

Stand der Erfassung und Sanierung von PFC-Verunreinigungen in Düsseldorf

Dr. Inge Bantz (inge.dr_bantz@duesseldorf.de), Ingo Valentin (ingo.valentin@duesseldorf.de)

Landeshauptstadt Düsseldorf, Umweltamt, Brinckmannstr. 7, 40225 Düsseldorf

Schlüsselwörter:

per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC), systematische Untersuchung, Feuerlöschschäume, Sanierung von PFC-Grundwasserverunreinigungen

Zusammenfassung

Nach einer systematischen Erfassung liegen im Stadtgebiet von Düsseldorf zahlreiche Boden- und Grundwasserverunreinigungen mit Per- und Polyfluorierten Chemikalien (PFC) vor. Die drei großflächigen PFC-Grundwasserverunreinigungen erreichen in Hauptgrundwasserfließrichtung mehrere Kilometer Länge. Eine dieser PFC-Grundwasserverunreinigungen breitet sich in der Niederterrasse des Rheins mit rund 200 m pro Jahr aus. Die Haupteintragsstellen der großflächigen PFC-Grundwasserverunreinigungen werden z.T. bereits hydraulisch gesichert. Das dabei geförderte PFC-belastete Grundwasser wird nach Durchführung umfangreicher Aufbereitungsversuche mittels Aktivkohle oder Adsorberharzen gereinigt. Erste Erfolge bestätigen die Wirksamkeit der ergriffenen Maßnahmen. Verfahren zur Sanierung PFC-belasteter Böden an den Eintragsstellen stehen dagegen bisher nur begrenzt zur Verfügung.

Einleitung

Perfluorierte Tenside (PFT) – allgemeiner Per- und Polyfluorierte Chemikalien (PFC) – sind eine Gruppe synthetisch hergestellter persistenter organischer Stoffe, die in der Natur nur durch anthropogene Einträge vorkommen. Sie werden vielfach genutzt, zum Beispiel in der Textil- und Papierindustrie, in Galvaniken und als Feuerlöschschaummittel. Sie sind in sehr geringen Konzentrationen wirksam. Sie sind langlebig, reichern sich in Organismen an, sind fortpflanzungsgefährdend und stehen in Verdacht, krebserregend zu sein. Sie breiten sich schnell aus und sind bereits weltweit im Wasser, in Tieren, Lebensmitteln und auch in menschlichem Blut zu finden.

Bewertung der PFC

Die Verwendung des Einzelstoffs Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) wurde 2006 auf europäischer Ebene eingeschränkt [1]. 2007 wurde die Regelung in deutsches Recht übernommen [2]. Im Jahr 2009 wurde PFOS im Rahmen der Stockholm Konvention in die Liste der weltweit zu beschränkenden Stoffe aufgenommen [3]. Zwischenzeitlich wurden 6 weitere perfluorierte Verbindungen als besonders besorgniserregende Stoffe in die REACH-Kandidatenliste aufgenommen [4].

Für die Aufnahme von PFC durch den Menschen hatte das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) 2006 einen vorläufigen TDI-Wert (tolerable daily intake) von 0,1 µg PFOS und

Perfluorooctansäure (PFOA) pro kg Körpergewicht abgeleitet [5], der 2009 auf 0,15 µg/kg Körpergewicht für PFOS bzw. 1,5 µg/kg für PFOA erhöht wurde [6]. Im Dezember 2018 hat die Europäische Lebensmittelsicherheitsbehörde (EFSA) eine Neubewertung zu gesundheitlichen Risiken durch PFOS und PFOA in Lebensmitteln veröffentlicht. Die tolerierbaren wöchentliche Aufnahmemengen (PTWI) betragen hiernach 6 ng/kg Körpergewicht für PFOA und 13 ng/kg Körpergewicht pro Woche für PFOS. Die Anwendung dieser strengen Anforderungen wird trotz des weiterhin vorhandenen Forschungsbedarfes von der BfR empfohlen [7].

Seit 2017 gibt es für 7 Einzelstoffe der Stoffgruppe PFC Trinkwasserleitwerte, die gleichfalls als Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS) der Bewertung von Grundwasserbelastungen zu Grunde gelegt werden [8]. Eine Übersicht über die verwendeten Abkürzungen und Beurteilungswerte ist in Tabelle 1 zusammengestellt. Darüber hinaus gilt seit Dezember 2018 als Umweltqualitätsnorm für oberirdische Gewässer für den Einzelstoff PFOS ein Wert von 0,65 ng/l [9].

