

**Modellvorhaben Herbertingen –
Laborversuche zur Auswahl
geeigneter Sorptionsmaterialien zur
PFC-Entfernung aus Wässern aus
dem Raum Rastatt / Baden-Baden
mit wissenschaftlicher Bewertung**

Auftraggeber Landratsamt Sigmaringen
Herr Kleiner
Postfach 1462
72484 Sigmaringen

Auftragnehmer DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW)
Umweltbiotechnologie und Altlasten
Karlsruher Straße 84
76139 Karlsruhe

BearbeiterInnen Dr. Kathrin Schmidt
CTA Silke Kraßnitzer
Prof. Dr. Andreas Tiehm

Karlsruhe, den 28.11.2017

Inhaltsverzeichnis

1	Veranlassung	3
2	Entfernung von PFC durch Sorption	3
3	Parameterumfang.....	4
4	Versuchskonzeption	5
5	Eingangsanalytik	6
6	Adsorption in Batchversuchen	7
6.1	Durchführung.....	7
6.2	Ergebnisse.....	8
7	Adsorption in Säulenversuchen	10
7.1	Durchführung.....	10
7.2	Ergebnisse Förch.....	12
7.3	Ergebnisse Sandweiher.....	13
7.4	Ergebnisse Sinzheim	15
7.5	Vergleichende Betrachtung von Quotientensumme, AOF und AOX.....	16
8	Zusammenfassung und Bewertung	18
9	Literatur	20
10	Anhang - Prüfberichte der Eingangsanalytik der Probenahme vom 20.06.2016.....	24

1 Veranlassung

Das Baden-Württembergische Modellvorhaben PFC-Grundwassersanierung befasst sich mit der am Standort [REDACTED] in Herbertingen vorliegenden Grundwasser-Kontamination mit perfluorierten Verbindungen (PFC). Um die dabei erzielten Erkenntnisse auf Übertragbarkeit zu überprüfen und somit die Aussagesicherheit zu erhöhen, wurden vergleichende Untersuchungen mit Wässern aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden (RaBad) durchgeführt.

Im hier vorliegenden Bericht werden die Ergebnisse der Labor-Sorptionsversuche Batch und Säule am TZW beschrieben (Projektphase 1 für RaBad gemäß Angebot vom 25.04.2016 und Auftrag vom 02.05.2016). Über die Regeneration und Wiederbeladung des Ionenaustauschers (Angebot vom 11.11.2016 und Auftrag vom 29.11.2016) wird ein separater Bericht erstellt werden.

2 Entfernung von PFC durch Sorption

Sorptionsverfahren gelten derzeit als Stand der Technik, um im Rahmen der Altlastenbearbeitung insbesondere langkettige PFC aus Grundwasser zu entfernen (Gass et al., 2015; Edel et al., 2014; Bantz et al., 2013). Dabei kommt überwiegend Aktivkohle zum Einsatz. Darüber hinaus werden auch weitere Sorptionsmaterialien wie z.B. PerfluorAd (Maxin, 2014; Cornelsen, 2014 und 2012; AAV, 2012) oder Ionenaustauscher (Gass et al., 2015; Edel et al., 2014) diskutiert bzw. angewandt.

Des Weiteren gibt es in der Forschung kontinuierliche Weiterentwicklungen von Sorptionsmaterialien, wie z.B.

- Aktivkohlen (Deng et al., 2015; Du et al., 2015; Yao et al., 2014; Yu et al., 2012; Hansen et al., 2010; Senevirathna S. T. M. L. D., 2010a und 2010b; Yu et al., 2009; Ochoa-Herrera und Sierra-Alvarez, 2008)
- Austauschharze (Du et al., 2015; Yao et al., 2014; Chularueangaksorn et al., 2013; Xiao et al., 2012; Senevirathna S. T. M. L. D., 2011, 2010a und 2010b; Deng et al., 2010; Yu et al., 2009; Lampert et al., 2007)
- synthetische Adsorbenzien (Haist-Gulde et al., 2012)
- Keramik (Moriwaki et al., 2011)
- Aluminium in verschiedenen Verbindungen: Yao et al., 2014; Wang und Shih, 2011; Böhmit (Wang et al., 2015 und 2012); Kaolinit (Xiao et al., 2011; Johnson et al., 2007); Montmorillonit (Zhao et al., 2014), Zeolith (Ochoa-Herrera und Sierra-Alvarez, 2008)
- Eisen-Verbindungen: Hematit, Fe_2O_3 (Zhao et al., 2014); Goethit, $\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ (Tang et al., 2010; Johnson et al., 2007)
- Siliciumdioxid (Yao et al., 2014)
- Asche (Chen et al., 2011)

