Recy & DepoTech 2018

ARCADIS Design & Consultancy for natural and built assets

PFAS - Poly- and perfluorierte Alkyl-Substanzen - Die neue Herausforderung

Dr. Thomas Held, Dr. Philipp Sommerhuber, Arcadis Germany/Austria GmbH

7. - 9. November 2018, Montanuniversität Leoben, Österreich

ARCADIS Design & Consultancy for natural and built assets

Wie es in Deutschland begann ..

08.06.2006: Der Hochsauerlandkreis und die Bezirksregierung Arnsberg informieren bei einer Pressekonferenz, dass bei Wasserproben des Hygieneinstituts der Universität Bonn aus den Flüssen Ruhr und Möhne eine erhöhte Konzentration von perfluorierten Tensiden (PFT) festgestellt worden sei. In manchen Flussabschnitten liege der PFT-Gehalt um bis zu 50 Mal höher als am Rhein bei Bonn. Auch ins Trinkwasser sei die Chemikalie gelangt. Eine akute Gefahr für Menschen bestehe allerdings nicht.

ARCADIS Design & Consultancy for natural and built assets

Wie es in Deutschland begann ..

Chronik der PFT-Verseuchung

Wie der Skandal langsam durchsickerte

Es begann mit einer Studie des Bonner Hygiene-Instituts - und wuchs sich zu einem handfesten Umweltskandal aus. 15 Monaten nach Prozessbeginn wurde das Verfahren um den PFT-Skandal von 2006 am Landgericht Paderborn gegen die Zahlung einer Geldauflage eingestellt. Eine Chronologie.

Die Aktivi

08.06.20

PFT-Skandal: Zeuge bezichtigt Behörden

29.01.13

einem Jahr wird der PFT-Skandal vor
ch seiner Aufdeckung im

PFT-Prozess ist eingestellt worden

Elisabeth Henne aus Brilon-Scharfenberg gehört zu den Betroffenen. Auf ihrer verpachteten Fläche wurden große Mengen an PFT ausgebracht. Foto: Asbrand

16.04.2013 - Damit hatte keiner gerechnet. Landgericht Paderborn hat das Strafverfahren gegen den ehemaligen Geschäftsführer der Firm GW Umwelt, Ralf W., Betriebsleiter Martin A. und drei weitere Mitangeklagte gegen Zahlung einer Geldstrafe von 440.000 € eingestellt.

Darauf haben sich die Staatsanwaltschaft und Angeklagten Mitte vergangener Woche nach 15-monatiger zäher Verhandlung verständigt. Das Gericht zog damit einen Schlussstrich unter den

PFT-Skandal, der 2006 bundesweit Schlagzeilen geliefert und Schäden von mehr als 10 Mio. € verursacht hat.

Bodenhilfsstoff angeboten

Ab 2002/2003 hatte GW Umwelt einen „Bodenhilfsstoff" an Acke
s Material auf bis zu 1.000 Felder ausgebracht word
em giftigen PFT (Perfluorierte Tenside)
mittelindustrie aus Belgien
chwerk in Borch

st 2002 hatte
nen Bodenhil
nd der Möhn
en und eine

SWR

US-Airbase Spangdahlem

Verzicht auf krebserregendes PFT

Die US-Streitkräfte in Spangdahlem haben versprochen, ab 2017 keine Löschschäume mit krebserregendem PFT mehr zu benutzen. PFT ist in Gewässern rund um die Air-base gefunden worden.

