

A background image of a laboratory setting. A person wearing a white lab coat and white gloves is holding a test tube in their right hand and a beaker in their left hand. The test tube is tilted, and a small amount of liquid is being poured into the beaker. The background is slightly blurred, showing other laboratory equipment and a clean, professional environment.

Dr. Michael Reinhard

PFAS: Herkunft und Verbleib in der Umwelt

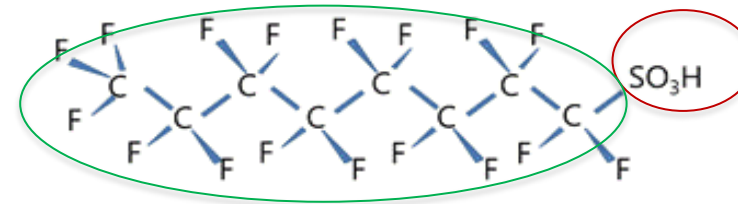
A graphic logo for the seminar, consisting of overlapping geometric shapes in blue, pink, and white. The text is overlaid on the pink and white areas.

24.
KARLSRUHER
**ALTLASTEN
SEMINAR**

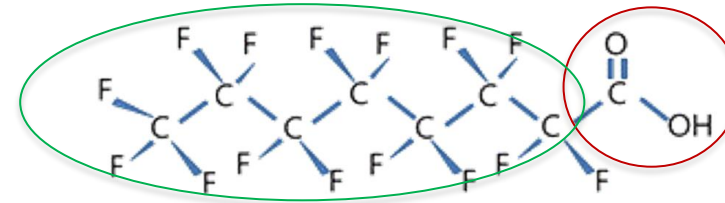
19. und 20. Juni 2024

PFAS – Poly- and perfluorierte Alkylsubstanzen

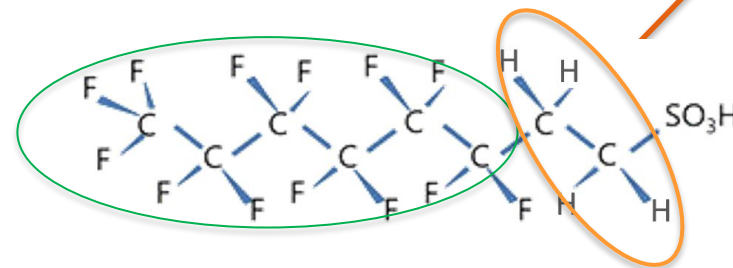
Perfluoroalkyl sulfonic acids, **PFSA**



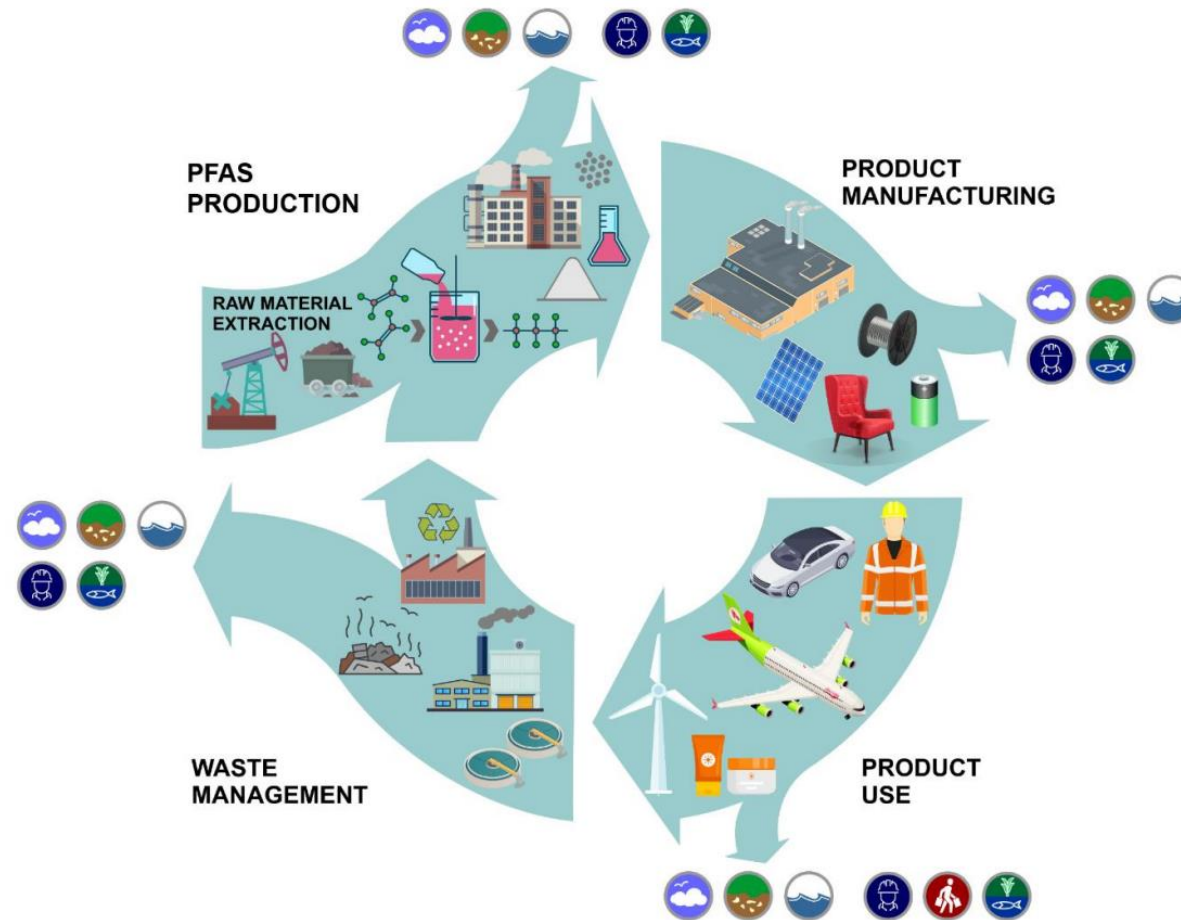
Perfluorocarboxylic acids, **PFCA**



Precursors



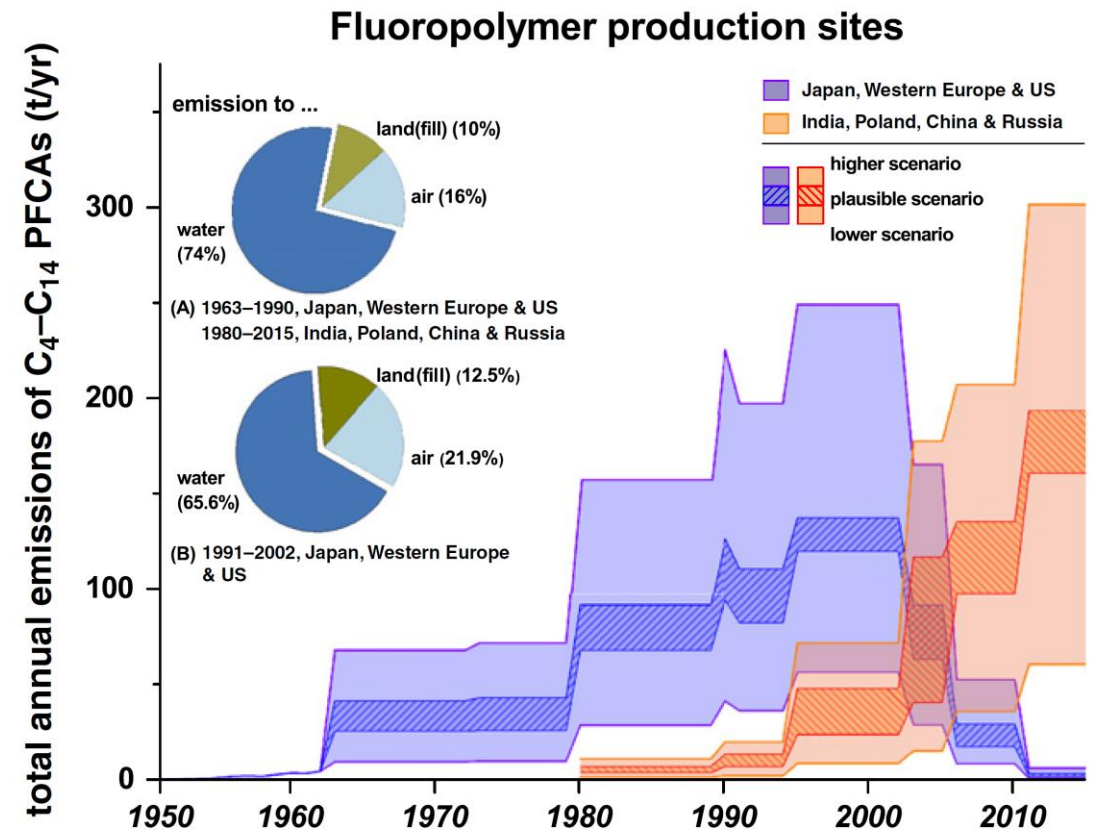
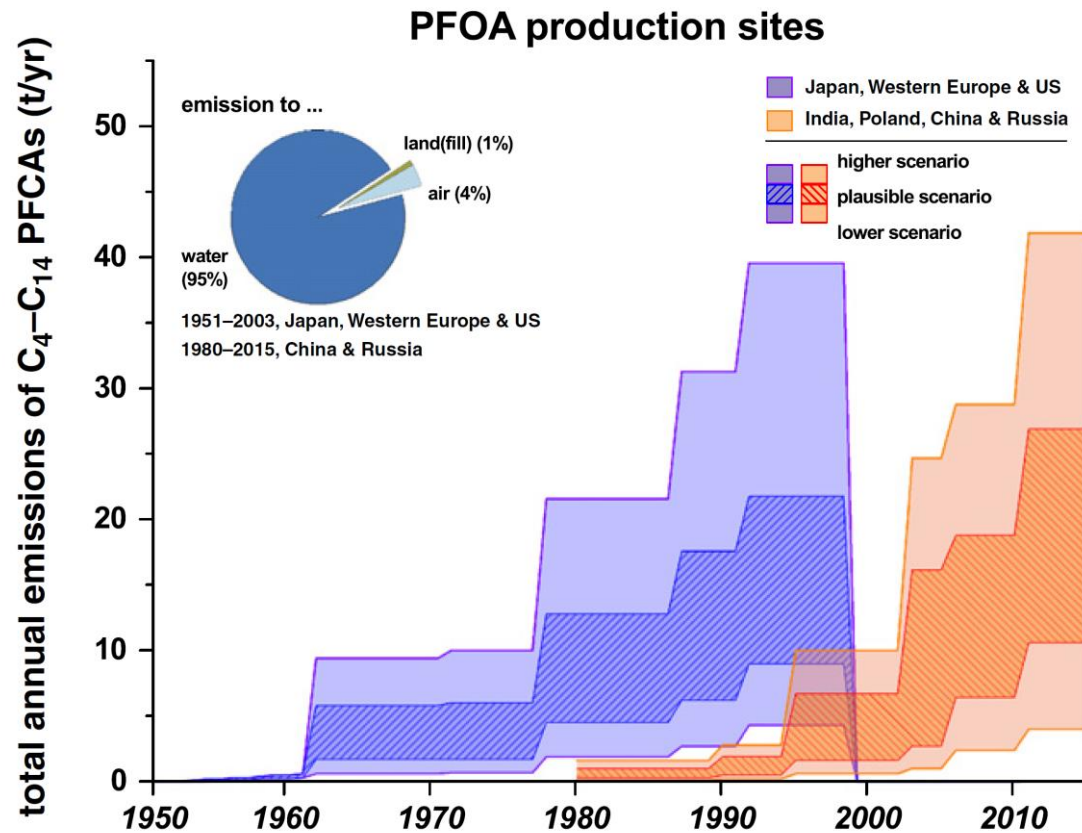
PFAS-Emissionen über den Lebenszyklus von Produkten



*EEA-ETC report, Systemic view on fluorinated polymers, forthcoming 2020;
aus ECHA Restriction Report 2023*

Versuch einer globalen Bilanzierung

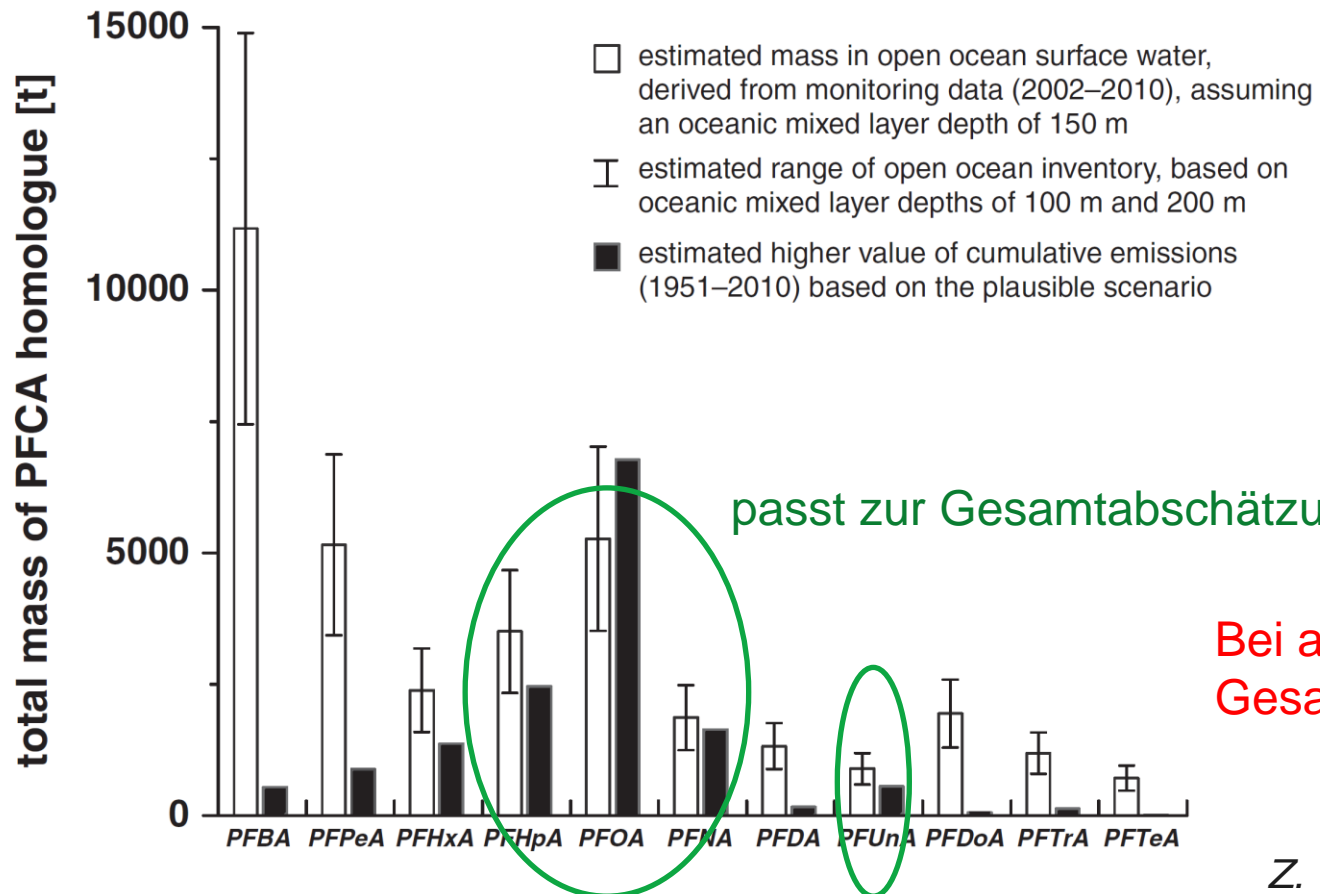
Erste Abschätzungen PFOA-Emissionen (C4 bis C14) - 2014



