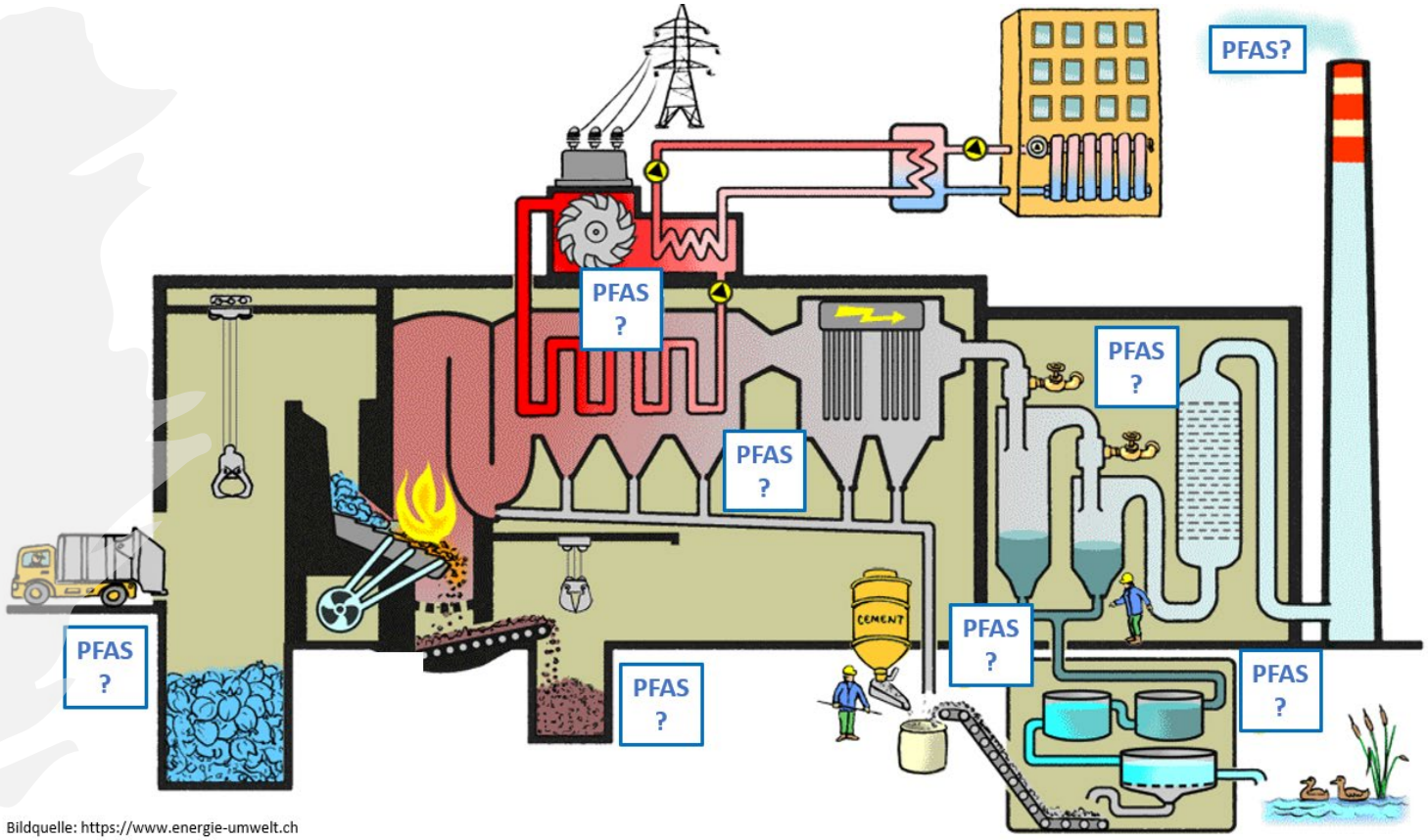
Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen in KVA-Rückständen