- Graphit, Kohlenstoff (Meng et al., 2014)
- Öl und Ruß (Chen et al., 2009)
- Chitosan, von Chitin abgeleitetes Biopolymer (Yu et al., 2008)
- carbon nanotubes (Yao et al., 2014; Dai et al., 2013; Meng et al., 2014; Deng et al., 2012; Chen et al., 2011; Li et al., 2011)

sowie Kombinationsverfahren wie z.B. Aktivkohle + Persulfat (Lee et al., 2013) oder Aktivkohle + Ultraschall (Zhao et al., 2011).

Daneben gibt eine große Anzahl an weiteren möglichen Sanierungsverfahren für PFC, über die DVGW-TZW, 2014 einen Überblick gibt. PFC können durch chemische Reaktionen durch Energieeintrag (Ultraschall, UV-Strahlung, Hitze, elektrische Spannung) oder Zugabe reaktiver Chemikalien (Oxidation bzw. Reduktion) wie z.B. bei ScisoR® zerstört werden.

Viele Publikationen beziehen sich allerdings nicht auf eine Praxisanwendung im Altlastenbereich sondern beschreiben Labortests und / oder die Aufbereitung von Trinkwasser sowie die Behandlung von industriellem Abwasser. Die elektrochemische Behandlung von Grundwasser zeigte neben einem hohen Eliminierungsgrad der PFC (Trautmann et al., 2015) die Bildung von Reaktionsprodukten wie Bromat, Perchlorat und AOX (Adsorbierbare organische Halogenverbindungen). Im Rahmen aktueller Forschung wird angestrebt, die Nebenproduktbildung zu minimieren (siehe http://www.tzw.de/de/-abteilungen/altlasten/forschungsprojekt_aktuell_kest-684/). Gegebenenfalls unerwünschte Nebenreaktionen sind bei allen reaktiven Verfahren zur PFC-Entfernung zu beachten.

3 Parameterumfang

Der gemessene Parameterumfang in der Abteilung Analytik des TZWs umfasste die 20 Einzelsubstanzen Perfluorbutanoat (PFBA), Perfluorpentanoat (PFPA), Perfluorhexanoat (PFHxA), Perfluorheptanoat (PFHpA), Perfluoroctanoat (PFOA), Perfluornonanoat (PFNA), Perfluordecanoat (PFDA), Perfluorundecanoat (PFUnA), Perfluordodecanoat (PFDoA), Perfluorbutansulfonat (PFBS), Perfluorpentansulfonat (PFPeS), Perfluorhexansulfonat (PFHxS), Perfluorheptansulfonat (PFHpS), Perfluoroctansulfonat (PFOS), Perfluordecansulfonat (PFDS), Perfluoroctansulfonsäureamid (PFOSA), 7H-Dodecafluorheptanoat (HPFHpA), 2H,2H-Perfluordecanoat (H2PFDA), 2H,2H,3H,3H-Perfluorundecanoat (H4PFUnA) und 1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonat (H4PFOS).

Die 7 Einzelsubstanzen PFUnA, PFDoA, PFDS, PFOSA, HPFHpA, H2PFDA und H4PFUnA lagen in allen Proben unter der Bestimmungsgrenze von 0,001 µg/L bzw. 0,01 µg/L. Demzufolge werden im hier vorliegenden Bericht die Ergebnisse für die übrigen 13 Einzelsubstanzen PFBA, PFPA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFBS, PFPeS, PFHxS, PFHpS, PFOS und H4PFOS sowie ihre Summe angegeben und die Quotientensumme gemäß UMBW, 2015 berechnet. Nicht nachgewiesene Einzelsubstanzen gehen in diese Berechnung mit ½ Bestimmungsgrenze ein.