Tabelle 1: Verwendete Abkürzungen und Bewertungsmaßstäbe

Name	Abkürzung	TW _{LW} ¹ [ng/l] (entspricht GFS ²)	GOW ¹ [ng/l]
Perfluorbutansäure	PFBA	10.000	-
Perfluorpentansäure	PFPA	-	3.000
Perfluorhexansäure	PFHxA	6.000	-
Perfluorheptansäure	PFHpA	-	300
Perfluoroktansäure	PFOA	100	-
Perfluornonansäure	PFNA	60	-
Perfluordekansäure	PFDA	-	100
Perfluorbutansulfonsäure	PFBS	6.000	-
Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS	100	-
Perfluorheptansulfonsäure	PFHpS	-	300
Perfluoroktansulfonat	PFOS	100	-
6:2 Fluortelomersulfonsäure	H4PFOS	-	100
Perfluoroktansulfonamid	PFOSA	-	100

¹ Empfehlungen des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission (TWK) vom 20.09.2016:

- Trinkwasserleitwerte (TW_{LW}) festgelegt für Stoffe, bei denen eine humantoxikologische Wirkung mit Sicherheit festgestellt wurde
- Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) für Stoffe, bei denen keine ausreichenden Daten für eine humantoxikologische Bewertung für einen TW_{LW} vorlagen

² Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS-Werte), 2017 erarbeitet durch eine gemeinsame Arbeitsgruppe der Länderarbeitsgemeinschaften Wasser (LAWA) und Bodenschutz/Altlasten (LABO) [8]

Zur Bewertung von PFC-Feststoffgehalten im Boden gibt es bisher keine verbindlichen Regelungen. Die Bewertung des Wirkungspfad Boden-Grundwasser erfolgt in der Regel über eine Sickerwasserprognose unter Verwendung der Bewertungsmaßstäbe für das Grundwasser.

Stand der Erfassung von PFC-Verunreinigungen im Stadtgebiet

Zur systematischen Erfassung von PFC-Belastungen des Bodens und der Gewässer im Stadtgebiet wurden

- Brandereignisse mit Schaumeinsatz recherchiert und überprüft,
- Standorte der Feuerwachen im Stadtgebiet überprüft,
- in Zusammenarbeit mit der städtischen Feuerwehr Löschübungsbereiche (Berufs- und Werksfeuerwehren) und stationäre Löscheinrichtungen identifiziert und überprüft,
- relevante Branchen (bestehende Betriebe und Altstandorte) überprüft,
- alle laufenden Grundwassersanierungsmaßnahmen auf PFC überprüft und
- die regelmäßige allgemeine analytische Gewässerüberwachung in Verdachtsbereichen (z.B. Abtablagerungen) um den Parameter PFC ergänzt.

Nach dieser bisherigen Erfassung gibt es im Stadtgebiet drei großflächige und zwei flächig begrenzte PFC-Grundwasserverunreinigungen mit zum Teil mehreren Eintragsstellen. Zusätzlich gibt es 13 Stellen mit lokal erhöhten PFC-Gehalten im Grundwasser. Die festgestellten PFC-Grundwasserbelastungen sind weit überwiegend auf Löschschaummittel (Brandstellen, Übungsstellen, Feuerwachen, stationäre Löschanlagen), in zwei Fällen auf Galvanikprozesse sowie in einem Fall auf eine Abfalldéponie zurückzuführen. Die Recherchen und Untersuchungen wurden in Anlehnung an die Arbeitshilfe zur flächendeckenden Erfassung des Länderfinanzierungsprogramms „Wasser, Boden und Abfall“ [10] durchgeführt.

Untersuchung von PFC-Verdachtsflächen

Bei den erfassten Flächen mit PFC-Verdacht werden zunächst orientierende Untersuchungen durchgeführt. Ergibt sich daraus ein hinreichender Verdacht auf eine schädliche Bodenveränderung, folgen Detail- und Sanierungsuntersuchungen.

Für die als besonders relevant erkannten Feuerwachenstandorte wurde ein systematisches Untersuchungsprogramm erarbeitet, das schrittweise umgesetzt wird. Dabei wurden schadhafte Grundstücksentwässerungsleitungen besonders oft als PFC-Eintragsstellen ermittelt, gefolgt von Schlauchwäschen, Trockentürmen sowie Fahrzeugwaschplätzen. Es empfiehlt sich daher immer zunächst zur Lokalisierung von Sondier- oder Bohransatzpunkten eine detaillierte Nutzungsrecherche sowie eine Zustandserfassung und Lageermittlung

der Grundstücksentwässerungseinrichtungen und der Anschlusskanäle durchzuführen [11].