Daten-Erhebung

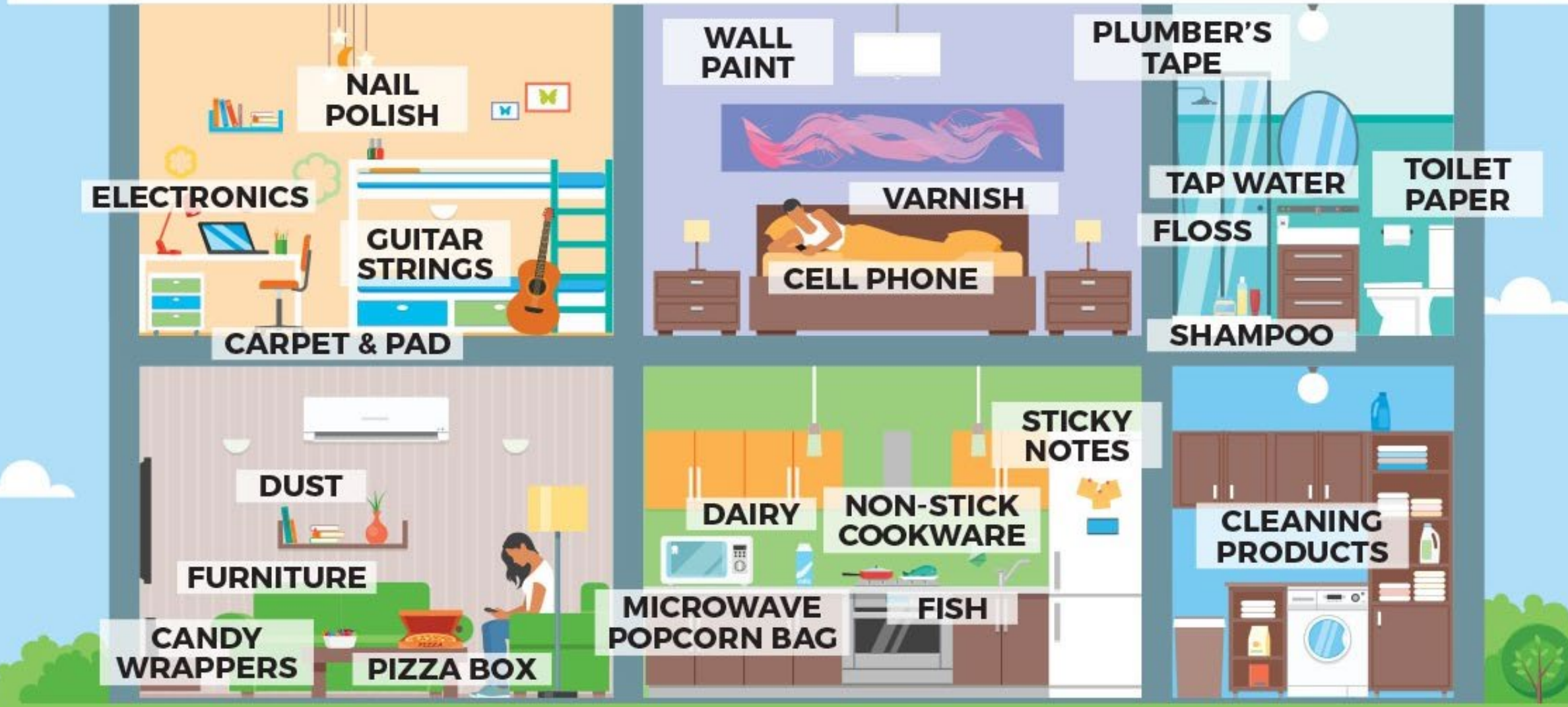
Schweizer KVA

2024

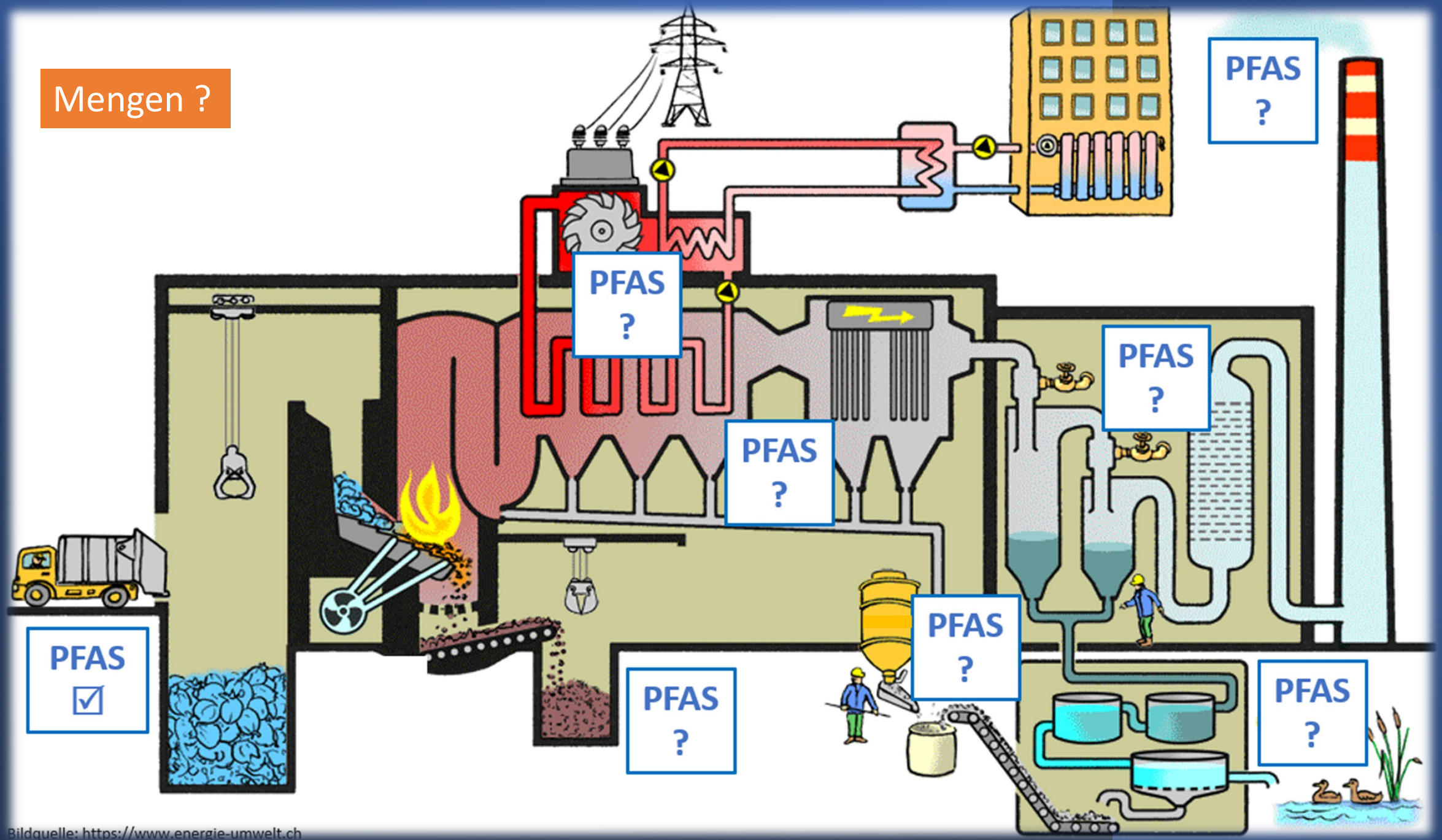


Bildquelle: https://www.energie-umwelt.ch

Das South Carolina Department of Health and Environmental Control zeigt, wo sich PFAS im täglichen Leben “verstecken”



Mengen ?



Bildquelle: https://www.energie-umwelt.ch

WAS messen?

Laut der OECD data base gibt es mindestens 4730 verschiedene PFAS

KVA-Rückstände : Evaluierung der 9 “bad guys”,
gemäss Empfehlung des BAFU:
Für die Untersuchung der verschiedenen Medien im Altlasten- und Abfallbereich sind jeweils
mindestens die untenstehenden 9 PFAS-Substanzen
ins Analytik-Programm aufzunehmen.

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

WIE messen?

Aussage Labor x:
«Es gibt den Standard «Messmethoden im Abfall- und Altlastenbereich», BAFU 2022. Dort ist vorgegeben, wie Wasser und Bodenproben zu messen sind.
Die Vorgabe ist jedoch nur grob und lässt den Laboren eine gewisse Freiheit»

Es gibt noch keine standartisierte Norm für Probenaufbereitung und Messverfahren.

WIE messen?

Kann ich die Ergebnisse von Labor x mit den Ergebnissen des Labors y vergleichen?

Aussage Labor x:

«Die Resultate sollten grösstenteils vergleichbar sein, was sich in diversen Ringversuchen (hauptsächlich von Wasserproben) auch bestätigt.