Summe: 2.600 bis 21.000 t

Z. Wang et al. (2014a)

Abschätzung PFCA (C4 - C14) in Weltmeeren - 2014



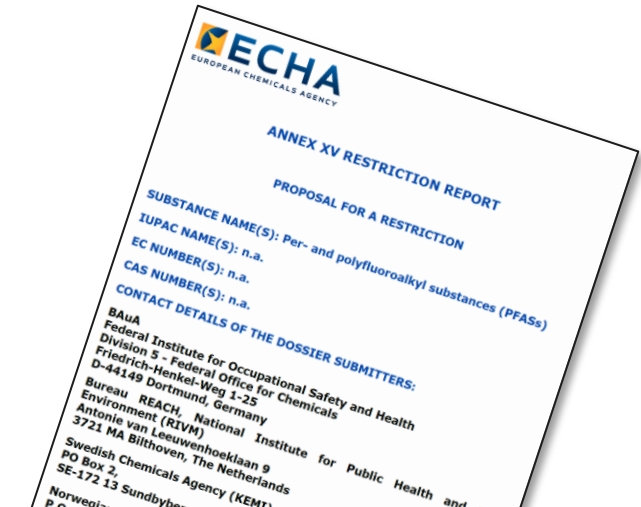
passt zur Gesamtabschätzung

Bei allen anderen Homologen ist die Gesamtabschätzung zu niedrig

Z. Wang et al. (2014a)

Abschätzungen Emissionen für 2020 (ECHA Report 2023)

Anwendung	t/Jahr 2020 (EWR, Mittel)			Summe
	PFAA + Precursor	Gase	Polymere	
Herstellung	90	1.970	20	2.080
TULAC (Teppiche, Leder, Bekleidung..)	6.180		16.640	22.820
Verpackungen (Lebensmittel)	490		100	590
Metallbeschichtung	10			10
Verbrauchergemische				20
Kosmetika				30
Skiwachs				1
Fluorierte Gase		38.800		38.800
Medizintechnik	240		80	320
Transport			440	440
Elektronik/ Halbleiter	510		150	660
Energiesektor	40		10	50
Bauprodukte	150		2.340	2.490
Schmierstoffe	1		170	171
Erdöl/Bergbau	1			1
Gesamt (gerundet)	8.000	41.000	20.000	69.000



Für Europäischen Wirtschaftsraum

Daten gerundet
aus ECHA Restriction Report 2023



Zahlen von Z. Wang erscheinen
danach wesentlich zu niedrig
(Wang et.al.: bis 21.000 Tonnen PFCA gesamt
weltweit)

Fragen:

Warum wurden bei Wang et.al. nur Carbonsäuren (PFCA) betrachtet?

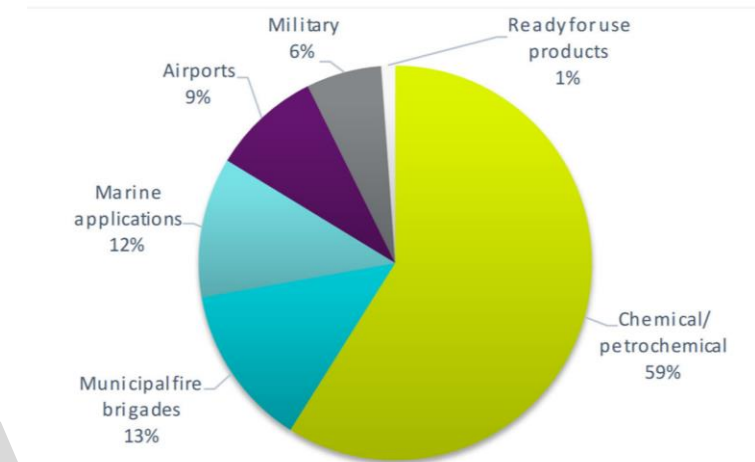
Sind Sulfonsäuren (PFSA) untergeordnet und “nur” für die Altlastenbearbeitung interessant?



Verbrauch von PFAS-basiertem AFFF in EU (nach Wood et. al. 2020):

- **AAAF (EU): 14.000 t pro Jahr (Jahre 2016 – 2018);** ca. 8.000 t in stationären Systemen; 6.000 t in mobilen Systemen (mit 1% PFAS gerechnet: 140 t)
- **PFOS (Deutschland): 25 t PFOS (Jahr 2016)**
- **PFOS (UK): 65 t (Jahr 2001)**

Verbleib?



Wood et. al. (2020)

Versuch einer regionalen Bilanzierung

Fragen

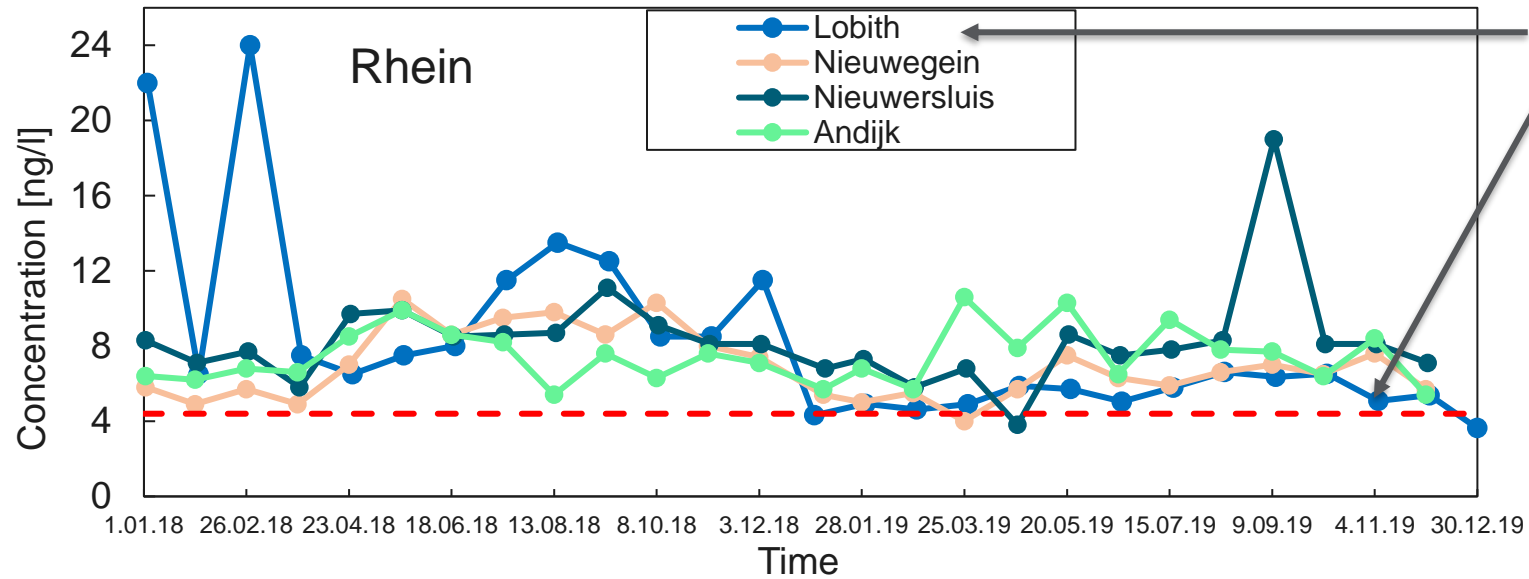
Wie hoch ist die Fracht in Flüssen?