ie von GW
nen. 2006 wurde PFT im
ohnebogen bei Arnsberg musste

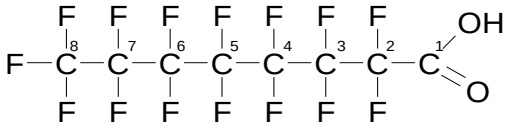
Scharfenberg, NRW

ARCADIS Design & Consultancy for natural and built assets

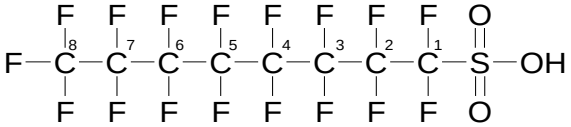
CHEMIE, EIGENSCHAFTEN

Die prominenten Verbindungen

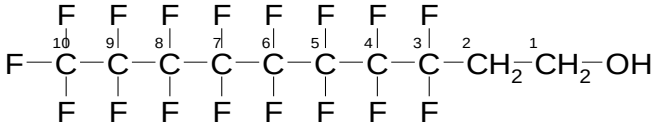
Perfluorierte PFAS



PFOA

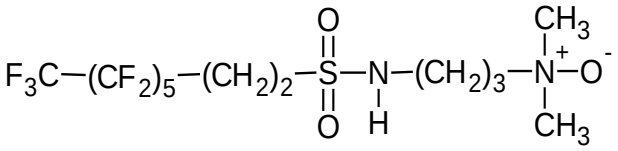


PFOS

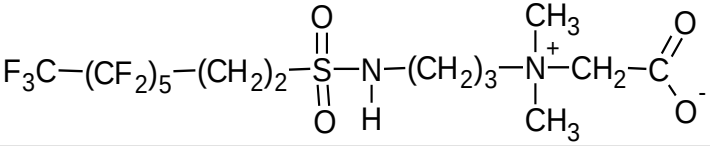


8:2 FTOH

Polyfluorierte PFAS = Precursor



Capstone A



Capstone B

Butan	4
Pentan	5
Hexan	6
Heptan	7
Octan	8
Nonan	9
Dekan	10
Undecan	11
Dodekan	12

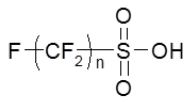
Beispiel:

PFBA

PFBS

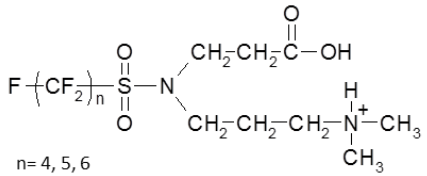
ARCADIS Design & Consultancy for natural and built assets

(1)



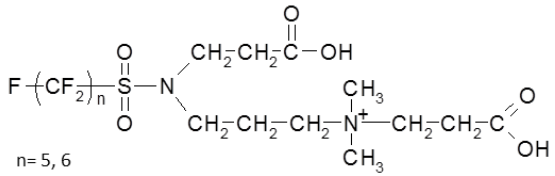
n= 6, 7, 8

(2)



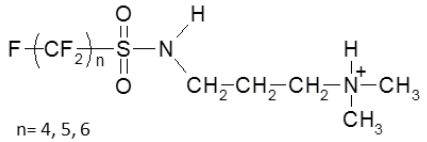
n= 4, 5, 6

(3)



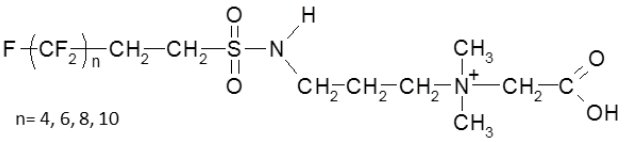
n= 5, 6

(4)



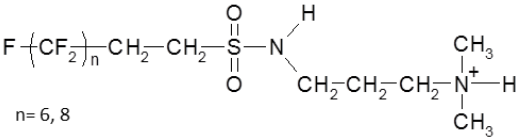
n= 4, 5, 6

(5)



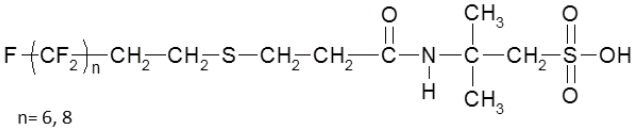
n= 4, 6, 8, 10

(6)



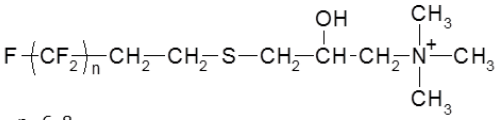
n= 6, 8

(7)



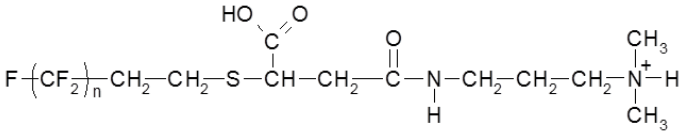
n= 6, 8

(8)



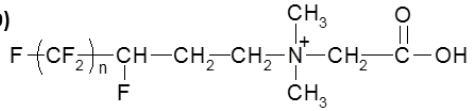
n= 6, 8

(9)



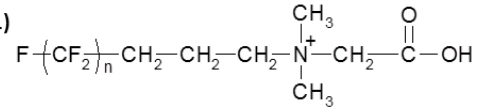
n= 6, 8, 10
n= 6, 8, 10

(10)



n= 5, 7, 9

(11)



n= 5, 7, 9

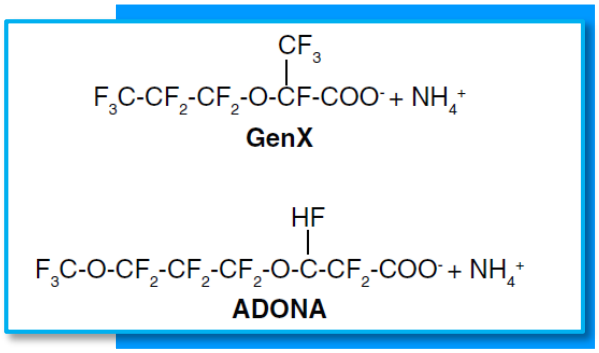
PRECURSOR

3.000 Verbindungen industriell verwendet

Kommerziell verfügbar: Analyse von ca. 25 Verbindungen

Precursor …

… sind Verbindungen, die potentiell zu persistenten Perfluoralkansäuren* als finale Endprodukte biotransformiert werden können



Precursor

Kommerziell analysierbar

*) *Perfluoroalkancarbon- und -sulfonsäuren*

Precursor

Die Vernachlässigung von Precursor im Rahmen des Altlastenmanagment führt zur Unterschätzung des Schadstoffpotentials

Lizenziert für Herrn Dr. Thomas Held, Arcadis Deutschland GmbH, Darmstadt.
Die Inhalte sind urheberrechtlich geschützt.