Die Unsicherheiten sind aber deutlich höher, als bei anderen LCMS-Methoden, weshalb Resultate von verschiedenen Laboren durchaus voneinander abweichen können.»

Labor x gibt beispielsweise eine Bestimmungsunsicherheit von 24-48 % an.

Erfahrung im Rahmen PCDD/F- Grenzwert: Messunsicherheit der Analytik

Eine Kampagne vergleichender Analytik (Start Ende 2023) ergab für eine identische Ascheprobe (gewaschene Flugasche, 3 kg Probematerial am Bandfilter, über Riffelteiler in 18 Proben geteilt) in 3 verschiedenen Labors (identische Analyse-Verfahren, zertifiziert, VDI 3499), in zwei zeitlich versetzten Analyse-Kampagnen folgende Streuung der Resultate:

11 Analysen eines identischen Probematerials in drei zertifizierten Labors :
min: 492 ng I-TEQ/kg - max: 1‘210 ng I-TEQ/kg

Die Messungen innerhalb jedes Labors sind an sich kohärent. Hier liegt die Messunsicherheit in einem akzeptablen Rahmen.
Trotz identischem Analyse-Verfahren gem. VDI 3499 liegen die Ergebnisse zwischen den 3 Labors jedoch um einen Faktor bis zu 2.45 auseinander

Labor	Messwert	Probe
Labor M	**1110**	1223 A
Labor S	**492**	
Labor W	**696**	
Labor M	**812**	1223 B
Labor S		
Labor W	**616**	
Labor M	**1190**	0124 A
Labor S	**559**	
Labor W	**681**	
Labor M	**1210**	0124 B
Labor S	**521**	
Labor W	**642**	

WIE messen? Vergleich Mess-Verfahren zweier zertifizierter Labore

		Labor x	Labor y
Feststoff-Proben-Aufbereitung	Trocknung	max. 40°C	max. 40°C
	Brechen/Mahlen	< 0.1 µm	< 0.4 mm
Extraktion	Extraktions-flüssigkeit	Methanol-Wasser 80%-20%	Methanol-Wasser ?:?
	Extraktionsdauer	1 h	1 h
	Extraktionsmethode	Horizontalschüttler	k. A.
	Trennung Fest/Flüssig	Zentrifugation	k. A.
	Analytik	HPLC-MS/MS	HPLC-MS/MS

WIE beproben?

Feststoffproben: In Anlehnung an Vollzugshilfe “KVA-Asche” → Halbjahresmischproben mit mindestens 25 Inkrementen ?

Was liegt in der heutigen Datenerhebung vor?

- Stichproben
- Tagesmischproben
- Wochenmischproben
- Halbjahresmischproben

Fazit: Probenahme-Standards und Mess-Standards z.T. sehr unterschiedlich….inwieweit sind die Resultate vergleichbar?

Ergebnisse : PFAS in Schlacke, Konzentrationen in µg / kg TS

Probentyp		TEF	Stich-probe	Misch-probe	Misch-probe	HJ-Misch-probe	Misch-probe	W-Misch-probe	W-Misch-probe	W-Misch-probe	?	?	?	MW 3-Tage-Prob. ohne KS	MW 3-Tage-Proben mit KS
Anlage			1	1	2	3	4	5	5	5	11	11	11	Bjorkl.	Bjorkl.
Labor			A	A	?	A	A	B	B	B	A	A	A		
PFBA	*C4*	*0.05*	< 0.1	< 0.1	< 0.1	<0.1	<0.1	**0.11**	<0.2	<0.2	<0.1	< 0.1	< 0.1	< LOD	**1.3**
PFPeA	*C5*	*0.05*	< 0.1	< 0.1	< 0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1	< 0.1	< 0.1	< LOD	<LOD
PFHxA	*C6*	*0.01*	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.1	**0.3**	**0.12**	<0.3	<0.1	**0.1**	< 0.1	< 0.1	**0.05**	<LOD
PFHpA	*C7*	*1*	< 0.1	< 0.1	< 0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	< 0.1	< 0.1	< LOD	<LOD
PFOA	*C8*	*1*	< 0.1	< 0.1	< 0.1	<0.1	**0.1**	<0.1	<0.1	<0.3	<0.1	< 0.1	< 0.1	**0.18**	<LOD
PFNA	*C9*	*10*	< 0.1	< 0.1	< 0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	< 0.1	< 0.1	< LOD	<LOD
PFBS	*C4*	*0.001*	< 0.1	< 0.1	< 0.1	**0.6**	**0.2**	**0.11**	<0.1	<0.1	<0.1	< 0.1	< 0.1	< LOD	<LOD
PFHxS	*C6*	*0.6*	< 0.1	< 0.1	< 0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	**0.2**	< 0.1	< 0.1	-	-
PFOS	*C8*	*2*	< 0.1	< 0.1	< 0.1	<0.1	**0.1**	**0.4**	<0.2	<0.1	**1.1**	< 0.1	< 0.1	< LOD	< LOD

