg TS	0.01	<0.1	0.1	<0.1	0.17	0.2			
PFOS	µg/kg TS	0.02	0.1	0.08	0.2	0.06	0.2			
6:2-FTS	µg/kg TS	0.07	<0.1	0.08	<0.1	0.1	0.1			

5.2 Feststoffuntersuchungen an abgelagerten Verbrennungsrückständen

Die Diskussion der abgelagerten Verbrennungsrückstände aus den Bohrkernen wird auf den 9er-Summenparameter beschränkt, da bei allen Proben insgesamt 6 davon nachgewiesen werden konnten. Bei den beiden Proben, bei welchen das PFASWMax-Programm (30 Substanzen) durchgeführt wurde, wurden keine zusätzlich, relevanten Substanzen identifiziert.

Die höchsten Konzentrationen konnten im Bohrkern B-K1 (6.1 µg TEQ/kg) nachgewiesen werden, die tiefsten Konzentrationen im Kern C-K2 (0.002 µg TEQ/kg). Allgemein konnten vielfach nur Konzentrationen knapp über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden (0.1-0.3 µg/kg). Der höchste Einzelwert wurde mit PFOA in einer Probe der Deponie B1 mit einer Konzentration von 4.7 µg/kg gemessen. Die teilweise grossen Konzentrationsunterschiede im selben Bohrkern auf unterschiedlichen Höhen sind unter anderem auf teilweise sehr heterogenes Material zurückzuführen (Abbildung 2).

Tabelle 6: Übersicht der gemessenen PFAS-Konzentrationen in abgelagerten Verbrennungsrückständen aus Bohrkernproben (nn= nicht nachweisbar).

				С-К1			С-К2		B	-К1	B-	К2
Parameter	Einheit	TEF	6-7m	14-15m	19-20m	1-2m	7-8m	14-15m	3-4m	17-18m	2-3m	8-9m
PFBA	µg /kg TS	0.05	<0.1	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
PFPeA	µg /kg TS	0.05	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
PFHxA	µg /kg TS	0.01	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	0.1	<0.1	0.2	0.1
PFHpA	µg /kg TS	1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
PFOA	µg /kg TS	1	<0.1	0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	4.7	<0.1	<0.1	<0.1
PFNA	µg /kg TS	10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
PFBS	µg /kg TS	0.001	<0.1	0.3	0.2	<0.1	<0.1	0.2	<0.1	<0.1	0.2	0.2
PFHxS	µg /kg TS	0.6	<0.1	<0.1	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	0.9
PFOS	µg /kg TS	2	<0.1	0.3	0.9	<0.1	<0.1	<0.1	0.7	0.8	0.6	0.5
9er-Summenparameter	μg /kg TS		nn	0.9	1.4	nn	nn	0.4	5.5	0.9	1.0	1.7
9er-Summenparameter TEQ	μg TEQ/kg TS		nn	0.7	2.0	nn	nn	0.002	6.1	1.7	1.2	1.5



Abbildung 2: Foto eines Bohrkernes, markiert mit homogenen und heterogenen Stellen.

In der Tendenz scheinen die tiefer liegenden, älteren Verbrennungsrückstandsschichten in den untersuchten Deponien eher höhere PFAS-Konzentrationen aufzuweisen (Abbildung 3), was eventuell auf den abnehmenden Einsatz von PFAS zurückzuführen ist. Beim Bohrkern B-K1, 3-4 m, ist die Konzentration deutlich höher als in tieferen Schichten. Um zu verifizieren, dass hier die jüngeren Schichten stärker mit PFAS belastet sind, müssten weitere Proben des Bohrkerns auf PFAS untersucht werden.