An ausgewählten Proben aus den Säulenversuchen wurde außerdem der AOF (Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor) analysiert. Der AOF ist ein Gruppen-

parameter für organische Fluorverbindungen in Wasserproben (Lange et al., 2013; Wagner et al., 2013).

4 Versuchskonzeption

Das Versuchskonzept für die Untersuchung der Sorption im Labor war zweistufig aufgebaut. Zur Vorauswahl geeigneter Sorptionsmaterialien wurden zunächst Sorptionsversuche im Batch mit 3 Original-Wässern durchgeführt. In diesen Batchversuchen wurden insgesamt 5 Sorptionsmaterialien getestet. Davon ausgehend wurden 2 Materialien zur Testung in kleinskaligen Säulenversuchen ebenfalls mit 3 Original-Wässern ausgewählt. Tabelle 1 zeigt eine Übersicht über die für die Laborversuche sowohl mit Wasser vom Standort Herbertingen als auch aus dem Raum RaBad verwendeten Sorptionsmaterialien.

Tabelle 1 **Versuchsübersicht Herbertingen - RaBad**

Bezeichnung	Hersteller	Material	1 Probe von Herbertingen			3 Proben von RaBad	
			Batch	Säule	Feld	Batch	Säule
AquaSorb 5000	Jacobi Carbons	Braunkohle	+				
ROW 0,8 Supra	Cabot Corporation	Torfkohle	+				
PFTSorb	Cornelsen	Steinkohle	+		+	+	
Hydraffin CC Plus	Donau Carbon	Kokosnussskohle	+				
Epibon A	Donau Carbon	Braunkohle	+	+			
HC 900	Carbon Service	Steinkohle	+				
F 300	Chemviron Carbon	Steinkohle	+				
Cyclecarb 401	Chemviron Carbon	Hochleistungsreaktivat	+	+	+	+	+
GAC 830	Cabot Corporation	Steinkohle	+		+	+	
K124	Silcarbon	Kokosnussskohle	+			+	
Lewatit K 6362	LANXESS	stark basischer Ionenaustauscher auf Polystyrolbasis	+	+		+	+

Die Probenahme an den drei Probenahmestellen Wasserwerk Förch (Fö) Konzentrat, Grundwasserpegel Sandweiher (Sa), Löschwasserbrunnen (ebenfalls Grundwasser) Meier in Sinzheim (Si) wurde durch das TZW am 20.06.2016 durchgeführt.

Die Eingangsanalytik umfasste neben den oben aufgeführten PFC und dem AOF folgende Parameter: Leitfähigkeit, pH-Wert, Säurekapazität, Basekapazität, Calcium, Magnesium, Natrium, Kalium, Ammonium, Eisen, Eisen gelöst, Mangan, Barium, Strontium, Chlorid, Nitrat, Nitrit, Sulfat, Ortho-Phosphat, Phosphor gesamt, Silicium, Fluorid, Sulfid, Sulfit, DOC (Dissolved Organic Carbon), AOX (Adsorbable Organic Halides), Abfiltrierbare Stoffe, CSB (Chemischer Sauerstoffbedarf).

5 Eingangsanalytik

Die Proben von Förch, Sandweiher und Sinzheim zeigten PFC-Summenkonzentrationen von 5,0; 7,7 bzw. 8,5 µg/L und Quotientensummen von 8,0; 16 bzw. 19. Hauptschadstoffe in Bezug auf Konzentration waren PFOA, PFHxA und PFPA. Über den jeweiligen GFS-Werten lagen PFOA, PFHpA und PFHxA (siehe Anhang und Tabelle 5).

Die Einzelstoff-Zusammensetzung unterschied sich deutlich von Herbertingen. Im Raum RaBad wurden fast ausschließlich Carbonsäuren detektiert während der Schwerpunkt in Herbertingen auf den Sulfonsäuren lag (Abbildung 1).