PFAS-Belastung Lebensmittel-Kontaktpapier : 273.81 µg/kg (kurzkettige Säuren + Vorläufer)
PFAS-Belastung Kompost : 3.4 bis 35.2 µg/kg (PFAS-21)

Quellen: UBA (2024). Untersuchung des Vorkommens von PFAS in Abfallströmen – Abschlussbericht. Texte 85/2024. Dessau-Roßlau. ISSN 1862-4804)
Brändli, R et al. J (2006). Organic pollutants in source-seperated compost. Organohalogen Compounds, Vol. 68

Ergebnisse : PFAS in Schlacke, Konzentrationen in µg / kg TS

Proben typ		TEF	Stich-probe	Misch-probe	Misch-probe	HJ-Misch-probe	Misch-probe	W-Misch-probe	W-Misch-probe	W-Misch-probe	?	?	?	MW 3-Tage-Prob. ohne KS	MW 3-Tage-Proben mit KS
Anlage			1	1	2	3	4	5	5	5	11	11	11	Bjorkl.	Bjorkl.
Labor			A	A	?	A	A	B	B	B	A	A	A		
PFBA	*C4*	*0.05*	< 0.1	< 0.1	< 0.1	<0.1	<0.1	**0.11**	<0.2	<0.2	<0.1	< 0.1	< 0.1	< LOD	**1.3**
PFPeA	*C5*	*0.05*	< 0.1	< 0.1	< 0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1	< 0.1	< 0.1	< LOD	<LOD
PFHxA	*C6*	*0.01*	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.1	**0.3**	**0.12**	<0.3	<0.1	**0.1**	< 0.1	< 0.1	**0.05**	<LOD
PFHpA	*C7*	*1*	< 0.1	< 0.1	< 0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	< 0.1	< 0.1	< LOD	<LOD
PFOA	*C8*	*1*	< 0.1	< 0.1	< 0.1	<0.1	**0.1**	<0.1	<0.1	<0.3	<0.1	< 0.1	< 0.1	**0.18**	<LOD
PFNA	*C9*	*10*	< 0.1	< 0.1	< 0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	< 0.1	< 0.1	< LOD	<LOD
PFBS	*C4*	*0.001*	< 0.1	< 0.1	< 0.1	**0.6**	**0.2**	**0.11**	<0.1	<0.1	<0.1	< 0.1	< 0.1	< LOD	<LOD
PFHxS	*C6*	*0.6*	< 0.1	< 0.1	< 0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	**0.2**	< 0.1	< 0.1	-	-
PFOS	*C8*	*2*	< 0.1	< 0.1	< 0.1	<0.1	**0.1**	**0.4**	<0.2	<0.1	**1.1**	< 0.1	< 0.1	< LOD	< LOD

Durchschnittliche PFAS-Belastung Böden Schweiz: Median 1.4 µg/kg (PFAS-32)

2018 Einführung PFAS-Grenzwerte für Böden in NL: 0,1 µg/kg TM für jeweils PFOS und PFOA
Folge: 70% der Baumassnahmen mit Erdaushub mussten gestoppt werden
Folge: Erhöhung der Werte auf 0,91 µg/kg TM für PFOS und 0,81 µg/kg TM für PFOA

Quellen: https://www.zhaw.ch/de/lsfm/ueber-uns/aktuell-medien/news/detailansicht/event-news/schweizer-boeden-erstmals-auf-umweltschaedliche-pfas-untersucht/)
UBA (2024). Untersuchung des Vorkommens von PFAS in Abfallströmen – Abschlussbericht. Texte 85/2024. Dessau-Roßlau. ISSN 1862-4804)