5.3 Sickerwasseruntersuchungen

Im Jahr 2021 wurden vom AWEL Zürich erste Untersuchungen auf PFAS in Deponiesickerwässern in Auftrag gegeben [6]. Dort wurden Sickerwässer von fünf Typ D-Deponien im Kanton Zürich beprobt und ausgewertet. Von diesen fünf Deponien wurde in der vorliegenden Studie einzig das Kompartiment D1 untersucht. Der damals gemessene Wert (2.4 µg TEQ/L 9er-Summenparameter) stimmt mit den Bestimmungen dieser Studie gut überein, wird aber auf Grund von fehlenden Zusatzinformationen wie Durchfluss und pH-Wert nicht weiter berücksichtigt.

In den Sickerwasserproben, wo das PFASWMax-Programm mit 30 Substanzen durchgeführt wurde, konnten deren 20 nachgewiesen werden (Tabelle 7). 11 Substanzen davon wurden in allen fünf Sickerwässern nachgewiesen wovon sämtliche PFAS des 9er-Summenparameters enthalten sind. Von allen untersuchten Sickerwässern wurden im Kompartiment B1 die meisten verschiedenen Substanzen (20 PFAS) in einer Probe nachgewiesen.

Von weiteren 18 Sickerwasserproben wurden nur die 9 für den Summenparameter relevanten PFAS analysiert, wobei in sämtlichen Proben alle 9 Substanzen nachgewiesen wurden. Die gemessenen Konzentrationen über alle Proben gesehen, insbesondere jene des Summenparameters, liegen dabei meistens deutlich über der Bestimmungsgrenze.