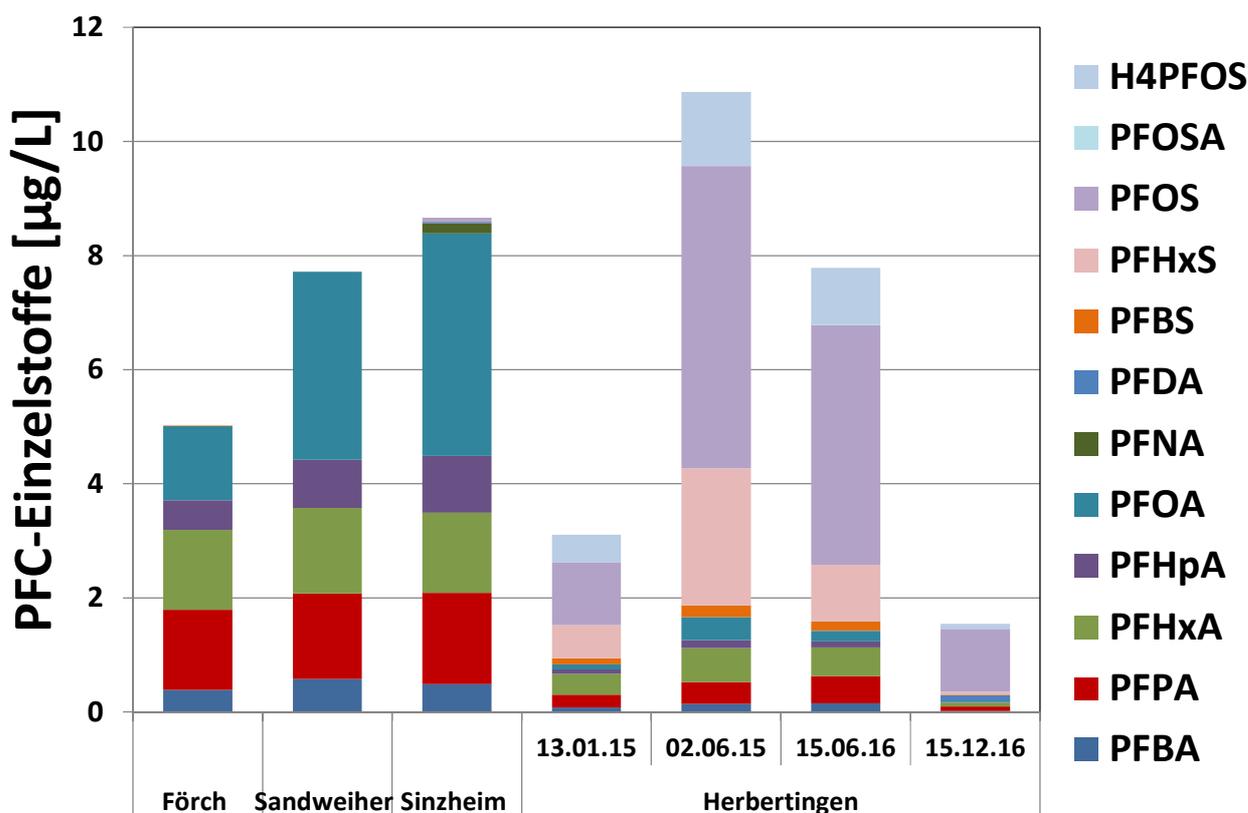


Abbildung 1 PFC-Eingangsanalytik RaBad (links) im Vergleich zu Ergebnissen von Herbertingen (rechts).

Erwartungsgemäß zeigte das Förch-Konzentrat eine deutlich stärker aufgesalzene Wassermatrix und mehr Organik als die beiden Grundwässer (Tabelle 2). Die Proben aus Förch und Sinzheim waren eher aerob, während das Grundwasser aus Sandweiher einen erhöhten Eisen- und Mangan-Gehalt und somit eher anaerobe Verhältnisse aufwies.

Tabelle 2 Auszug aus der Eingangsanalytik der Probenahme vom 20.06.2016. Die vollständigen Prüfberichte sind im Anhang enthalten.