Analysierte PFAS – die Spitze des Eisbergs?

Thomas Held, Michael Reinhard

1. Einleitung

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS[1]) wurden ausschließlich anthropogen produziert, dies ist auch heute noch der Fall. Eine Reihe von PFAS sind hochstabile Tenside, weshalb sie häufig in Feuerlöschschäumen (sogenannten AFFF; *Aqueous Foam Forming Fluids*) zur Anwendung kommen. Weitere Einsatzbereiche sind die Oberflächenveredlung (öl-, wasser- und schmutzabweisend) von Papieren und Textilien, die Verwendung in galvanischen Bädern, photographischen Produkten, hochbeanspruchten Hydraulikflüssigkeiten und viele andere Anwendungen [1].

sern im Jahr 2006 (was auf vermutlich mit PFAS-belastetem Industrieschlamm versetzte „Bodenverbesserern" zurückgeführt wurde) [3] rückten die PFAS in Deutschland immer mehr in den öffentlichen Fokus. Nach 2006 wurde gezielt auf PFAS untersucht und festgestellt, dass die weit verbreiteten Anwendungen mancherorts zu sanierungsbedürftigen Boden- und Grundwasserbelastungen geführt hatten.

In der Folgezeit begann die Regulierung dieser Stoffe. Als erstes wurde 2010 das toxische, nicht abbaubare und sich in Organismen anreichernde PFOS (PBT-Stoff: persistent, bioakkumulativ, toxisch) und dessen Derivate (Metallsalze, Halogenide, Amide und andere Derivate, einschließlich Polymere) einer Anwendungsbeschränkung unterworfen [4]. Danach darf PFOS und dessen Derivate bis auf wenige Ausnahmen in den meisten industriellen Prozesse nicht mehr verwendet werden; geringe Restgehalte (max. 0,001 Gew.-% in Stoffen und Gemischen) sind in den Produkten noch erlaubt.

Bereits 2006 wurde von der amerikanischen Umweltbehörde (US EPA) ein PFOA-Stewardship-Programm initiiert, in dem sich die acht größten PFAS-Hersteller freiwillig verpflichteten, die Herstellung von PFOA und dessen Precursor sowie den PFOA-Gehalt in Produkten bis spätestens 2010 global um 95 % gegenüber 2000 zu reduzieren. Seit 2014 gibt es von der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA) ein *Proposal for a restriction – Substance name: Perfluorooctanoic acid (PFOA), PFOA salts and PFOA-related substances* [5]. Danach soll PFOA als Reinstoff oder als Bestandteil in einem Stoffgemisch oder in Erzeugnissen weder hergestellt noch verwendet oder auf dem Markt gebracht werden. In dem Hintergrunddokument dazu [5] wird deutlich zum Ausdruck gebracht, dass Verbindungen, die durch Transformation oder Abbau zu Produkten mit PBT-Eigenschaften umgesetzt werden (sogenannte Precursor), selbst als PBT-Verbindungen betrachtet werden müssen und somit der Regulierung unterliegen. Für andere PFAS existieren noch keine konkreten Herstellungs- oder Anwendungsverbote.