Alois Köppl, Gleiritsch <http://online-2000.de>

Gelingt es, grob die Frachten für ein Flusseinzugsgebiet zu bilanzieren?

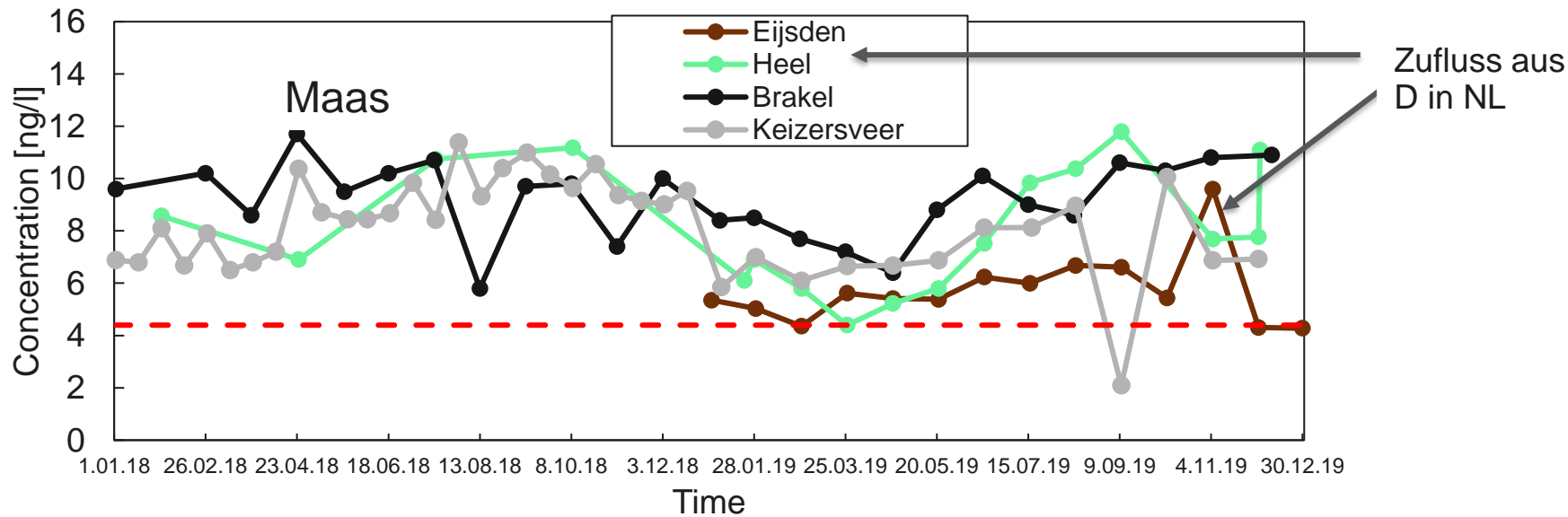
1. Komponente: PFAS (EFSA 4) in Flüssen



- Konzentrationen über 4,4 ng/l erreichen NL
- Rhein (Emmerich): MQ (1930-2010): 2.290 cbm/s

320 kg/Jahr aus D/CH

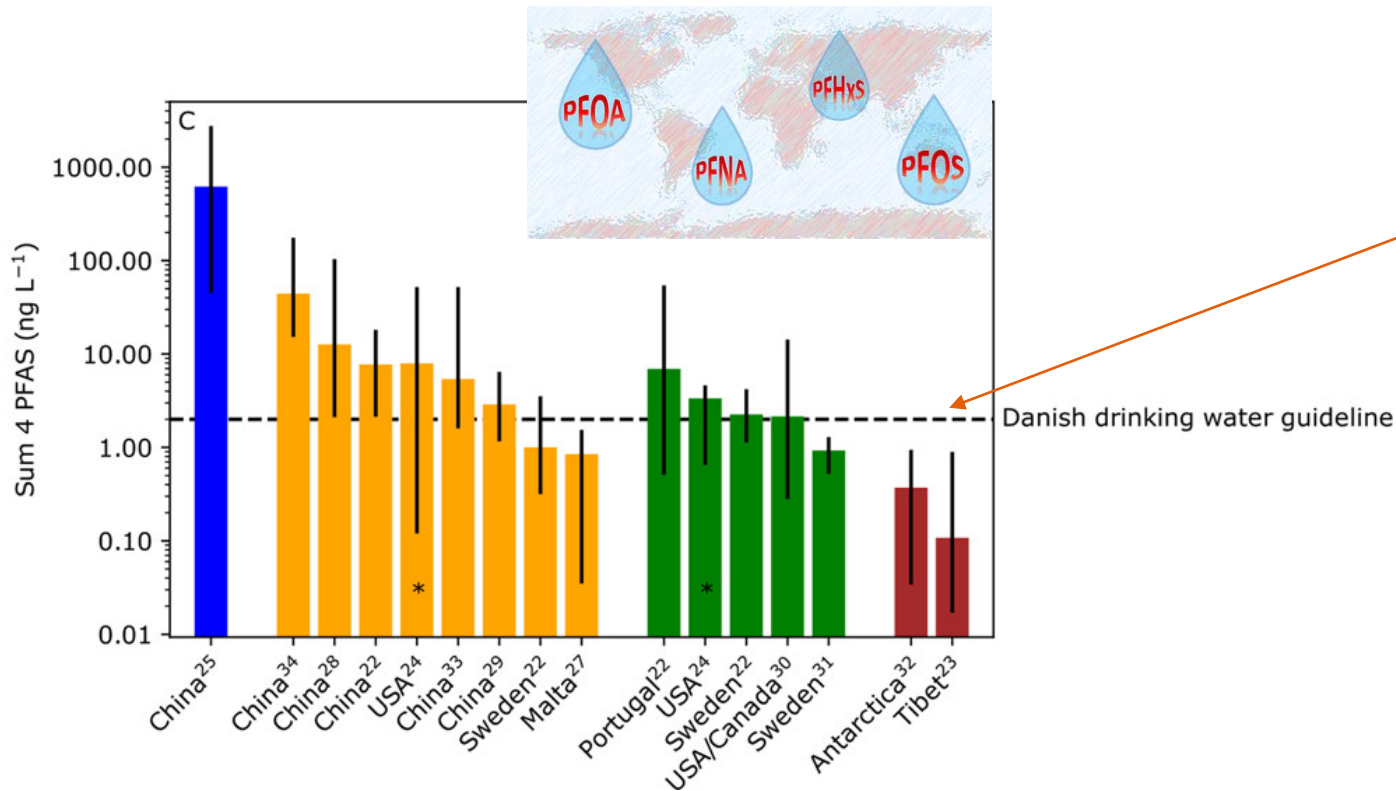
x 50 Jahre = > 16 t



Hinweis:
PFSA >> PFCA (Faktor 3/1)

Quellen:
- Vewin / RIWA-Rijn
- Expertisecentrum PFAS

2. Komponente PFAS (EFSA 4) im Regenwasser



Grobe Abschätzung:

Niederschlag Deutschland: 690 mm/a (statistica)
 - Evapotranspiration 490mm (Baumgartner 1996)
 = Oberflächenwasserabfluss, GW-Neubildung

= 145 kg/a aus Niederschlag (D)