	А						B1		B2			с			D1			D2			D3			
Parameter	Einheit	März	März	Juni	Juli	August	April	Juni	Juli	April	Juni	Juli	Mai	Juni	Juli	Juni	August	August	Juni	August	August	Juni	August	August
Leitfähigkeit	μS/cm	28'800	24'200	36'400	32'700	20'870	12'380	13'910	11'820	19'420	21'000	12'500	21'780	24'700	11'220	13'890	15'810	15'790	25'200	25'800	25'800	19'400	25'300	6'010
pH-Wert	-	10.42	10.28	8.27	8.1	9.23	7.68	7.65	8.48	7.47	7.73	8.49	nb	8.04	8.16	7.9	7.82	7.75	7.59	7.74	7.79	8.39	8.37	11.34
Durchfluss	L/min	8.58	11.22	4.8	2.4	11.4	20.4	6.3	26.7	22.4	12.4	44.8	39.6	18.4	153	6.2	3.3	3.6	7.2	4.1	4.7	2.1	1.6	2.1
PFBA	µg/L	0.94	0.83	1.46	1.21	0.64	0.369	0.535	0.283	0.277	0.325	0.166	0.302	0.4	0.141	0.317	0.376	0.359	0.604	0.518	0.508	0.466	0.502	0.097
PFPeA	µg/L	0.57	0.54	0.75	0.891	0.471	0.341	0.655	0.314	0.224	0.324	0.158	0.116	0.148	0.064	0.268	0.291	0.287	0.434	0.401	0.373	0.365	0.383	0.104
PFHxA	µg/L	2.18	2.08	3.56	3.05	1.59	1.21	1.96	1.03	0.616	0.8	0.375	0.282	0.314	0.144	0.67	0.749	0.716	0.755	0.648	0.699	0.831	0.953	0.2
PFHpA	µg/L	0.35	0.33	0.522	0.406	0.297	0.419	0.712	0.348	0.131	0.187	0.089	0.065	0.079	0.047	0.246	0.222	0.253	0.211	0.181	0.186	0.178	0.178	0.067
PFOA	μg/L	0.7	0.72	0.762	0.81	0.751	1.66	2.97	1.25	0.751	1.3	0.496	0.129	0.136	0.115	0.864	0.705	0.74	0.345	0.25	0.262	0.175	0.164	0.081
PFNA	μg/L	0.02	0.02	0.015	0.015	0.028	0.024	0.026	0.019	0.01	0.01	0.006	0.006	0.006	0.01	0.005	0.002	0.004	0.008	0.006	0.01	0.003	0.002	0.003
PFDA	µg/L			0.012			0.016						0.003			< 0.001						0.005		
PFUnDA	µg/L			< 0.002			< 0.002						< 0.002			< 0.002						< 0.002		
PFDoDA	μg/L			< 0.002			< 0.002						< 0.002			< 0.002						< 0.002		
PFTrDA	μg/L			< 0.002			< 0.002						< 0.002			< 0.002						< 0.002		
PFTeDA	μg/L			< 0.002			< 0.002						< 0.002			< 0.002						< 0.002		
PFBS	µg/L	2.61	2.28	4.09	3.59	2.97	1.07	1.43	0.832	0.674	0.85	0.506	0.389	0.515	0.178	0.324	0.333	0.345	0.792	0.621	0.637	0.763	0.84	0.128
PFPeS	µg/L			0.503			0.447						0.015			0.114						0.032		
PFHxS	μg/L	0.98	0.89	1.99	1.48	0.81	1.89	3.8	1.8	0.274	0.58	0.232	0.072	0.105	0.044	0.583	0.536	0.522	0.541	0.396	0.401	0.111	0.101	0.031
PFHpS	μg/L			0.06			0.159						0.003			0.022						0.005		
PFOS	μg/L	0.32	0.31	0.412	0.439	1.2	4.61	28.2	5.73	0.183	0.902	0.725	0.057	0.058	0.095	0.401	0.277	0.206	0.163	0.111	0.142	0.065	0.037	0.064
PFNS	µg/L			< 0.002			0.006						< 0.002			< 0.002						< 0.002		
PFDS	µg/L			< 0.002			0.003						< 0.002			< 0.002						< 0.002		
(P)FOSA	µg/L			< 0.001			0.034						< 0.002			0.005						< 0.002		
MeFOSA	µg/L			< 0.002			< 0.002						< 0.002			< 0.002						< 0.002		
MeFOSAA	μg/L			< 0.002			0.003						< 0.002			< 0.002						< 0.002		
EtFOSA	μg/L			< 0.002			< 0.002						< 0.002			< 0.002						< 0.002		
EtFOSAA	µg/L			< 0.002			0.002						< 0.002			0.011						< 0.002		
HFPO-DA/GenX	µg/L			< 0.01			< 0.01						< 0.02			< 0.01						< 0.01		
DONA	µg/L			< 0.01			< 0.01						< 0.02			< 0.01						< 0.01		
9CI-PF3ONS / F-53B	µg/L			< 0.002			< 0.002						< 0.002			< 0.002						< 0.002		
8:2-FTUCA	μg/L			< 0.01			< 0.01						< 0.02			< 0.002						< 0.002		
4:2-FTS	μg/L			< 0.001			0.001						< 0.002			< 0.001						< 0.001		
6:2-FTS	µg/L			1.14			1.87						0.041			< 0.002						0.18		
8:2-FTS	μg/L			< 0.002			0.026						< 0.002			<0.01						< 0.01		

Tabelle 7: Übersicht der gemessenen PFAS-Konzentrationen in den Sickerwässern.

Da für die Beurteilung von Sickerwässern aus Typ D-Deponien hinsichtlich der Emission von PFAS bisher keine verbindlichen Konzentrationswerte definiert wurden, ist eine abschliessende Beurteilung der gemessenen Konzentrationen nicht möglich. Als Interpretationshilfe kann, wie bei den Eluaten, die Altlastenverordnung (10-fache Konzentrationswert (0.5 µg TEQ/L) bezüglich des Schutzes von Oberflächengewässern) hinzugezogen werden. Hierbei wird festgestellt, dass der TEQ-gewichteten 9er-Summenwerts ausser auf den Kompartimenten C und D3 systematisch, teils sehr deutlich, überschritten wird (Tabelle 8, Abbildung 4, 5). Dabei können keine signifikanten Zusammenhänge zwischen den Konzentrationen, dem Alter des Kompartiments und der abgelagerten Verbrennungsrückstände festgestellt werden.