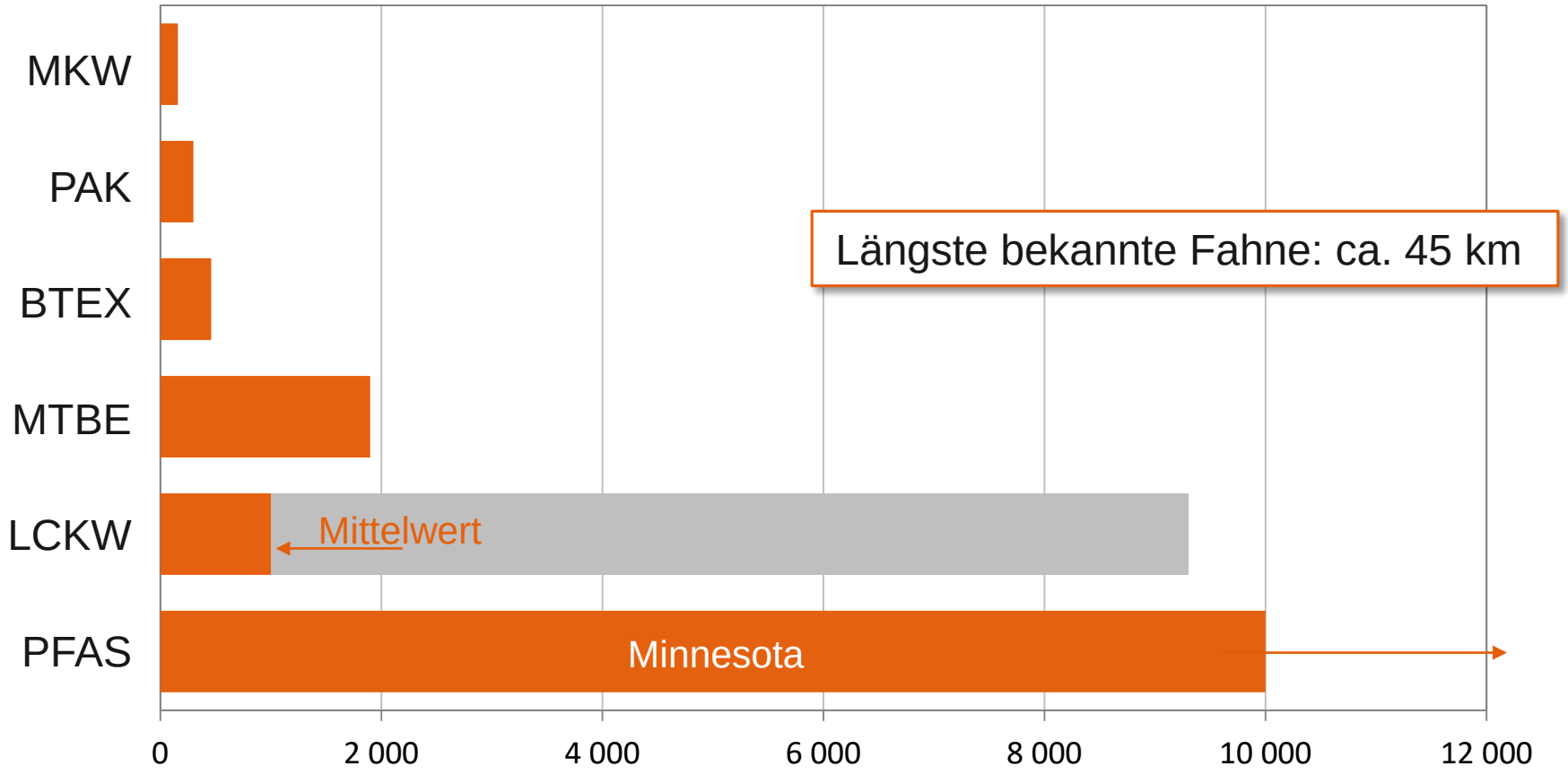
Sind die Schadstoffe in das Grundwasser gelangt, so gelten vor allem bundesweite Festlegungen für das

05.16
25. Jahrgang
Oktober 2016
Seiten 165 – 208
altlasten spektrum
Herausgegeben vom Ingenieurtechnischen Verband für Altlastenmanagement und Flächenrecycling e.V. (ITVA)
www.ALTLASTENdigital.de
Organ des ITVA
ESV ERICH SCHMIDT VERLAG

Eigenschaften

- Einige haben oberflächenaktive Eigenschaften (Tenside)
- Vollständig dissoziiert bei neutralem pH-Wert
- Zum Teil moderat wasserlöslich
- Telomeralkohole sind stark flüchtig, andere nicht
- Nicht reaktiv (inert)
- Persistent (biologisch, chemisch, thermisch)
- Bioakkumulativ (> C_7 = langkettige PFAS)
- Toxisch für den Menschen und die Ökologie
- Einige stehen im Verdacht, Krebs zu erregen

Mittlere Fahnenlänge [m]