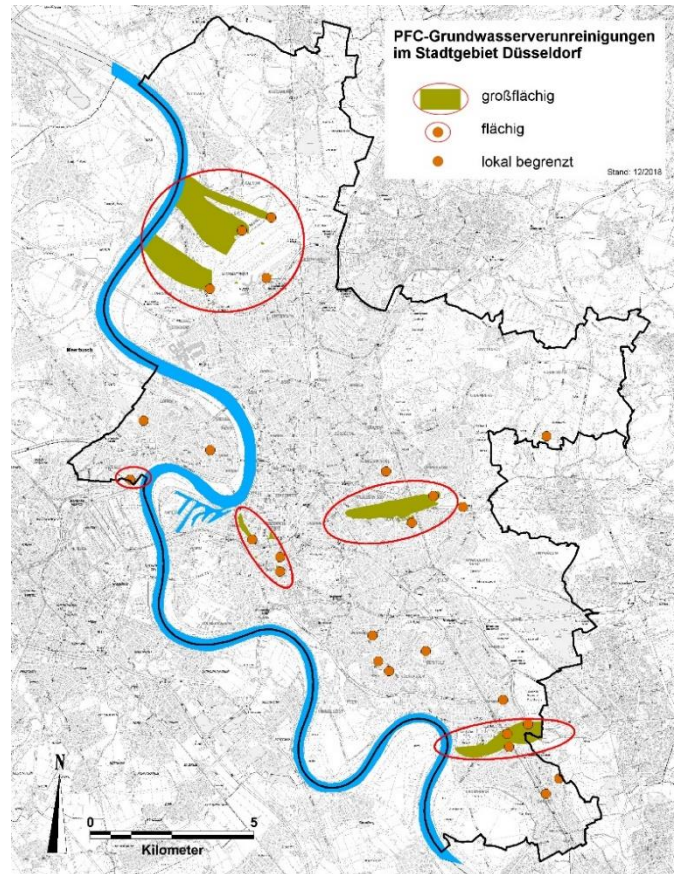


Abb. 1: Übersichtskarte der PFC-Grundwasserverunreinigungen im Stadtgebiet Düsseldorf, Stand 12/2017

Abgrenzung und Bewertung flächiger PFC-Grundwasserverunreinigungen

Die flächigen Grundwasserverunreinigungen werden auf Basis eines stetig ergänzten Messstellennetzes in der Regel jährlich analytisch überwacht. Die Abgrenzung der flächigen Ausdehnung der PFC-Verunreinigungen im Grundwasser erfolgt in erster Näherung auf Grundlage der Summe der analysierten PFC-Gehalte. Danach ergibt sich z.B. für die Fahnnenspitze bei einer der größten PFC-Grundwasserverunreinigungen im Stadtgebiet eine Ausbreitungsgeschwindigkeit in Hauptgrundwasserströmungsrichtung von rund 200 m pro Jahr. Dieser Schaden resultiert aus einem durch Brandstiftung verursachten Großbrand eines Kunststoffkistenlagers im Jahr 2001, bei dem ca. 43 Kubikmeter Löschschaumkonzentrat verschiedener Berufs- und Werksfeuerwehren zum Einsatz kamen.

Werden die Einzelstoffe bewertet, überschreiten in den drei großflächigen PFC-Grundwasserverunreinigungen jeweils PFOS, PFOA und PFHxS die Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS). Die weiteste Ausdehnung innerhalb der Grundwasserverunreinigungsfahnen zeigen in allen drei Fällen Überschreitungen der GFS des Parameters PFHxS.