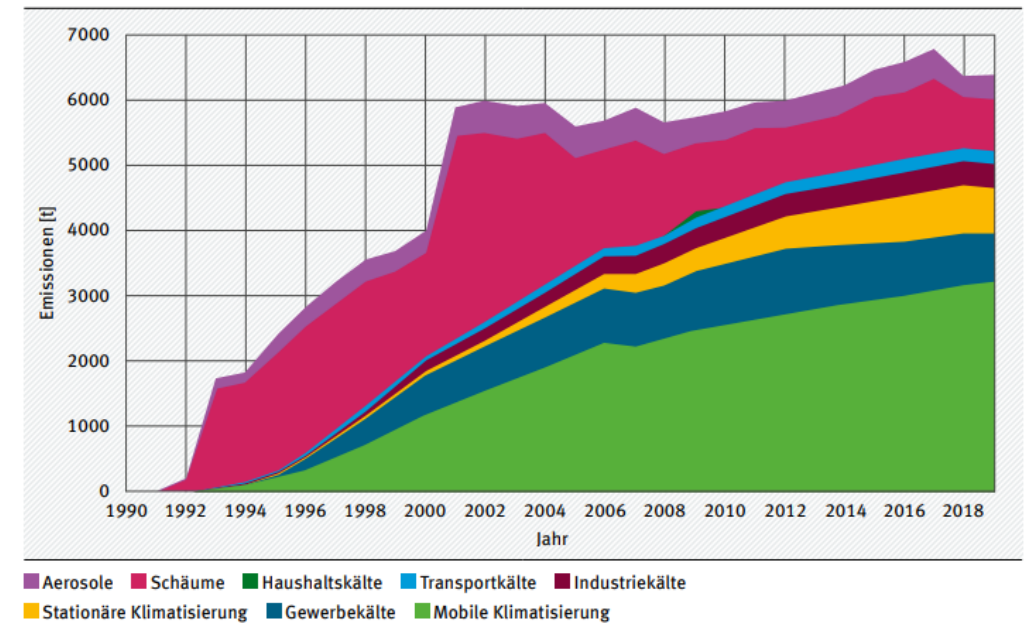
für Einzugsgebiet Rhein = 45 kg/a

2. Komponente: PFAS im Regenwasser

Mögliche Ursachen nach *Z. Wang et al. (2014b)*

- Abbau von teilhalogenierten Fluorkohlenwasserstoffen (HFKW) und teilhalogenierten Fluorethern (HFE) in Atmosphäre
in 90er Jahren HFKW als Ersatz für FCKW (Wärmetransport, Reinigungs- und Lösungsmittel). Dann Ersatz der HFKW durch HFE. Umwandlungspotenziale vorwiegend in PFBA aber auch C4 bis C11-PFCAs)
- Bildung von PFCA bei Verbrennungsprozessen (industrielle Prozesse, Müllverbrennung, Recyclingprozesse)
(Tests in Industrieländern ergaben bisher keine nachweisbaren Emissionen)

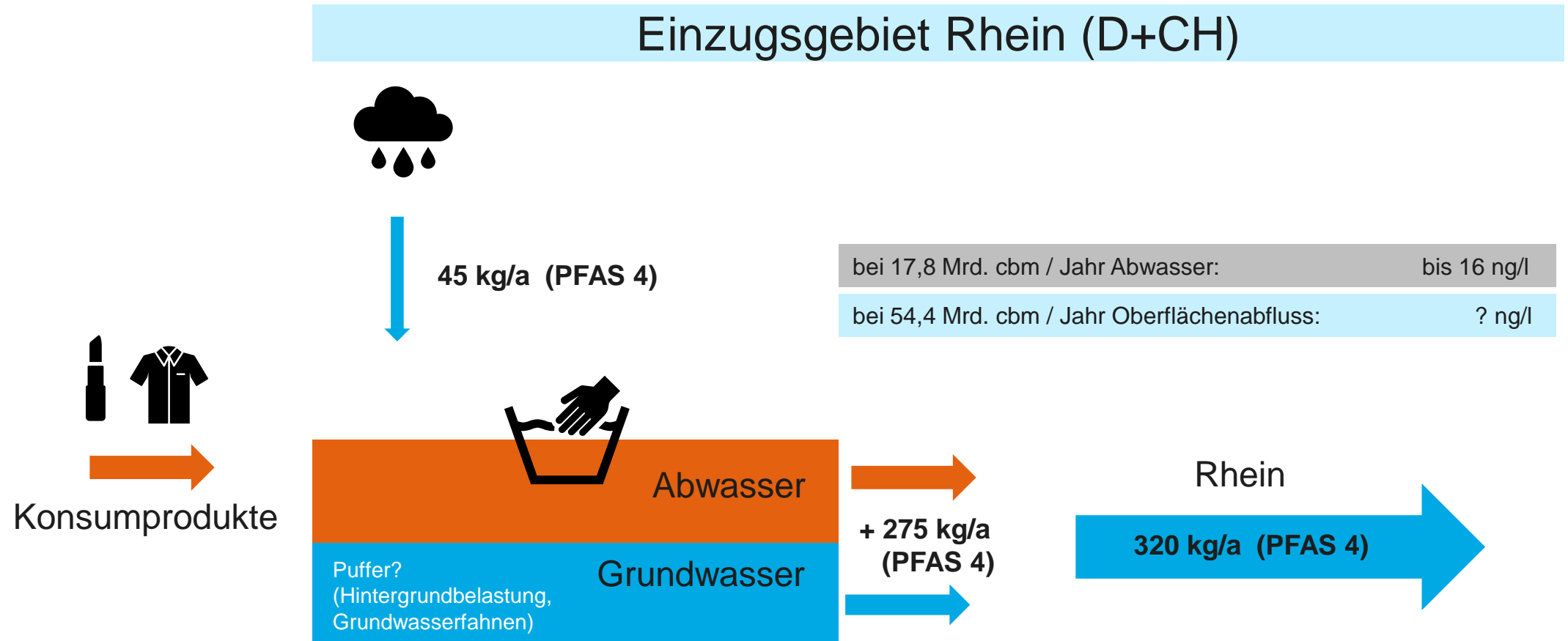
Anstieg der Emissionen von Kälte- und Treibmitteln (HFKW und ungesättigte HFKW) wichtiger Branchen von 1990 bis 2019 in Deutschland in Tonnen



Quelle: eigene Darstellung, Umweltbundesamt.
(Daten aus: Emissionsdatenbank ZSE des Umweltbundesamtes,
Stand 11/2020; ZSE, 2020)

Umweltbundesamt 2021

Versuch einer (groben) Bilanz (jetzt)



Hintergrundbelastung Böden: Pufferungswirkung?