			I		Α				B1		I	B2			с			D1			D2			D3	1
Parameter	Einheit	TEF	März	März	Juni	Juli	August	April	Juni	Juli	April	Juni	Juli	Mai	Juni	Juli	Juni	August	August	Juni	August	August	Juni	August	August
PFBA	μg TEQ/L	0.05	0.047	0.042	0.073	0.061	0.032	0.018	0.027	0.014	0.014	0.016	0.008	0.015	0.020	0.007	0.016	0.019	0.018	0.030	0.026	0.025	0.023	0.025	0.005
PFPeA	μg TEQ/L	0.05	0.029	0.027	0.038	0.045	0.024	0.017	0.033	0.016	0.011	0.016	0.008	0.006	0.007	0.003	0.013	0.015	0.014	0.022	0.020	0.019	0.018	0.019	0.005
PFHxA	μg TEQ/L	0.01	0.022	0.021	0.036	0.031	0.016	0.012	0.020	0.010	0.006	0.008	0.004	0.003	0.003	0.001	0.007	0.007	0.007	0.008	0.006	0.007	0.008	0.010	0.002
PFHpA	μg TEQ/L	1	0.350	0.330	0.522	0.406	0.297	0.419	0.712	0.348	0.131	0.187	0.089	0.065	0.079	0.047	0.246	0.222	0.253	0.211	0.181	0.186	0.178	0.178	0.067
PFOA	μg TEQ/L	1	0.700	0.720	0.762	0.810	0.751	1.660	2.970	1.250	0.751	1.300	0.496	0.129	0.136	0.115	0.864	0.705	0.740	0.345	0.250	0.262	0.175	0.164	0.081
PFNA	μg TEQ/L	10	0.200	0.200	0.150	0.150	0.280	0.240	0.260	0.190	0.100	0.100	0.060	0.060	0.060	0.100	0.050	0.020	0.040	0.080	0.060	0.100	0.030	0.020	0.030
PFBS	μg TEQ/L	0.001	0.003	0.002	0.004	0.004	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000
PFHxS	μg TEQ/L	0.6	0.588	0.534	1.194	0.888	0.486	1.134	2.280	1.080	0.164	0.348	0.139	0.043	0.063	0.026	0.350	0.322	0.313	0.325	0.238	0.241	0.067	0.061	0.019
PFOS	μg TEQ/L	2	0.640	0.620	0.824	0.878	2.400	9.220	56.40	11.46	0.366	1.804	1.450	0.114	0.116	0.190	0.802	0.554	0.412	0.326	0.222	0.284	0.130	0.074	0.128
9er-Summenparameter	ug TEO/L		2.6	2.5	3.6	33	43	12.7	62.7	14.4	1.5	38	23	04	0.5	0.5	23	1.9	1.8	1.3	1.0	1.1	0.6	0.6	03

Die Menge des Wassers die den Deponiekörper durchströmt scheint teilweise einen Einfluss auf die PFAS-Mobilisierung zu haben. Bei den Kompartimenten der Deponie A, C und D zeigen die PFAS-Konzentrationen eine gute Korrelation mit dem Durchfluss (Abbildung 4, 5). Mit zunehmendem Fluss steigt auch tendenziell die Konzentration der PFAS im Sickerwasser an und umgekehrt. Gerade gegenläufig verhalten sich die Kompartimente B1 und B2. Hier scheint ein abnehmender Fluss die Emissionen zu steigern. Durch die sehr komplexen Zusammenhänge in der Deponie, welche die PFAS-Mobilisierung beeinflussen (u.a. Fliesswege, Verweilzeiten des Wassers (Mikroporen), pH-Wert, Sorption, etc.) ist es nicht möglich abschliessende Erklärungen für die unterschiedlichen Verhaltensmuster zu liefern. Möglicherweise ist nicht nur der alleinige Wasserfluss massgebend, sondern auch wie lange vor einem Regenereignis der Fluss auf tieferem Niveau gewesen ist. Also wie lange sich ein Gleichgewicht zwischen Wasser und Feststoff einstellen konnte.