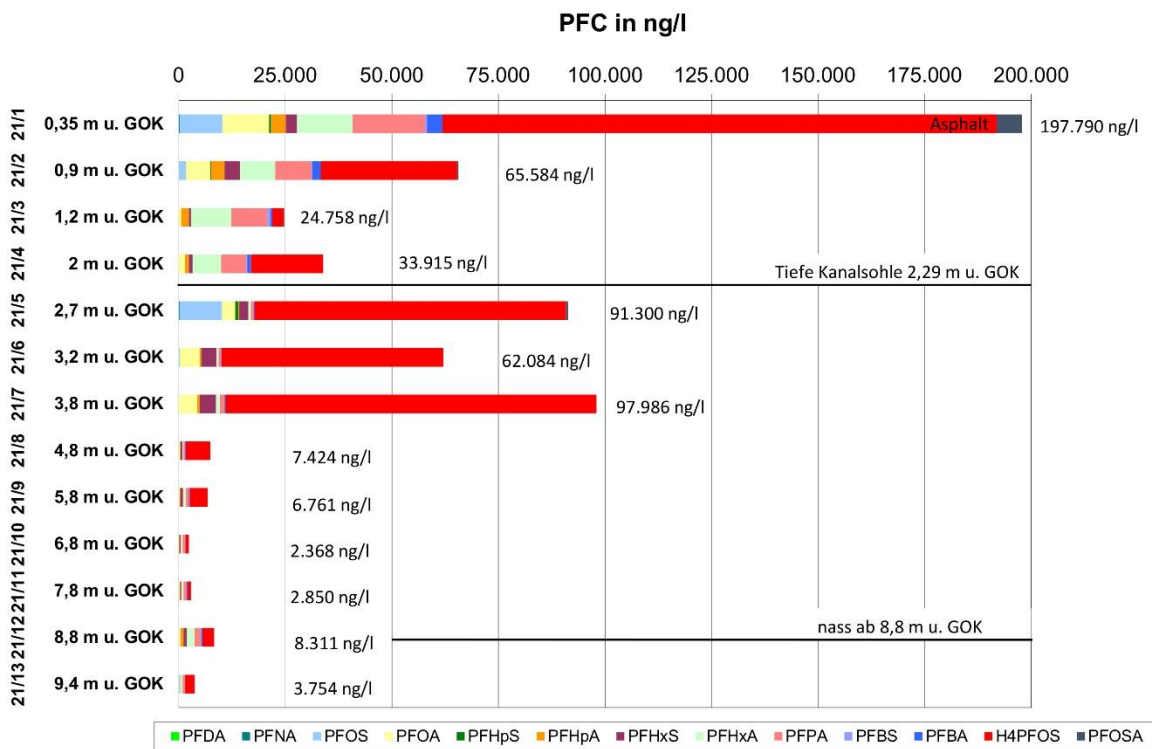


Abb. 2: Profil der PFC-Gehalte über die Tiefe auf dem Standort einer Feuerwache in Düsseldorf-Wersten (Ergebnisse aus dem 2:1 Schütteleuat, ahu GmbH 2016 [11])