Ergebnisse : KVA-Asche, trocken; Konzentrationen in µg / kg TS

Probentyp		TEF	HJ-Mischprobe	Mischprobe	HJ-Mischprobe	Mischprobe	Stichprobe	Stichprobe	Stichprobe	Stichprobe	Asche + Schlamm MW 3-Tage-Proben, ohne KS	Asche +Schlamm MW 3-Tage-Proben, mit KS
Anlage			3	2	6	4	5	5	5	5	Bjorkl.	Bjorkl.
Labor			A	?	A	B	B	A	A	A		
PFBA	*C4*	*0.05*	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	< LOD	**1.1**
PFPeA	*C5*	*0.05*	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	< 0.1	< LOD	<LOD
PFHxA	*C6*	*0.01*	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	< 0.1	< LOD	**0.04**
PFHpA	*C7*	*1*	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	< 0.1	< LOD	<LOD
PFOA	*C8*	*1*	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	< 0.1	< LOD	<LOD
PFNA	*C9*	*10*	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	< 0.1	< LOD	<LOD
PFBS	*C4*	*0.001*	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	< 0.1	< LOD	<LOD
PFHxS	*C6*	*0.6*	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	< 0.1	-	-
PFOS	*C8*	*2*	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	< 0.1	< LOD	< LOD

Ergebnisse : Wäscher-Wasser, Konzentrationen in µg / L

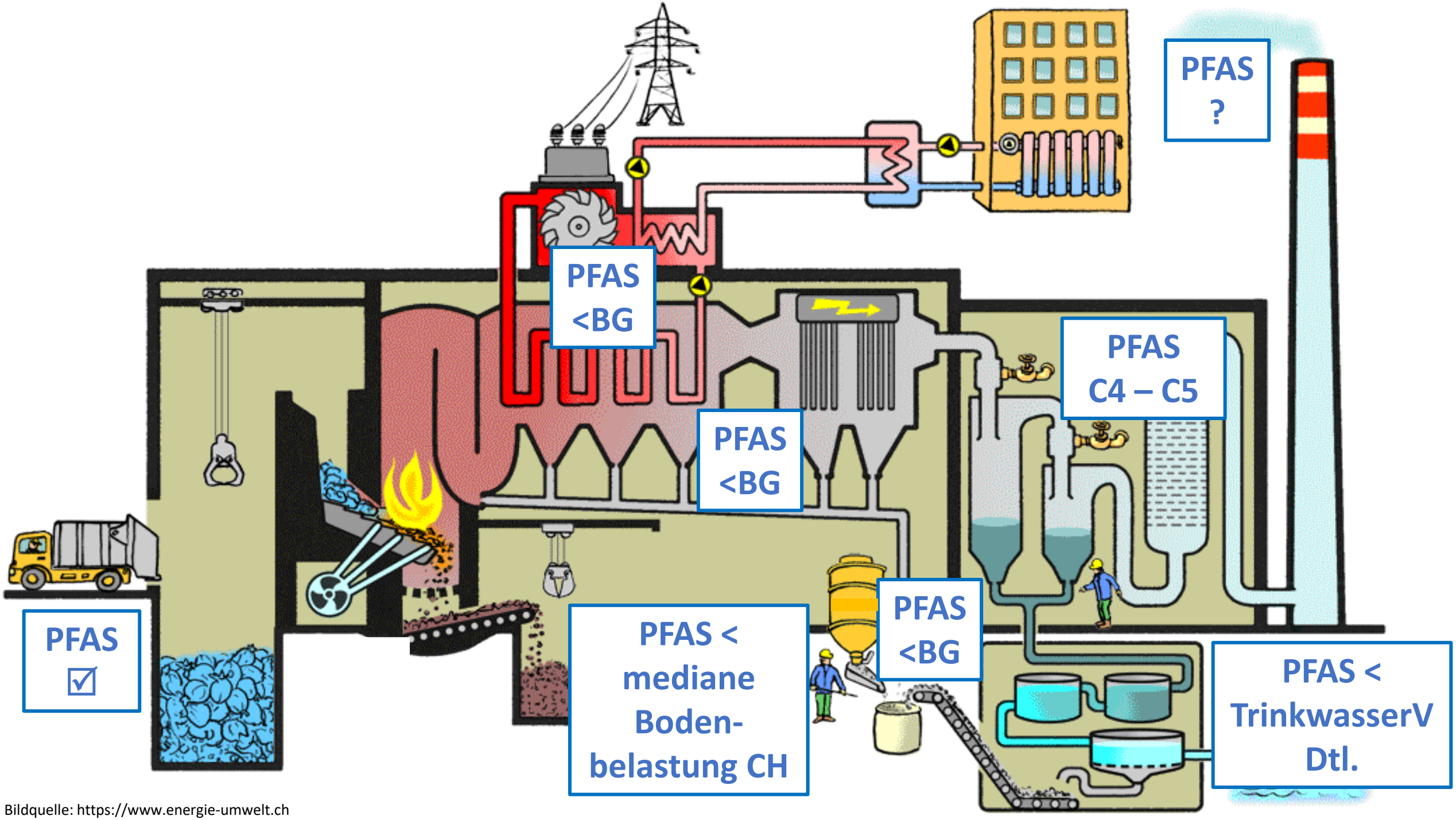
Probentyp			Stich-probe	Misch-probe	Misch-probe	Misch-probe	Misch-probe	Misch-probe	Misch-probe	Misch-probe	Misch-probe	Stich-probe	Stich-probe
Anlage			7	3	3	4	4	4	4	4	4	4	4
Labor			B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		TEF	Quench-Wasser	Quench-Wasser	Basisch. Wäscher	Quench-Wasser	Wäscher Stufe 1	Wäscher Stufe 2	Quench-Wasser	Wäscher Stufe 1	Wäscher Stufe 2	Trink-wasser	Grund-wasser
PFBA	*C4*	*0.05*	**0.002**	<0.1	<0.01	**0.001**	**0.013**	**0.018**	**0.008**	**0.11**	**0.22**	**0.001**	**0.002**
PFPeA	*C5*	*0.05*	**0.003**	<0.1	<0.01	< 0.001	< 0.001	**0.003**	< 0.001	< 0.001	0.003	< 0.001	< 0.001
PFHxA	*C6*	*0.01*	<0.001	<0.1	<0.01	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001
PFHpA	*C7*	*1*	<0.001	<0.1	<0.01	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001
PFOA*	*C8*	*1*	<0.001	<0.1	<0.01	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0.001	< 0.001
PFNA*	*C9*	*10*	<0.001	<0.1	<0.01	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001
PFBS	*C4*	*0.001*	<0.001	<0.1	<0.01	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001
PFHxS*	*C6*	*0.6*	<0.001	<0.1	<0.01	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001
PFOS*	*C8*	*2*	<0.001	<0.1	<0.01	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001