Abbildung 4: Konzentrationen der PFAS in Sickerwässern aus reinen Nassschlackenkompartimenten in Abhängigkeit vom Durchfluss.



Abbildung 5: Konzentrationen der PFAS in Sickerwässern aus Schlackenkompartimenten mit Trockenschlackenanteilen in Abhängigkeit vom Durchfluss. B2: Nass-/Trockenschlacke 75/25%, D3: Nass-/Trockenschlacke 30/70% und A: reine Trockenschlacke.

Ein weiterer Faktor, der die PFAS-Mobilisierung beeinflussen kann, sind vermutlich PFAS-Neubildungen aufgrund von vorhandenen Precursor in den Verbrennungsrückständen. Es ist bekannt, dass unter anderem die sogenannten Fluortelomersulfonsäuren als Vorläufersubstanzen von diversen PFAS fungieren [7, 8]. Im basischen Milieu und unter anderem durch Redox-Reaktionen wird beispielsweise das 6:2-FTS zu PFBA, PFPeA, PFHxA und PFHpA umgewandelt [8]. Eine mögliche Neubildung von PFOS konnte in diversen Kompartimenten, insbesondere mit Trockenschlackenanteilen, festgestellt werden (Abbildung 6). Am deutlichsten konnte dieser Effekt im Trockenschlackenkompartiment der Deponie A beobachtet werden. Bei einem Regenereignis im August mit einem pH-Sprung von rund einer Einheit, stieg die PFOS-Emission im Vergleich zu PFOA stark an. Beim PFOS würde man basierend auf der Löslichkeit und des Sorptionskoeffizienten K_{CO} eher von einer Verdünnung ausgehen, was das Verhältnis im Sickerwasser zu Ungunsten von PFOS ändern würde (Tabelle 9). Dieser Effekt konnte bei den reinen Nassschlackenkompartimenten nicht beobachtet werden.



Abbildung 6: Vermutete Neubildung von PFOS im Verhältnis zu PFOA in unterschiedlichen Kompartimenten mit Trockenschlackenanteilen (TS) in Abhängigkeit von pH-Veränderungen im Sickerwasser.

Tabelle 9: Wasserlöslichkeiten und Sorptionskoeffizienten von PFOS und PFOA.

	PFOS	PFOA
Wasserlöslichkeit [mg/L]	519	9500
Sorptionskoeffizient, bezogen auf organisch	272	115
gebundenen Kohlenstoff K _{oc} [l/kg]	372	115

Ein weiterer Hinweis auf Neubildung von PFAS ist die Korrelation zwischen 6:2-FTS und der Summe von PFBA, PFPeA, PFHxA und PFHpA. Bis auf das Kompartiment B1, scheint hier eine Korrelation vorzuliegen (Abbildung 7). Da es sich bei diesem Kompartiment um reine Nassschlacke handelt, könnte das Verhalten ein anderes sein als bei jenen mit Trockenschlackenanteilen. Ein Hinweis dazu könnte das bereits weiter oben beschriebene Verhalten mit den Konzentrationsveränderungen der PFAS im Sickerwasser bei sich veränderndem Durchfluss sein. Zudem ist denkbar, dass überlagernde Effekte von Neubildung und bereits vorhandenen PFAS eine Rolle spielen könnten.



Korrelation 6:2-FTS zu Summe

Abbildung 7: Korrelation 6:2-FTS zur Summe von PFBA, PFPeA, PFHxA und PFHpA in Sickerwasser der drei korrelierenden Kompartimente mit Trockenschlackenanteilen (blau). In rot dargestellt ist das Kompartiment B1 ohne Trockenschlacke (nicht in Korrelation einbezogen).