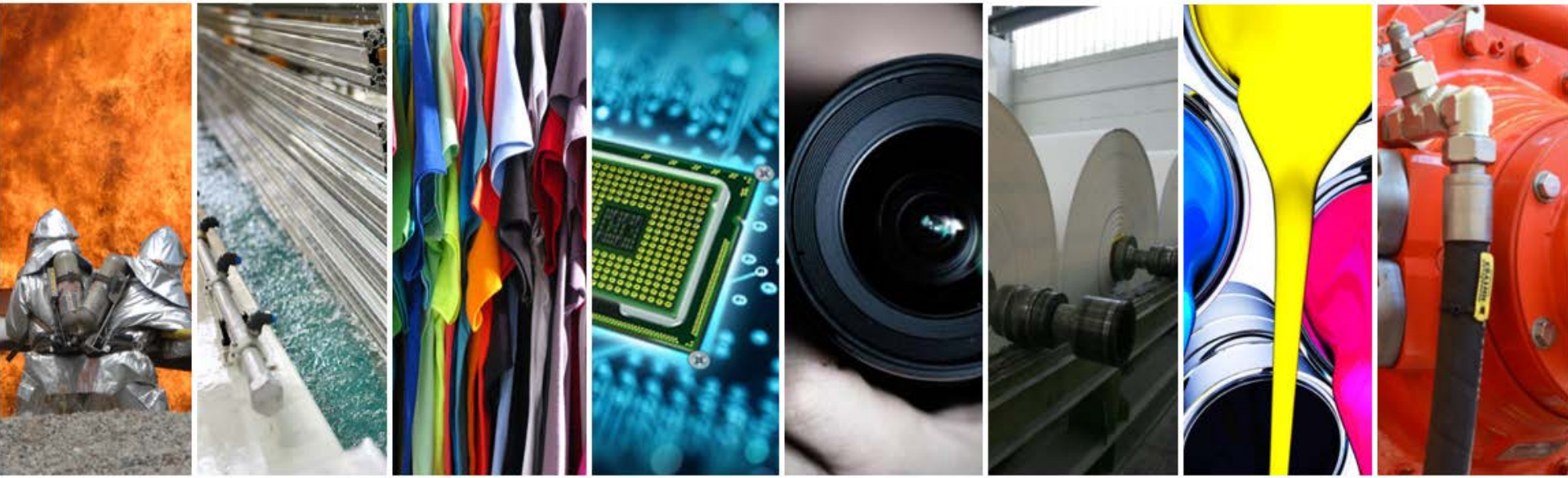


ARCADIS Design & Consultancy for natural and built assets

PFAS-VORKOMMEN

ARCADIS Design & Consultancy for natural and built assets

PFAS-Quellen



Firefighting Foams | Metal Plating | Textiles | Electronics | Photography | Paper Coatings | Paints | Hydraulic Fluids

Feuerlöschschäume

PFAS auf Flughäfen

- Anwendung der AFFF-Schäume (*Aqueous Film Forming Foams*)
  - Feuerlöschung
  - Feuerlöschübungsplätze
  - Feuerwache
  - Feuerschutzeinrichtung
  - Oberflächenwasser
- Hydraulik-Fluide

ARCADIS Design & Consultancy for natural and built assets

Schadstoffbelastung

Boden und Grundwasser

PFAS – Poly- and Perfluorated Alkyl Substaces

Konventionelle Tenside (Kohlenwasserstoffe)

Treibstoff (Kohlenwasserstoffe)