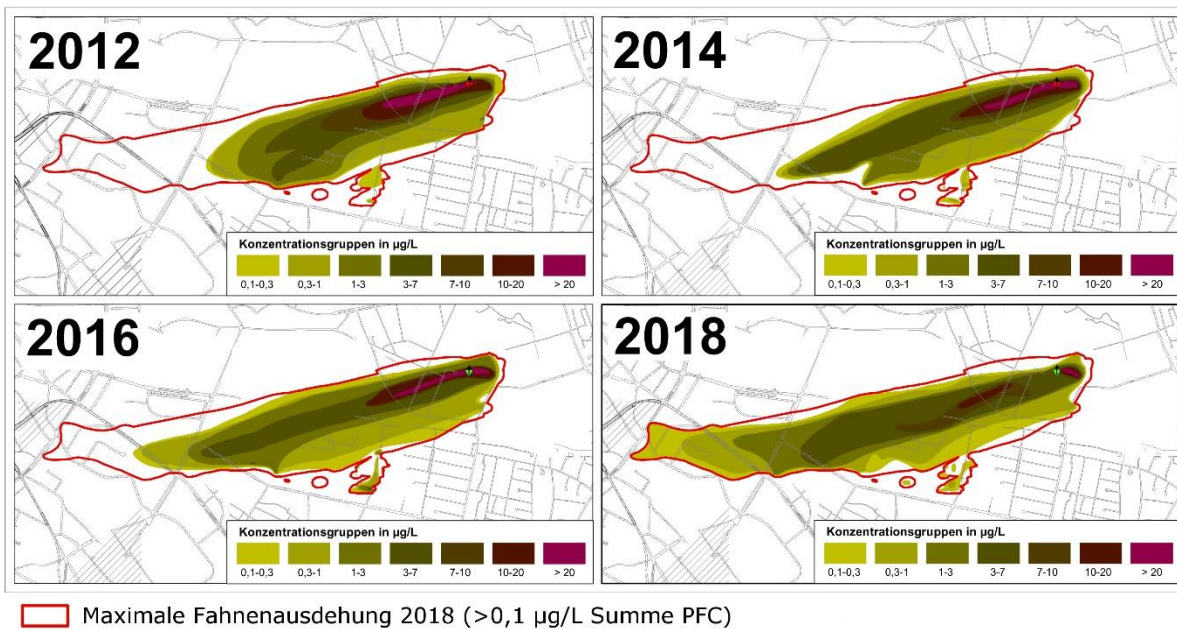


Abb. 3: PFC-Fahendarstellung 2012, 2014, 2016 und 2018, Düsseldorf-Gerresheim, „Lager 61“, Summe PFC in µg/l

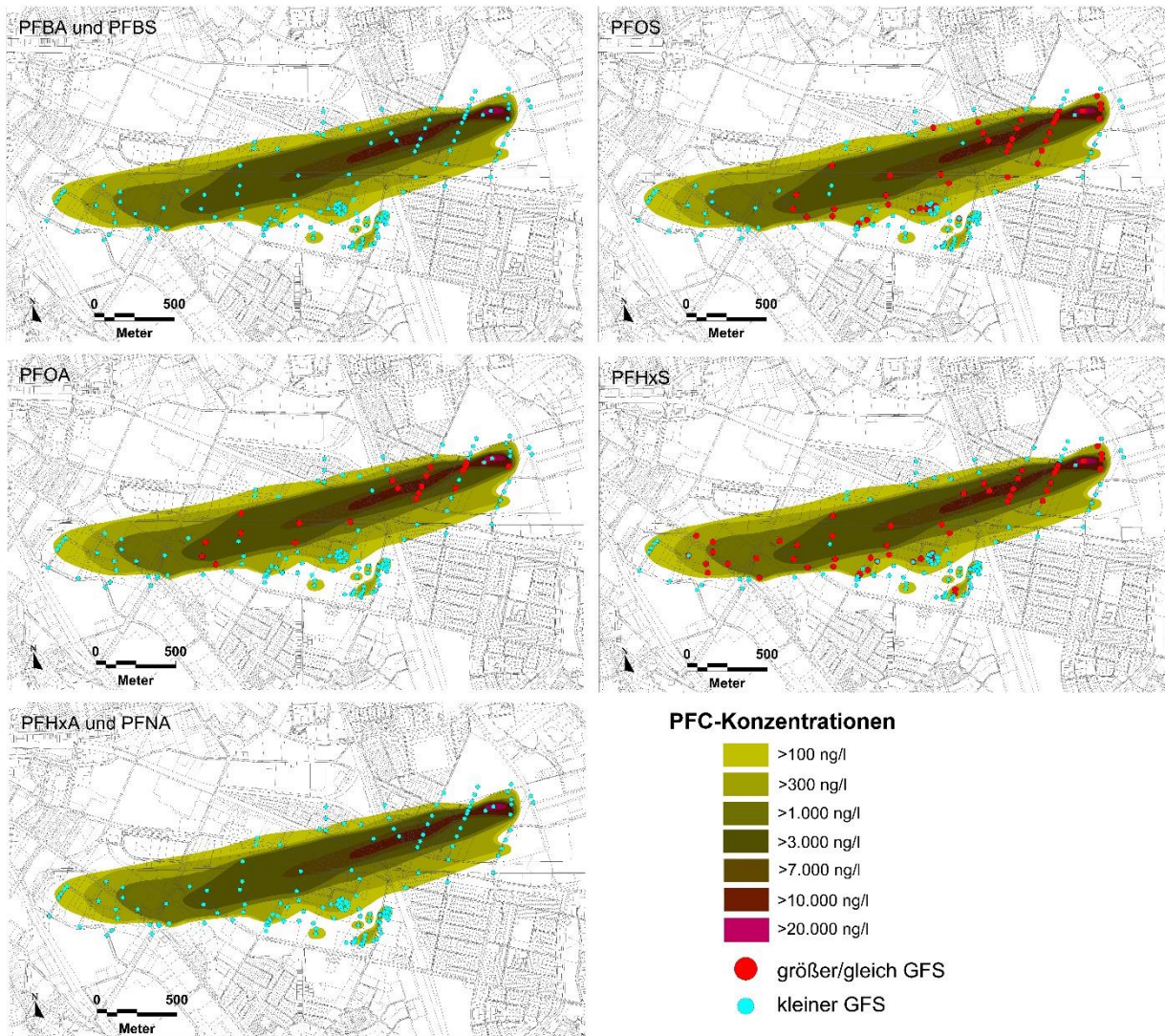


Abb. 4: Einzelstoffbewertung für die Parameter PFBA, PFOS, PFOA, PFHxS, PFHxA und PFNA (Punktdarstellung) auf der Grundlage der Fahndarstellung 2017 für die Verunreinigung Düsseldorf-Gerresheim, „Lager 61“