5.4 Vergleich der Feststoff- und Lösungsanalysen

In den vorangegangenen Kapiteln wurden ausführlich die PFAS-Konzentrationen in frischen und abgelagerten Verbrennungsrückständen sowie in Sickerwasser von Typ D-Deponien diskutiert. Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten, um die PFAS-Belastung auf Deponien zu beurteilen. Die erste ist die Beurteilung der Feststoffkonzentration, wie dies im Dokument «PFAS-Merkblatt für Altlastenvollzug Kt. Zürich» beschrieben wird [3]. Eine Beurteilung der Deponierbarkeit auf Basis der Feststoffkonzentration scheint für die untersuchten Verbrennungsrückstände dieser Studie wenig sinnvoll zu sein. Würde man die untersuchten frisch abzulagernden Verbrennungsrückstände gemäss PFAS-Merkblatt klassifizieren, scheinen diese wenig problematisch zu sein (nicht-toxizitätsgewichtete 9er-Summe max. 0.4 μ g/kg).

Die zweite Möglichkeit ist die Beurteilung eines Eluats aus dem Feststoff. Vergleicht man sämtliche Analysen der Feststoffe (frisches Material und abgelagertes Material aus Bohrkernen) inkl. den daraus erstellten Eluaten, kann eine sehr gute Korrelation zu den nachgewiesenen Substanzen im Sickerwasser festgestellt werden (Tabelle 10). Einzig die sehr toxische Substanz PFNA (TEF= 10), konnte ausser im Sickerwasser in keiner anderen Analyse nachgewiesen werden. Tabelle 10: Übersicht der gemessenen PFAS-Konzentrationen in den verschiedenen Probenarten. Grün markiert sind die nachgewiesenen PFAS im Sickerwasser und in mind. einem weiteren Material einer Feststoffprobe. Rot markiert sind die PFAS welche nur im Sickerwasser nachgewiesen wurden.

	Einheit	PFBS	PFBA	PFHpA	PFHxS	PFHxA	PFNA	PFOS	PFOA	PFPeA
B1										
Sickerwasser Mittelwert	μg/L	1.11	0.40	0.49	2.50	1.40	0.02	12.8	1.96	0.44
Feststoff abgelagert (Bohrkern)	µg/kg TS	0	0	0	0.05	0.05	0	0.75	2.35	0
Frisch abzulagernder Feststoff	µg/kg TS	0.20	0	0	0	0	0	0.20	0	0
Eluat L/S 2 aus frischem Feststoff	μg/L	0.08	0.04	0.003	0	0.03	0	0.02	0.01	0.01
B2										
Sickerwasser Mittelwert	μg/L	0.68	0.26	0.14	0.36	0.60	0.01	0.60	0.85	0.24
Feststoff abgelagert (Bohrkern)	µg/kg TS	0.20	0	0	0.45	0.15	0	0.55	0	0
Frisch abzulagernder Feststoff	µg/kg TS	0.20	0	0	0	0	0	0.20	0	0
Eluat L/S 2 aus frischem Feststoff	μg/L	0.08	0.04	0.003	0	0.03	0	0.02	0.01	0.01
C										
Sickerwassser Mittelwert	μg/L	0.36	0.28	0.06	0.07	0.25	0.01	0.07	0.13	0.11
Feststoff abgelagert (Bohrkern 1)	µg/kg TS	0.33	0.07	0	0.07	0	0	0.40	0.07	0
Feststoff abgelagert (Bohrkern 2)	µg/kg TS	0.07	0	0	0	0.07	0	0	0	0
Α										
Sickerwasser Mittelwert	μg/L	3.55	1.10	0.41	1.43	0.27	0.02	0.68	0.77	0.70
Frisch abzulagernder Feststoff	µg/kg TS	0	0.20	0	0	0	0	0.10	0	0
Eluat L/S 2 aus frischem Feststoff	μg/L	0.02	0.18	0.002	0	0.01	0	0.01	0	0