Trinkwasserverordnung Deutschland:
PFAS-20 = 0,10 µg/L ; PFAS-4* (PFOA, PFNA PFHxS PFOS): 0,020 µg/l

Ergebnisse : Abwasser ABA-Ablauf, Konzentrationen in µg / L

Probentyp			Stich-probe	Quartals-probe	Misch-Probe	Misch-Probe	Misch-Probe	Misch-Probe
Anlage			7	3	4	5	5	5
Labor			B	A	A	B	B	B
		TEF						
PFBA	*C4*	*0.05*	**0.002**	<0.01	**0.008**	**0.005**	**0.012**	**0.01**
PFPeA	*C5*	*0.05*	<0.001	<0.005	<0.005	**0.001**	**0.004**	**0.004**
PFHxA	*C6*	*0.01*	<0.001	<0.002	<0.001	**0.001**	**0.004**	**0.001**
PFHpA	*C7*	*1*	<0.001	<0.002	<0.001	**0.001**	<0.001	<0.001
PFOA*	*C8*	*1*	<0.001	<0.002	<0.001	<0.001	**0.001**	<0.001
PFNA*	*C9*	*10*	<0.001	<0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
PFBS	*C4*	*0.001*	<0.001	<0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
PFHxS*	*C6*	*0.6*	<0.001	<0.002	<0.001	<0.001	**0.001**	<0.001
PFOS*	*C8*	*2*	<0.001	<0.002	<0.001	**0.001**	<0.001	**0.001**

Trinkwasserverordnung Deutschland:
PFAS-20 = 0,10 µg/L ; PFAS-4* (PFOA, PFNA PFHxS PFOS): 0,020 µg/l



Bildquelle: https://www.energie-umwelt.ch