Förch	Sandweiher	Sinzheim		
2870	670	710	Elektr. Leitfähigkeit	µS/cm
30	5,0	5,7	Säurekapazität	mmol/L
1,7	0,88	1,1	Basekapazität	mmol/L
582	103	125	Calcium	mg/L
56	7	9	Magnesium	mg/L
40	21	8,5	Natrium	mg/L
23	8,2	2	Kalium	mg/L
0,31	0,12	0,05	Barium	mg/L
1,39	0,26	0,37	Strontium	mg/L
82	37	17	Chlorid	mg/L
96	22	43	Nitrat	mg/L
168	30	36	Sulfat	mg/L
28	6,0	6,7	Silicium	mg/L
3,4	1,3	1,4	DOC	mg/L
20	6,0	5,0	AOX	µg/L
5,7	< BG	< BG	CSB	mg/L
< BG	3,47	0,03	Eisen	mg/L
< BG	0,31	< BG	Mangan	mg/L

6 Adsorption in Batchversuchen

6.1 Durchführung

Vor der Verwendung in den Batch-Sorptionsversuchen wurde das Grundwasser Sandweiher durch Belüftung aerobisiert. Das gefällte Eisen wurde durch Filtration über Faltenfilter abgetrennt. Nach der Aerobisierung und Filtration wurde das Grundwasser auf folgende Parameter analysiert; die Werte in Klammern geben die Gehalte vor; nach der Aerobisierung an: PFC (7,7; 7,1 µg/L), AOF (4,3; 3,0 µg/L), DOC (1,3; 1,9 mg/L), Eisen (gesamt) (3,5; 0,09 mg/L), Eisen (gelöst) (3,2; <0,01 mg/L), Sauerstoff (3,7; 8,6 mg/L) und den pH-Wert (7,1; 8,27). Bei den anderen zwei Standort-Wässern war aufgrund der niedrigen Eisen-Konzentrationen keine Aerobisierung erforderlich.

Die 5 Sorptionsmaterialien (siehe Tabelle 1; 100 mg Trockengewicht) wurden in pyrolysierten 250 mL-Steilbrust-Flaschen mit Glasschliffstopfen mit 200 mL Grundwasser gemischt und auf einem Horizontal-Schüttler zwei Tage lang bei 75 rpm geschüttelt. Nach Ablauf der Versuchszeit wurde das Grundwasser in Zentrifugen-Gefäße abdekantiert und bei 4000 g für 5 min abzentrifugiert. Der Überstand wurde auf PFC, DOC, Eisen (gesamt und gelöst), Sauerstoff und den pH-Wert analysiert. Es wurde eine Leitungswasser-Kontrolle mit Cyclecarb sowie je Wasser eine Kontrolle ohne Sorptionsmaterial mitgeführt.

6.2 Ergebnisse

Die Versuchsergebnisse sind als prozentuale Sorption (= Konzentrationsabnahme) der jeweiligen Substanz gegenüber der Konzentration der Kontrolle ohne Sorptionsmaterial angegeben (Abbildung 2, Abbildung 3). Für die PFC zeigten die verschiedenen Sorptionsmaterialien Sorptionsleistungen zwischen 30 bis maximal 54% (Abbildung 2). Für den DOC waren die Unterschiede in der Sorptionsleistung deutlich größer mit einer Spannweite von 3 bis 32% (Abbildung 3). Bezüglich DOC-Sorption zeigten je nach Wasser stets mindestens zwei Aktivkohlen eine höhere Sorption als der Ionenaustauscher.

Bei den Versuchen mit Konzentrat Förch zeigte die Cyclecarb 401 die beste PFC-Sorptionsleistung, während der Ionenaustauscher Lewatit K 6362 schlechter abschnitt als alle getesteten Aktivkohlen. Offensichtlich wurde die Sorption auf Aktivkohle durch die komplexe Wassermatrix des Konzentrates weniger gestört als die Sorption auf dem Ionenaustauscher. Bei den beiden Grundwässern hingegen zeigte der Lewatit die beste Sorptionsleistung. Die Betrachtung der Quotientensumme ergab die gleiche Abfolge wie die Betrachtung der PFC-Summen (Tabelle 3).