Im Sickerwasser und in einem weiteren Material nachgewiesen

Nur im Sickerwasser nachgeweisen

Vergleicht man jedoch die Konzentrationen der frisch abzulagernden Feststoffe und der Sickerwässer zeigen sich grosse Diskrepanzen (Tabelle 11). Währenddessen die frischen Feststoffe gemäss PFAS-Merkblatt wenig problematisch erscheinen, zeigen die PFAS-Emissionen via Sickerwasser der untersuchten Kompartimente (9er-Summenparameter TEQ: 3.7-30 µg/L) jedoch ein völlig anderes Bild. Bei diesen Deponiestandorten ist somit das 10-Fache des Konzentrationswerts nach AltIV überschritten (was diese Konzentration im Abstrom bedeutet, ist in Kapitel 5.1.2 formuliert).

Diese grossen Unterschiede zwischen Feststoffuntersuchungen und Konzentrationen in heutigen Sickerwässern können durch Neubildungen der PFAS, sowie durch Aufkonzentrierung im Kompartiment zustande kommen. Bei der Feststoffanalyse wird für die PFAS-Messung ein Extrakt mit einer L/S-Ratio von 10 hergestellt. Das Sickerwasser weist im Normalfall deutlich weniger Kontakt mit dem Feststoff auf (L/S <0.1). Ein weiterer Faktor, welcher den Vergleich von Feststoffkonzentration und Sickerwasser dieser Studie erschwert, ist die Tatsache, dass viele alte Verbrennungsrückstände auf den Kompartimenten abgelagert sind, die ein unbekanntes PFAS-Potential mitbringen. Mit den Bohrkernen konnten keine abschliessenden Aussagen gemacht werden, ob früher abgelagerte Verbrennungsrückstände erhöhte PFAS-Konzentrationen aufweisen. Auf der Deponie A lagert verhältnismässig junge Trockenschlacke (Einbau 2017-2022), weshalb der untersuchte frische Feststoff und der abgelagerte Feststoff, welcher die Effekte auf die Sickerwasserbildung hat, sicherlich am besten verglichen werden können.

Tabelle 11: Übersicht der gemessenen PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser (TOX-gewichtet) und im Feststoff (nicht TOX-gewichtet). Grün markiert sind die nachgewiesenen PFAS im Sickerwasser und im Feststoff. Rot markiert sind die PFAS welche nur im Sickerwasser nachgewiesen wurden.

	Einheit	PFBS	PFBA	PFHpA	PFHxS	PFHxA	PFNA	PFOS	PFOA	PFPeA	Summe Feststoff nicht TOX-gewichtet Summe Sickerwasser TE
B1											
Sickerwasser Mittelwert TEQ	μg/L	0.001	0.02	0.49	1.50	0.01	0.23	25.7	1.96	0.02	29.9
Frisch abzulagernder Feststoff	µg/kg TS	0.20	0	0	0	0	0	0.20	0	0	0.40
B2											
Sickerwasser Mittelwert TEQ	μg/L	0.001	0.01	0.14	0.22	0.01	0.09	1.21	0.85	0.01	2.53
Frisch abzulagernder Feststoff	μg/kg TS	0.20	0	0	0	0	0	0.20	0	0	0.40
Α											
Sickerwasser Mittelwert TEQ	μg/L	0.004	0.06	0.41	0.86	0.03	0.19	1.37	0.77	0.04	3.72
Frisch abzulagernder Feststoff	µg/kg TS	0	0.20	0	0	0	0	0.10	0	0	0.30

Im Sickerwasser und im Feststoff nachgewiesen

Nur im Sickerwasser nachgeweisen

6 Fazit

Folgende Erkenntnisse resultieren aus den PFAS-Untersuchungen an frischen und abgelagerten Verbrennungsrückständen sowie Sickerwässern von Typ D-Deponien:

Feststoff (Schadstoffpotential):

- Viele PFAS weisen in den Verbrennungsrückständen Konzentrationen nur knapp über der Bestimmungsgrenze auf.
- Ein Grossteil der nachgewiesenen Substanzen in den Verbrennungsrückständen betrifft jene die zum 9er-Summenparameter gehören.
- Die beiden Leitsubstanzen PFOS und PFOA sind für einen erheblichen Anteil des TEQ-gewichteten 9er-Summenwerts verantwortlich.