PFC-Konzentrationen

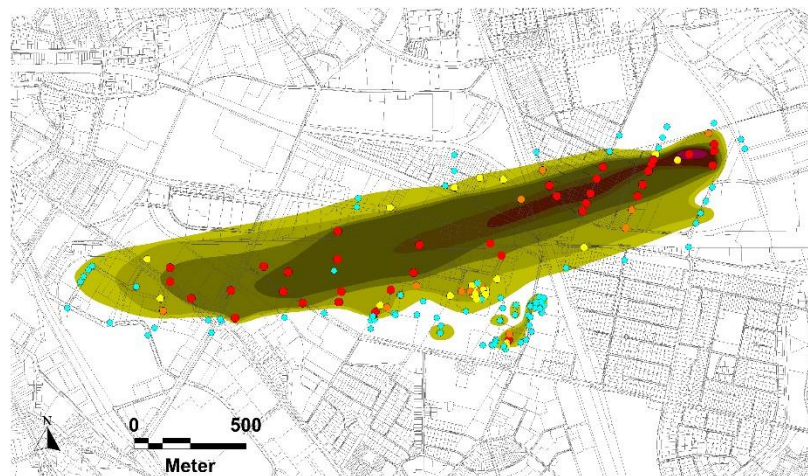
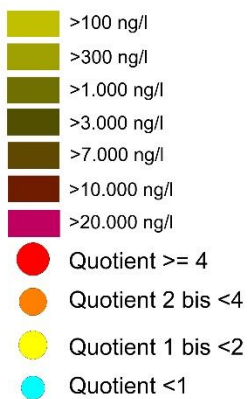


Abb. 5: Überschreitung der Quotientensumme auf der Grundlage der Fahndarstellung 2017 für die PFC – Grundwasserunreinigung Düsseldorf-Gerresheim, „Lager 61“

Wird analog der Bewertungssystematik der Bundesländer Bayern und Baden-Württemberg aus den Einzelstoffkonzentrationen und den jeweiligen GFS die sogenannte Quotientensumme gebildet [12], [13], ergeben sich in weiten Teilen der Fahnen Werte deutlich größer als 1 (siehe Abbildung 5), so dass der Handlungsbedarf offensichtlich ist. Insgesamt führt in den drei großflächigen Grundwasserverunreinigungen in Düsseldorf die Einzelstoffbewertung aufgrund der PFHxS-Gehalte zu einer vergleichbaren Abgrenzung der Ausdehnung der Grundwasserverunreinigung wie eine Bewertung auf Grundlage der Summe der Einzelstoffe oder der Quotientensumme. Auch der resultierende Handlungsbedarf ist vergleichbar.

Die Analytik erfolgt in der Regel auf die zehn Einzelsubstanzen nach DIN 38407-42 für wässrige Proben zuzüglich der 6:2-Fluortelomersulfonsäure (H4PFOS). Aufgrund der Vielzahl möglicher Verbindungen und Precursor-Substanzen wurden an dem Standort einer Feuerwache erste Untersuchungen von Bodeneluat (2:1 Schütteleluat nach DIN 19529) sowohl als adsorbierbares organisch gebundenes Fluor (AOF) [vergl. 14] als auch als TOP-Assay (Total Oxidizable Precursor) durchgeführt. Letzteres ermöglicht durch eine definierte Oxidation eine Abschätzung des Ausmaßes an vorhandenen Precursor-Verbindungen. Erste, noch zu validierende Ergebnisse zeigen, dass in den untersuchten Proben hohe Anteile an Precursor-Verbindungen enthalten sind.

Stand der Sanierung festgestellter PFC-Grundwasserverunreinigungen

Zur Sanierung der flächigen PFC-Grundwasserverunreinigungen wird konsequent die Strategie verfolgt,

- die Eintragsstellen hydraulisch abzuschirmen, um den weiteren Austrag von Schadstoffen mit dem Grundwasser in den Unterstrom zu beenden,
- die weitere Ausbreitung der Verunreinigung durch hydraulische Maßnahmen an der Fahnen Spitze zu verhindern,
- Maßnahmen in der Fahne zu ergreifen, um die bereits ausgetretenen Schadstoffe zu beseitigen, und
- Maßnahmen zur Beseitigung des Schadstoffpotentials an den Eintragsstellen durchzuführen.