ARCADIS Design & Consultancy for natural and built assets

CHEMISCHE ANALYSE

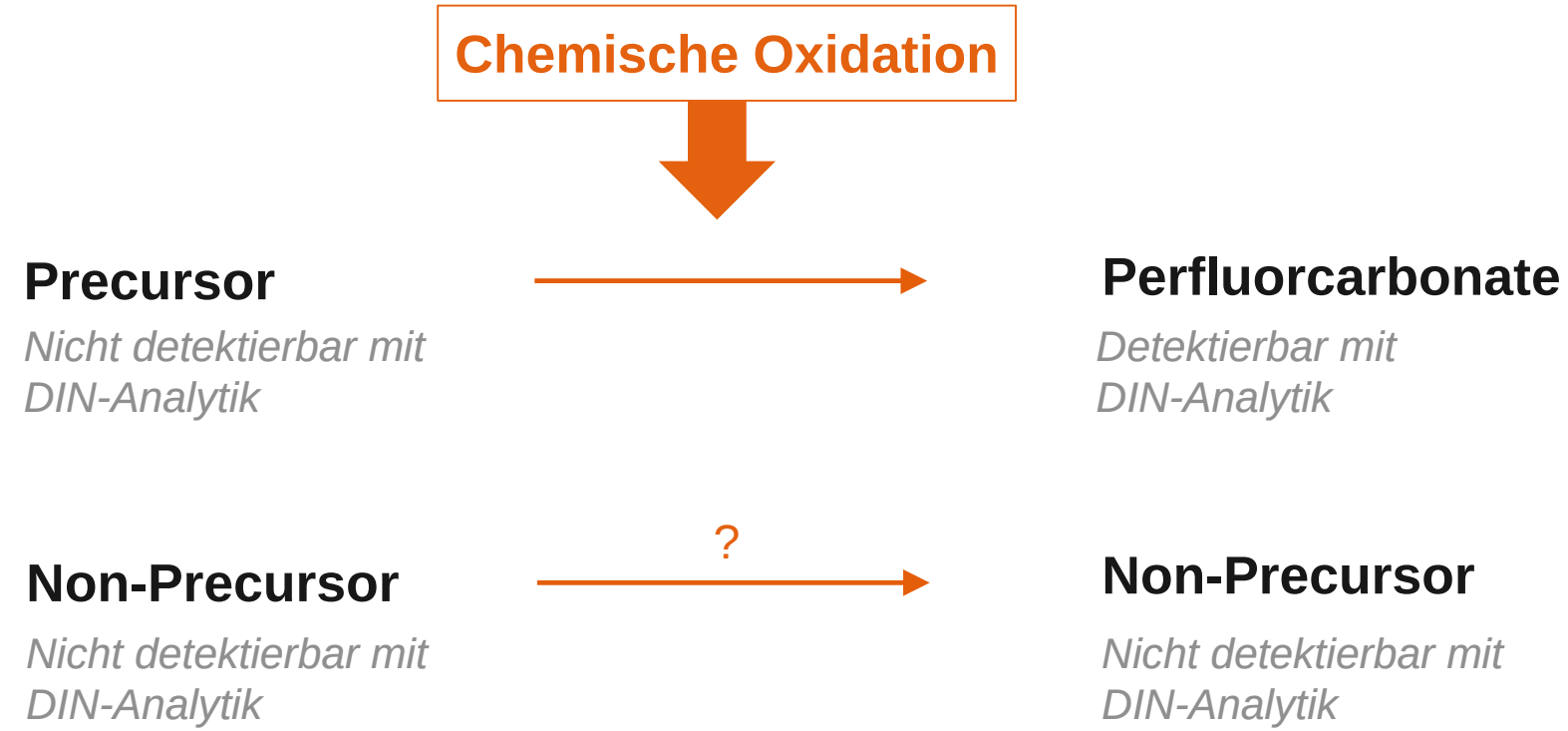
DIN Standard DIN 38407-42:2011

PFBA	Perfluorbutancarboxylat
PFPeA	Perfluorpentancarboxylat
PFHxA	Perfluorhexancarboxylat
PFHpA	Perfluorheptancarboxylat
PFOA	Perfluorctancarboxylat
PFNA	Perfluornonancarboxylat
PFDA	Perfluordecancarboxylat
PFBS	Perfluorbutansulfonat
PFHxS	Perfluorhexansulfonat
PFOS	Perfluoroctansulfonat

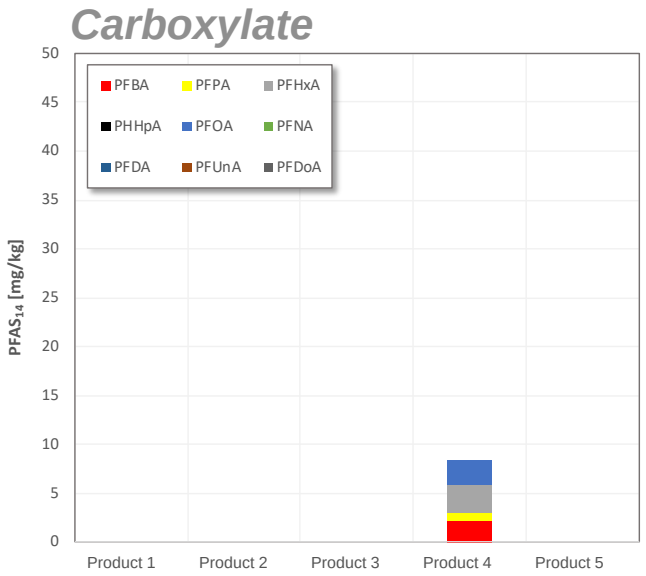
Untere Anwendungsgrenze: 10 ng/L
Aktuelle Tendenz: 1 ng/L

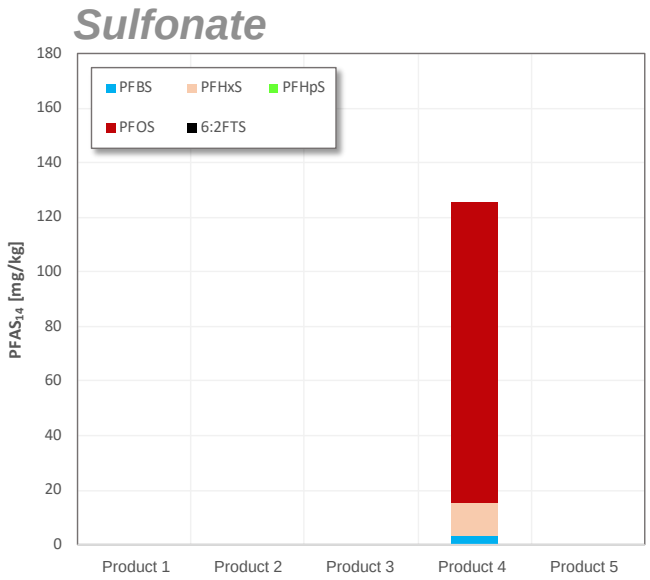
Total Oxidizable Precursor (TOP) Assay

[Labor]



Precursor-Detektion AFFF-beaufschlagte Böden





Ref.: Houtz, E. F., Higgins, C. P., Field, J. A., Sedlak, D. L. (2013): Persistence of perfluoroalkyl acid precursors in AFFF-impacted groundwater and soil. Environ. Sci. Technol. 47, 8187-8195.