Pufferung? Hintergrundbelastungen Böden

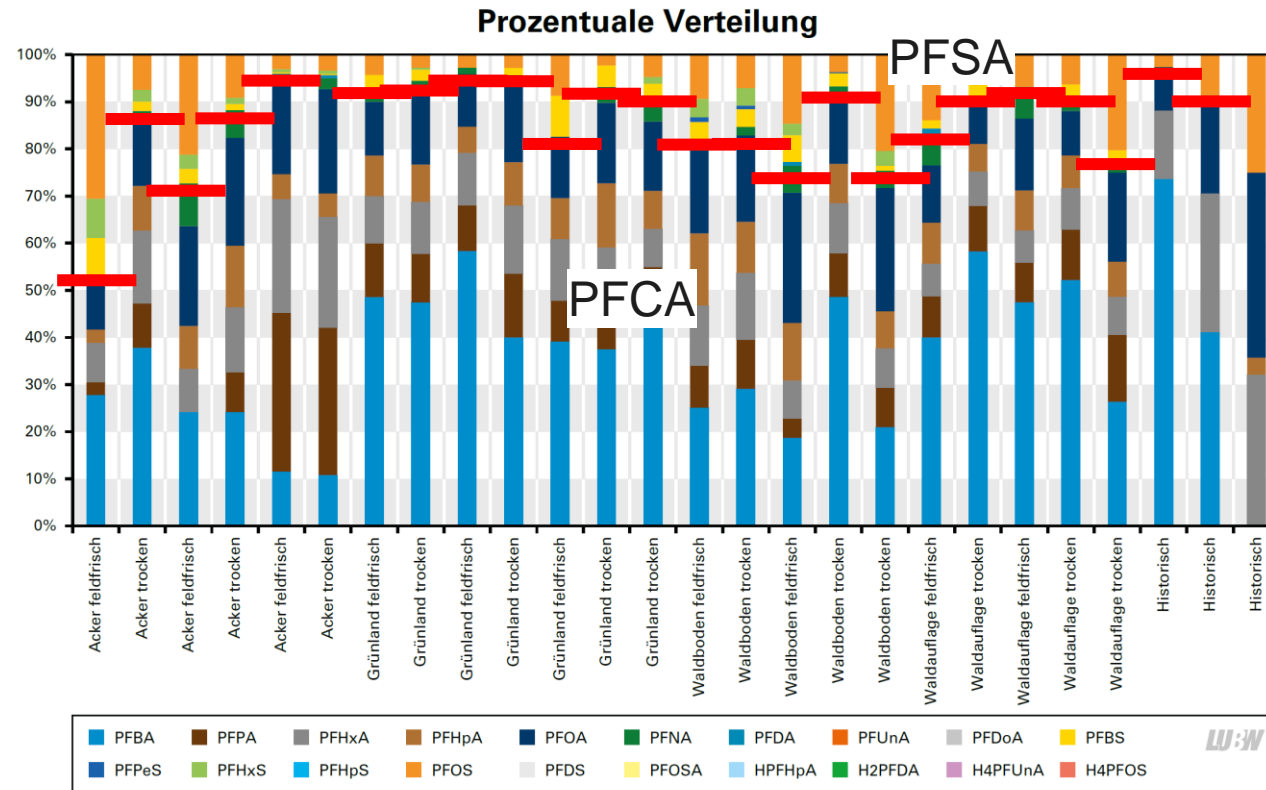
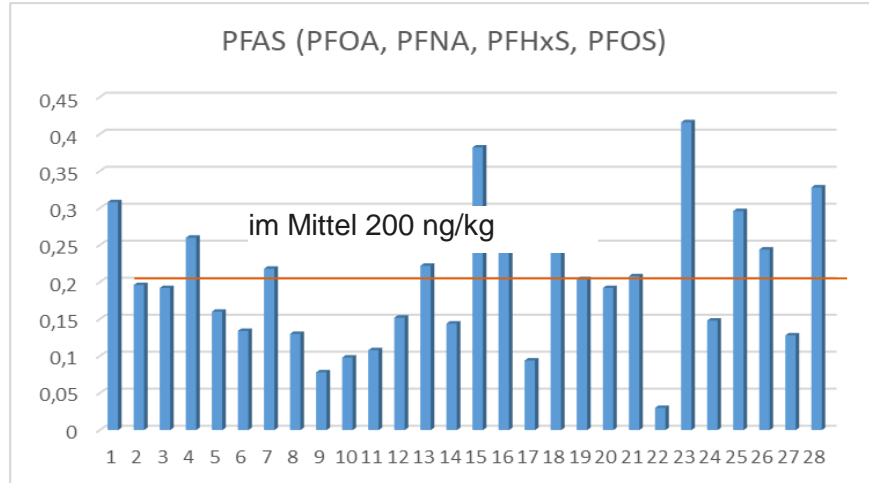


Abbildung 4.4: Prozentuale Verteilung der PFAS-Konzentrationen im Eluat bei unterschiedlicher Probenaufbereitung

Hintergrundbelastungen Böden



<u>Hintergrundbelastung:</u>	
Bei Rückhalt der Regenwasserfracht 200 mm (bis 400 mm) ergibt sich im Oberboden (0,3 m)	
bei 2 ng/ l im Regenwasser	
in 10 Jahren:	8 - 16 ng/kg (PFAS 4)
in 50 Jahren:	40 - 80 ng/kg (PFAS 4)
bei 10 ng/ l im Regenwasser	
in 10 Jahren:	40 - 80 ng/kg (PFAS 4)
in 50 Jahren:	200 - 400 ng/kg (PFAS 4)



Hinweis auf eine starke Pufferung atmosphärischer Einträge im Boden
(hauptsächlich PFCA)

PFAS 4 aus Eluaten

- getrockneter Böden
- aus Bodendauerbeobachtungsmessstellen

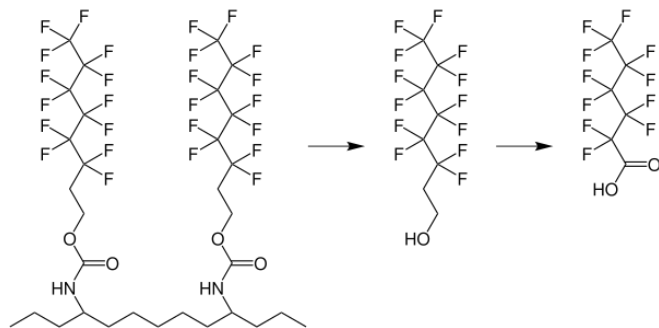
umgerechnet in µg/kg (umgerechnet aus Daten LUBW 2016)

Deponiesickerwässer

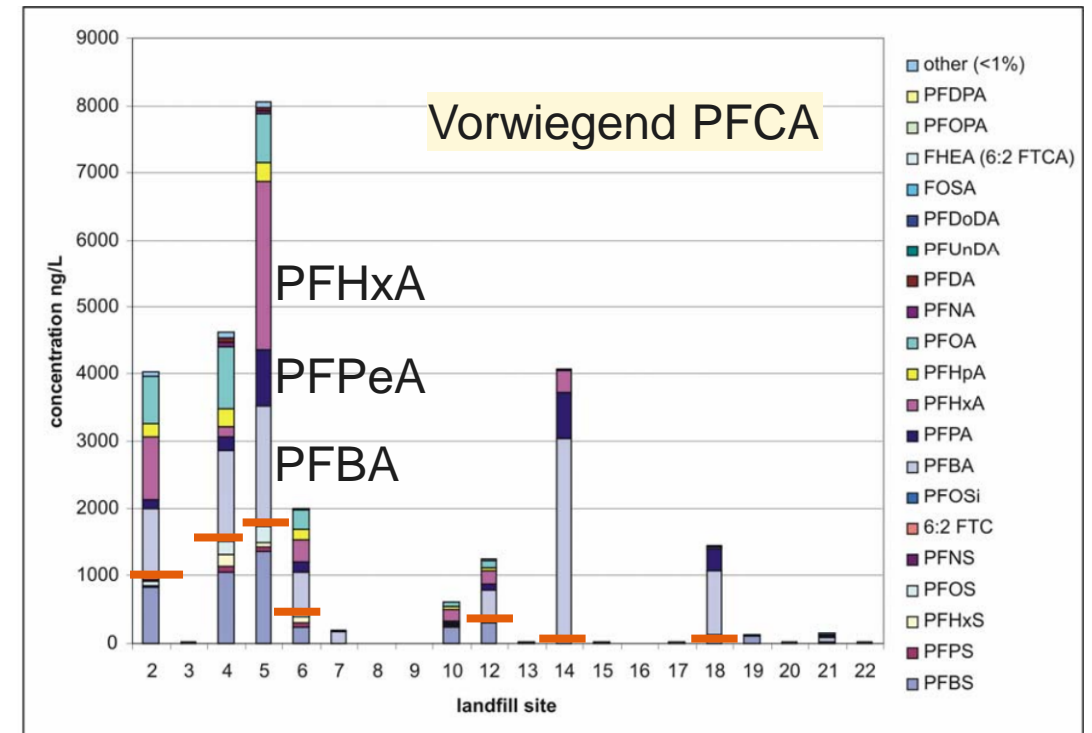
Abfallstrom: PFAS-Konzentrationen in Deponiesickerwässern?