Für die großtechnische Aufbereitung von PFC belastetem Grundwasser gibt es bisher kein Verfahren „von der Stange“. Vielmehr sind jeweils umfangreiche Vorversuche erforderlich, um das unter den jeweiligen standortspezifischen Randbedingungen am besten geeignete Verfahren zu ermitteln. Das Umweltamt arbeitet hierzu intensiv mit dem Land NRW, dem AAV - Verband für Flächenrecycling und Altlastensanierung NRW, dem Umweltbundesamt und anderen betroffenen Städten zusammen [15]. Um eine gleichermaßen geeignete, effektive und effiziente Grundwassersanierung zu gewährleisten, wird zur Vorbereitung der hydraulischen Abschirmung der Eintragsstelle bei der oben beschriebenen großflächigen PFC-Grundwasserverunreinigung in Düsseldorf-Gerresheim zurzeit ein großtechnischer Langzeitpumpversuch durch-

geführt. Auf Grundlage der Betriebs- und Überwachungsergebnisse werden anschließend die für die Sanierung erforderlichen Anlagen geplant und errichtet.

Bisher erfolgt die Aufbereitung von PFC-belastetem Grundwasser in Düsseldorf mittels Aktivkohle und Adsorberharzen. Bei der Entsorgung oder Regenerierung dieser Materialien ist sicherzustellen, dass durch thermische Behandlung des relevanten Stoffstroms mit einer Temperatur von ca. 1.200 Grad die PFC vollständig zerstört werden.

Umgang mit PFC-belasteten Böden

Beim Umgang mit PFC-belasteten Böden ist zwischen Bodensanierungsmaßnahmen im Rahmen der Gefahrenabwehr und der Entsorgung bautechnisch bedingten, PFC-belasteten Aushubmaterialien zu unterscheiden.

Geeignete Entsorgungswege für PFC-belastete Böden aus der Sanierung gibt es bisher nur in begrenztem Umfang. Daher wurden bisher nur räumlich sehr eng begrenzte PFC-Eintragsstellen durch Aushub mit anschließender Beseitigung auf einer Deponie oder thermischer Behandlung (siehe oben) saniert. Für Eintragsstellen größeren Ausmaßes und für flächige PFC-Bodenverunreinigungen stehen geeignete Maßnahmen zu wirtschaftlich vertretbaren Bedingungen noch aus und Deponievolumen in ausreichendem Umfang nicht zur Verfügung.

Die Verwertung PFC-belasteten Aushubmaterials aus Baumaßnahmen erfolgt in Nordrhein-Westfalen nach behördlicher Einzelfallentscheidung auf Basis einer Orientierungshilfe des Landes [16]. Danach können Böden bei Einhaltung bestimmter Anforderungen sowohl außerhalb als auch innerhalb technischer Bauwerke verwertet werden. Da jedoch zwischenzeitlich bei Oberbodenuntersuchungen auch außerhalb besiedelter Bereiche und fern von PFC-Anwendungsbereichen erhöhte PFC-Gehalte im Bodeneluat festgestellt wurden [17], bedürfen die bisherigen Anforderungen an die Verwertung der Überprüfung.

Fazit

Aufgrund der hohen Ausbreitungsgeschwindigkeit von PFC in der Umwelt, der Dimension der bekannten Verunreinigungen und der damit verbundenen Auswirkungen besteht zur Untersuchung, Bewertung und Sanierung von PFC-Verunreinigungen weiterer Forschungs- und Entwicklungsbedarf.

Die bisherige Strategie einer konsequenten schrittweisen Sanierung zeigt erste Erfolge. Eine effektive und effiziente Sanierung von PFC-Grundwasserverunreinigungen ist nur nach entsprechenden Aufbereitungsversuchen zu erreichen.

Die Kosten der Sanierung der durch fluorierte Chemikalien verursachten Umweltschäden fallen bisher oft der Allgemeinheit anheim. Nach den bestehenden Regelungen gelingt eine Heranziehung der Hersteller dieser Stoffe zu den erforder-

lichen Sanierungsmaßnahmen praktisch nicht. Daher stellt sich die Frage, ob eine Änderung dieser Regelungen erforderlich ist.