ARCADIS Design & Consultancy for natural and built assets

REGULIERUNG

Vorläufige GFS (Grundwasser)

Bayern, April 2017

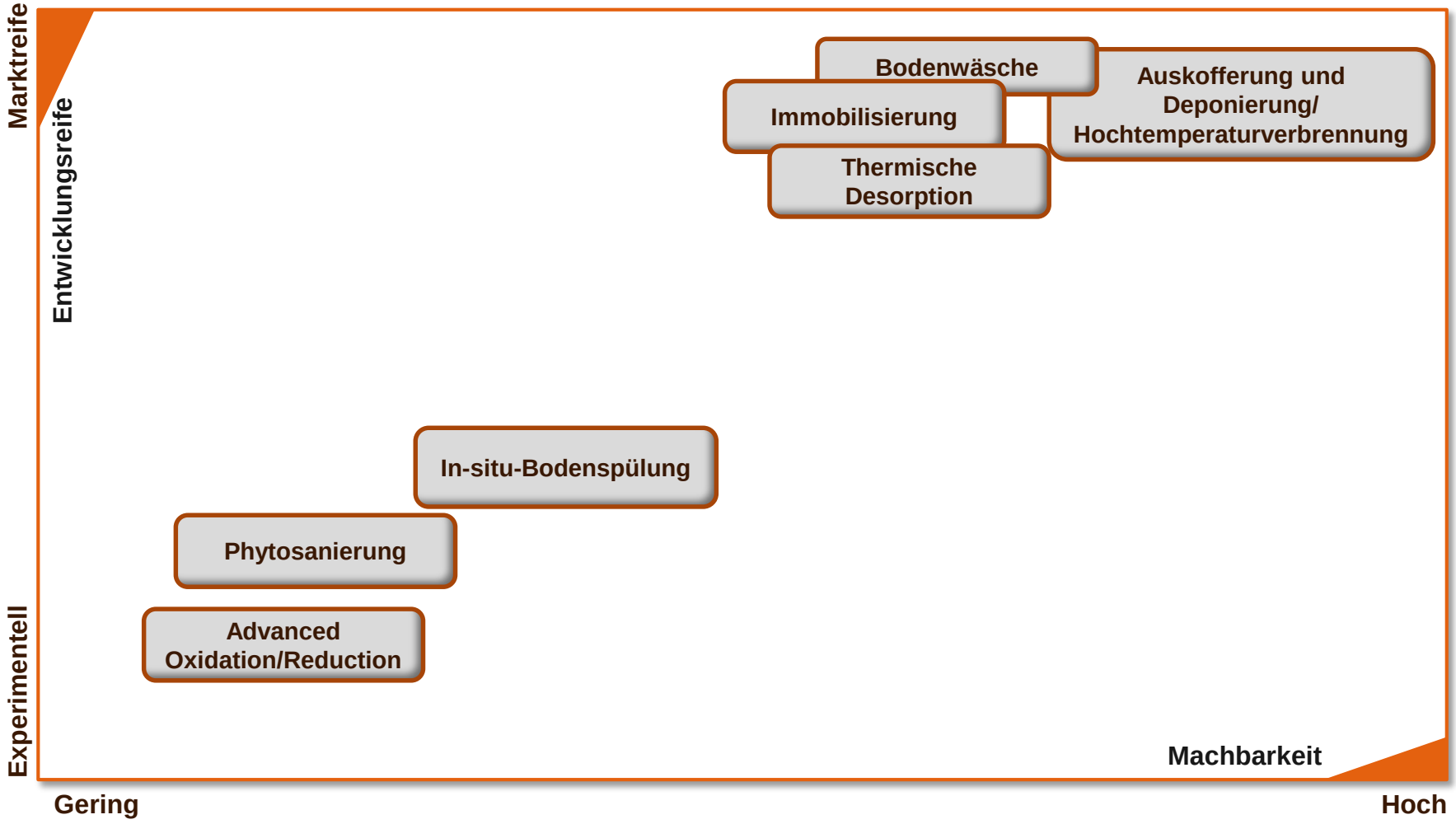
Entsprechen den Grenzwerten für Trinkwasser

Stoff	Vorläufiger Schwellenwert (SW) in µg/l	Summenbedingung	Begründung
Perfluornonansäure **PFNA**	0,06	$\sum (C_n / SW_n) \leq 1$	Jeweils Übernahme des aktuell vorliegenden GFS-Wert-Vorschlages der LA-WA
Perfluoroktansulfonsäure **PFOS**	0,1		
Perfluoroktansäure **PFOA**	0,1		
Perfluorhexansulfonsäure **PFHxS**	0,1		
Perfluorhexansäure **PFHxA**	6,0		
Perfluorbutansulfonsäure **PFBS**	6,0		
Perfluorbutansäure **PFBA**	10,0		
Perfluordekansäure **PFDA**	0,1		Jeweils Übernahme des GOW
H4-Polyfluoroktansulfonsäure **H4PFOS**	0,1		
Perfluoroktansulfonamid **PFOSA**	0,1		
Perfluorheptansulfonsäure **PFHpS**	0,3		
Perfluorheptansäure **PFHpA**	0,3		
Perfluorpentansäure **PFPeA**	3,0		