Nach den Produktionsdaten dürften in den “Bürgermeisterkippen” (bis 1972) kaum PFAS vorhanden sein.

Vermutet werden kann PFAS in den “Deponien”. Evtl. Abbau von fluorierten Polymeren mit Seitenketten zu PFCA.



Synthesis Report on Understanding Side-Chain Fluorinated Polymers and Their Life Cycle. OECD, 2022



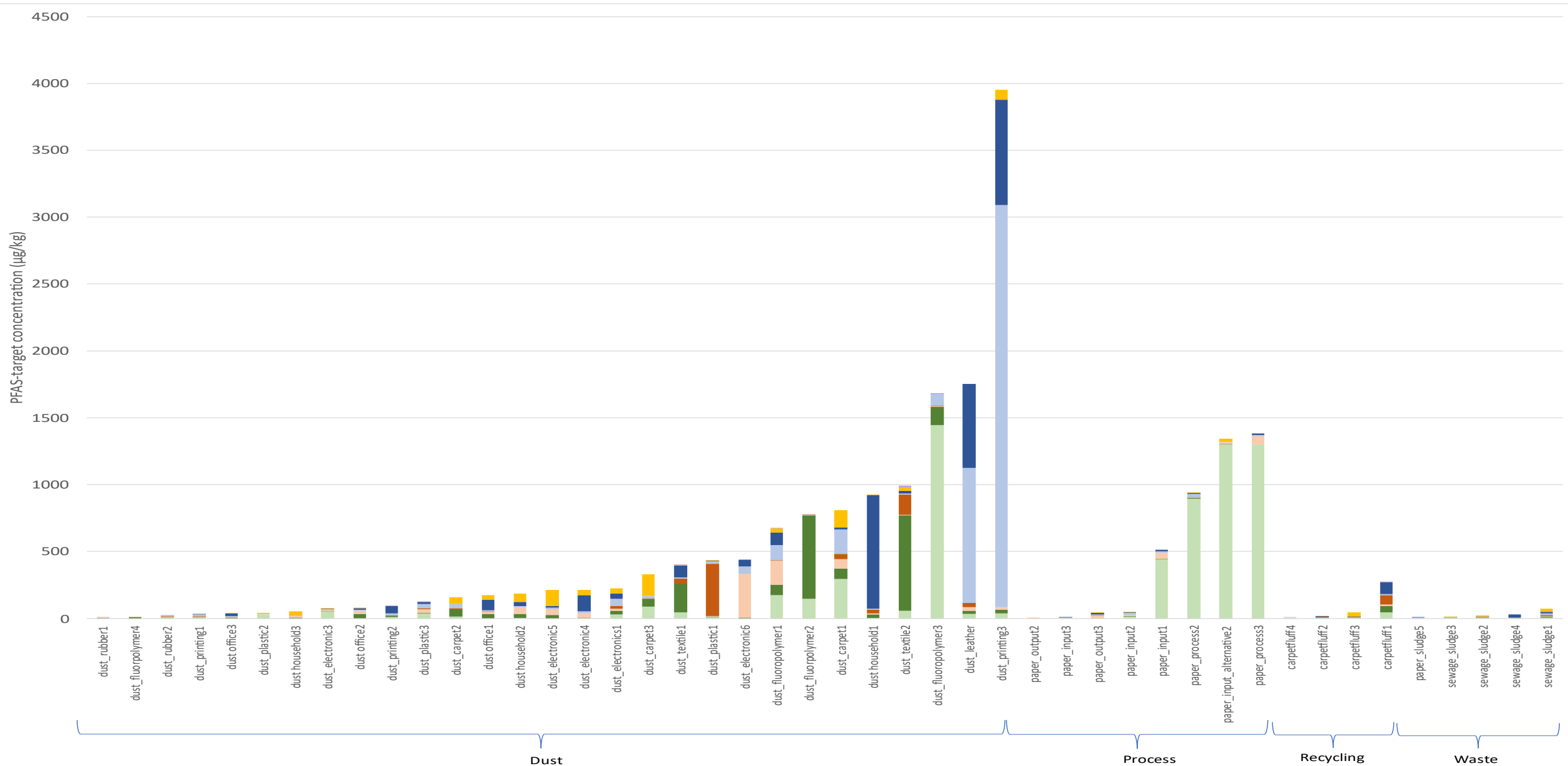
Graph 6: PFC-Concentration in treated leachate of all tested sites.

Busch, J. (2009)

Umweltdaten:

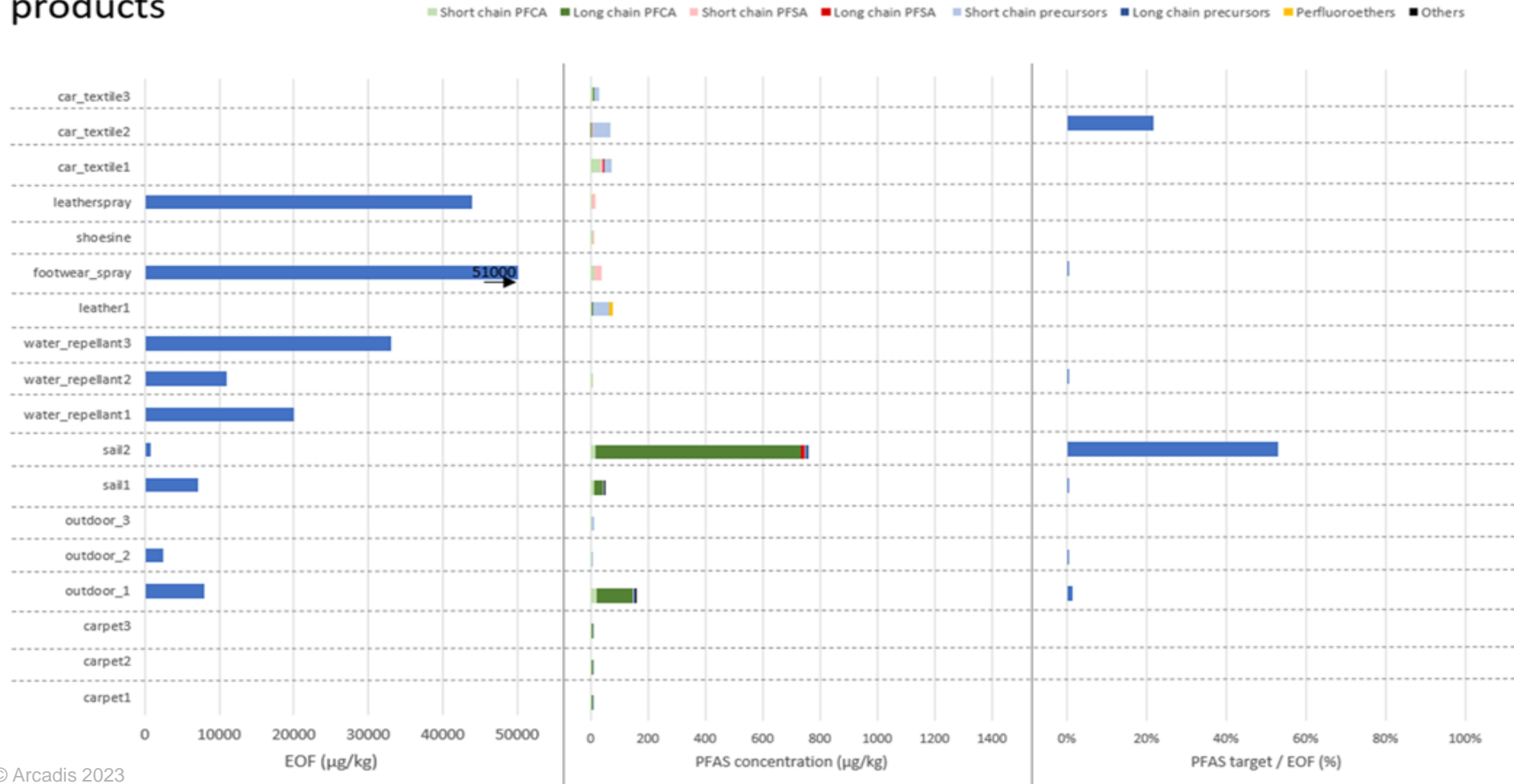
Staub, Konsumgüter, Mensch

PFAS-target Analysen Staub, Recycling (NL)