Eluat (Freisetzungsverhalten):

- Der direkte Vergleich der Feststoff- und Eluatanalysen der frischen Verbrennungsrückstände zeigen, dass ein erhebliches Mobilisierungspotential der diversen PFAS auf den Typ D-Deponien zu erwarten ist.
- Es bestehen grosse Diskrepanzen zwischen PFAS-Feststoffuntersuchungen an Verbrennungsrückständen dieser Studie und PFAS-Konzentrationen in heutigen Sickerwässern von Typ D-Deponien.
- Für die meisten untersuchten Typ-D-Deponien dürfte eine Sickerwasservorbehandlung für die Einleitung in einen Vorfluter nötig sein.
- Gründe für die hohen PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser von Typ D-Deponien, verglichen zu den abgelagerten Verbrennungsrückständen, können hohe Feststoffkonzentrationen von alten Verbrennungsrückständen sein, Neubildungen der PFAS unter den gegebenen Bedingungen in der Deponie oder auch Aufkonzentrierungseffekte im Kompartiment.

Methode zur Bestimmung der PFAS-Konzentration:

- Eine Beurteilung der Deponierbarkeit nur auf Basis der PFAS-Feststoffkonzentration ist für die untersuchten Verbrennungsrückstände dieser Studie wenig sinnvoll.
- Es wird empfohlen, für die Bestimmung der PFAS-Mobilisierung aus Verbrennungsrückständen ein Eluat bei tiefer L/S-Ratio von ca. 2 durchzuführen mit Fokus auf den 9er-Summenparameter.

7 Weiterer Forschungsbedarf

Folgende weitere Untersuchungen werden empfohlen:

- Weitere Bestandsaufnahme der PFAS-Belastungssituation auf Typ B, D und E-Deponien und Vergleich zu Umgebungsbelastungen -> Systematische Beprobung von Sickerwasser aus 2-3 Deponien über ein Jahr, um statistisch bessere Aussagen treffen zu können.
- 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 -> eventuell positive Beeinflussung der Precursor-Bildung, wenn pH gesenkt wird (Karbonatisierung)?

- 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 Literatur

- [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] Baudirektion Kanton Zürich, AWEL, PFAS-Merkblatt für Altlastenvollzug Kt. Zürich, Stand 20.07.2023.
- [4] Bannister, J., 2020, Chemical degradation of PFAS using hydrogen peroxide and persulfate, Luleå University of Technology
- [5] Ingold, P., Weibel, G., Wanner, C., Gimmi, T., Churakov, S. 2024. Hydrological and geochemical properties of bottom ash landfills. Environmental Earth Sciences 83:180.
- [6] Baudirektion Kanton Zürich, AWEL. 2023. Organische Spurenstoffe Emerging Pollutants. Untersuchung von Deponiesickerwasser.
- [7] Van Hees, P. Analysis of the unknown pool of PFAS: Total Oxidizable Precursors (TOP), PFOS Precursor (PreFOS) and Telomer Degradation. Eurofins Environment Testing Sweden AB and Man-Technology- Environment Research Centre, Örebro University.
- [8] Lu, M., Cagnetta, G., Zhang, K., Huang, J., Yu, G. 2017. Mechanochemical mineralization of "very persistent" fluorocarbon surfactants 6:2 fluorotelomer sulfonate (6:2 FTS) as an example. Scientific Reports 7:17180.