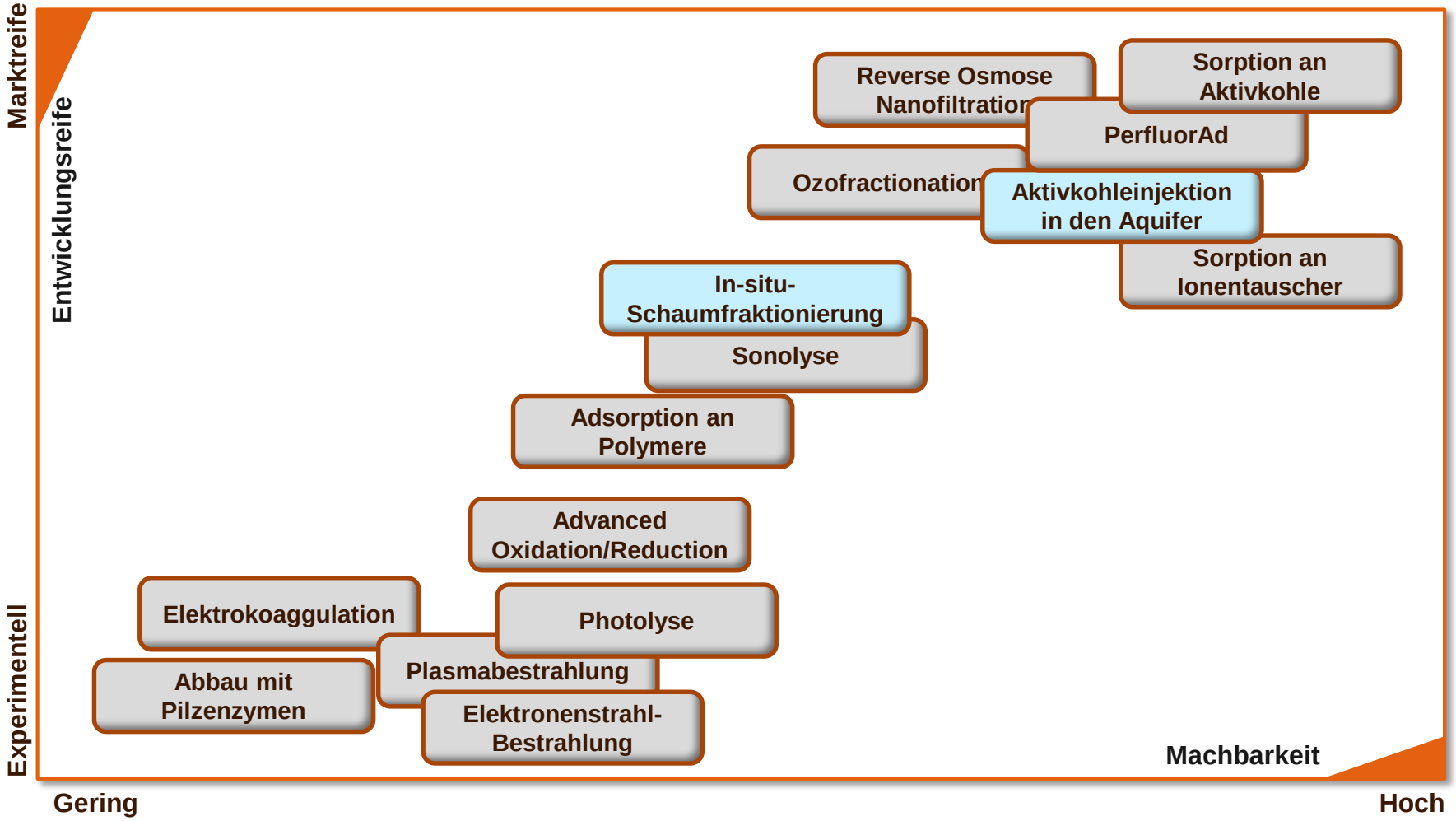
ARCADIS Design & Consultancy for natural and built assets

SANIERUNG

Sanierungsverfahren Boden



Sanierungsverfahren Grundwasser



ARCADIS Design & Consultancy for natural and built assets

FAZIT

Fazit

- PFAS sind aktuell ein wichtiges Thema
- Heute schon verfügbare (klassische) Sanierungs-verfahren kostenintensiv
- Aktuell große Bemühungen kostengünstigere Verfahren zu finden

thomas.held@arcadis.com

Arcadis. Improving quality of life.