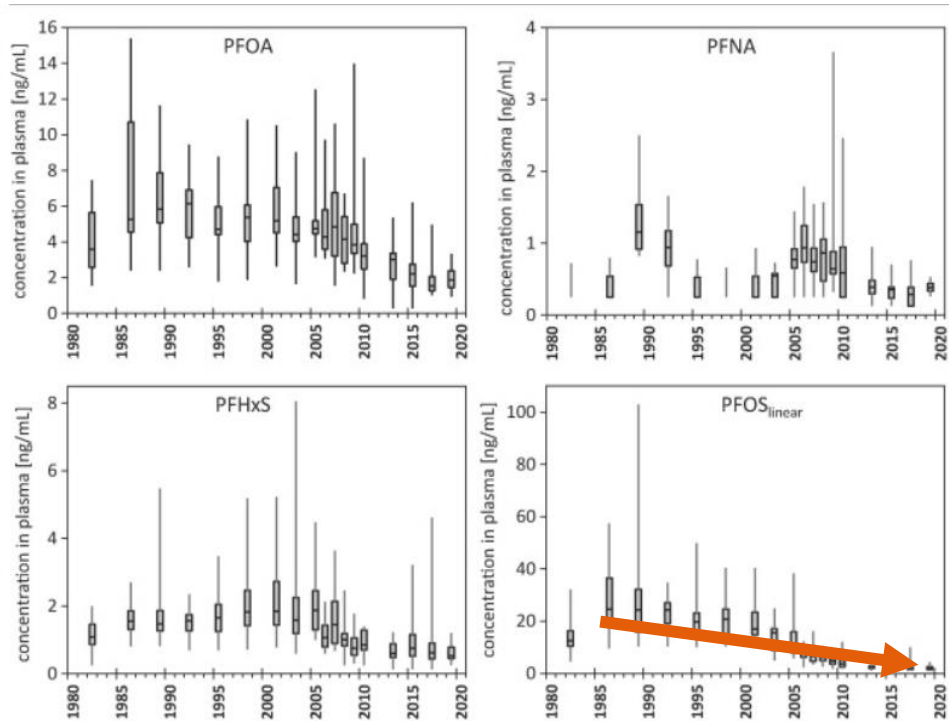
Precursor! unidentifizierbare PFAS in Konsumgütern

Textile, carpet and leather products

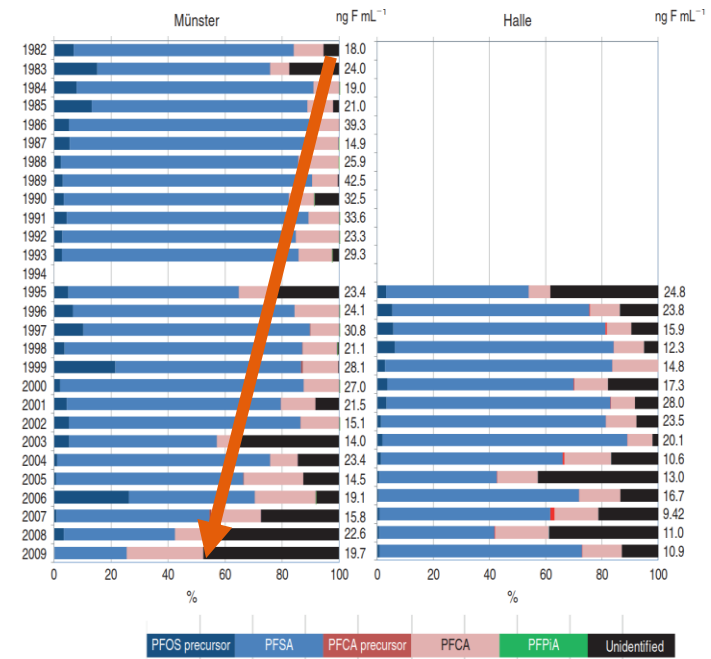


Pancras, T. (2021)

PFAS im Blutserum, verschiedene Studien



Germany (Göckener et al. 2020)

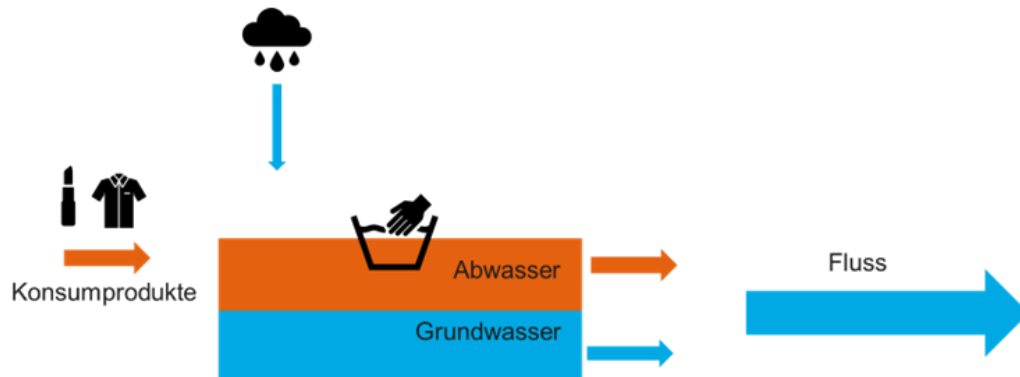


Germany (Yeung et al. 2016)

- Ein PFAS level im Blut von 15.000-20.000 ng/l ist nicht ungewöhnlich
- für die “normalen” PFAS sinkt der Pegel, für die Vorläufer nicht
- Verschiebung der PFSA zu PFCA und Precursor

Ergebnisse / Thesen

Ergebnisse und Thesen (1)



Massenströme:

1. Emissionen in Oberflächengewässer (wahrscheinlich) hauptsächlich über Abwässer
2. Anteil der Emission über Grundwasser in Oberflächengewässer unklar (zeitverzögerter Prozess?)
3. Emission aus Atmosphäre (Niederschlag, sonstige) wahrscheinlich in Boden + Grundwasser angereichert (ansteigend?)
4. Hintergrundbelastungen PFCA > PFSA im Gegensatz zu Flusswasser PFSA > PFCA

Ergebnisse und Thesen (2)

Herkunft der Hintergrundbelastungen:

1. Herkunft aus Meerwasser
(wenig wahrscheinlich: Konzentration Meerwasser << Niederschlagswasser)
2. Herkunft der kurzkettigen PFCA aus Umsetzung von PFAS Gasen in Atmosphäre über Niederschlag
(von Mengen her plausibel)
3. Herkunft der langkettigen PFAS aus anderen Prozessen (Recyclingprozesse, Hausbrand, ..)
(möglich, historische Bodenproben aus 70er Jahren weisen Belastungen z. B. mit PFOA auf, Emission von Gasen dürfte hier nicht hoch gewesen sein, also sonstige Ursachen?)

Haben Sie Fragen?



Michael Reinhard

michael.reinhard@arcadis.com



Arcadis.
Improving quality of life.