Literatur

- [1] Directive 2006/122/EC of the European Parliament and of the Council, 12.12.2006 (<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:372:0032:0034:EN:PDF>)
- [2] Elfte Verordnung zur Änderung chemikalienrechtlicher Verordnungen vom 12.10.2007
- [3] Governments unite to step-up reduction on global DDT reliance and add nine new chemicals under international treaty, Geneva: Stockholm Convention Secretariat, 8 May 2008 <http://chm.pops.int/Convention/Pressrelease/COP4Geneva8May2009/tabid/542/language/en-US/Default.aspx>
- [4] Reach-Kandidatenliste auf der Homepage der Europäischen Chemikalienagentur: <https://echa.europa.eu/de/candidate-list-table>
- [5] Bundesinstitut für Risikobewertung; Stellungnahme Nr. 035/2006 vom 27.06.2006
- [6] Bundesinstitut für Risikobewertung; Stellungnahme Nr. 0004/2009 vom 11.09.2008 (https://www.bfr.bund.de/cm/343/gesundheitsliche_risiken_durch_pfos_und_pfoa_in_lebensmitteln.pdf)
- [7] Bundesinstitut für Risikobewertung; Mitteilung Nr. 042/2018 vom 14. Dezember 2018 (<https://www.bfr.bund.de/cm/343/perfluorierte-verbindungen-pfos-und-pfoa-sind-in-lebensmitteln-unerwunscht.pdf>)
- [8] Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) (2017): Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser – Per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC) (http://www.lawa.de/documents/03_Anlage_3_Bericht_GFS_fuer_PFC_Endfassung_22_11_2017_9fd.pdf)
- [9] Umsetzung der Richtlinie 2013/39/EU in der Oberflächengewässerverordnung vom 20.06.2016
- [10] Länderfinanzierungsprogramm "Wasser, Boden und Abfall", B 4.14 - Boden- und Grundwasserkontaminationen mit PFC bei altlastverdächtigen Flächen und nach Löschmitteleinsätzen, Projektstufe 1 (<http://www.laenderfinanzierungsprogramm.de/projektberichte/labo/>)
- [11] I. Bantz, I. Valentin, T. Neef, A. Meßling: Systematische Erkundung und Sanierung von PFC-Verunreinigungen im Stadtgebiet der Landeshauptstadt Düsseldorf im Rahmen des 18. Symposiums der DECHEMA: Strategien zur Sanierung von Boden und Grundwasser, 22.-23. November 2016 in Frankfurt am Main
- [12] Bayerisches Landesamt für Umwelt, Leitlinien zur vorläufigen Bewertung von PFC-Verunreinigungen in Wasser und Boden, Stand: April 2017 (https://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/doc/leitlinien_vorlaufbewertung_pfc_verunreinigungen.pdf)
- [13] Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg (LUBW): Anwendung der Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS-Werte) für per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC) zur Beurteilung nachteiliger Veränderungen der Beschaffenheit des Grund- und Sickerwassers aus schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten vom 21.08.2018 (https://um.baden-wuerttemberg.de/fileadmin/redaktion/m-um/intern/Dateien/Dokumente/2_Presse_und_Service/Pressemitteilungen/2018/Erlass_Beurteilungsgrundlage_PFC.pdf)
- [14] R. Söhlmann, G. Striegel, F. T. Lange: „Die Anwendung der Summenparameter EOF und AOF bei der Untersuchung der Tiefenverlagerung von PFAS in belasteten Böden in Mittelbaden“ in Mitteilungen der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie, Nr. 4, 2018, 89-91
- [15] Dokumentation des Workshops PFC in Boden und Grundwasser, der gemeinsam vom Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW, dem AAV und dem Umweltamt der Landeshauptstadt Düsseldorf am 25.09.2017 im BEW in Duisburg durchgeführt wurde. Ergebnisbericht: https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/altlast/20171214_Ergebnisbericht_PFC_in_Boden_und_Grundwasser.pdf
- [16] Dienstbesprechung Bodenschutz / Altlasten des Umweltministeriums NRW am 01.10.2014
- [17] Oberbodenuntersuchungen auf Ackerflächen im Stadtgebiet Düsseldorf, 2016

Korrespondenzadresse

Ingo Valentin
Umweltamt Landeshauptstadt Düsseldorf
Brinckmannstr. 7
40225 Düsseldorf
E-Mail: ingo.valentin@duesseldorf.de