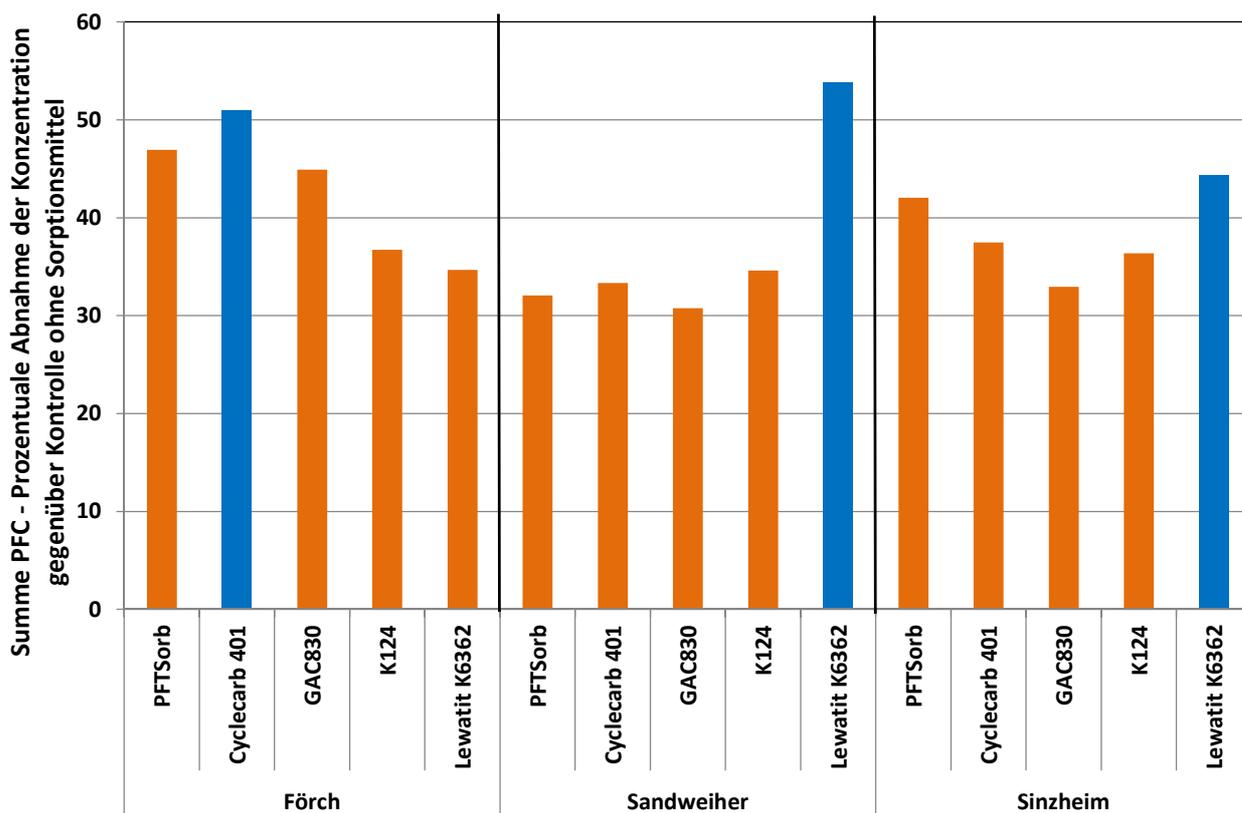


Abbildung 2 PFC-Sorption in den Batch-Versuchen.

Tabelle 3 Versuchsübersicht und Ergebniszusammenfassung der Batch-Sorptionsversuche (O₂ = Sauerstoff, DOC = Dissolved Organic Carbon). Die prozentuale Sorption für PFC und AOF ist zur besseren Verständlichkeit farblich unterlegt: grün → hohe Sorption, rot → niedrige Sorption. Die farbliche Unterlegung wurde mit der Excel-Funktion Farbskala getrennt für jede Versuchsreihe durchgeführt.

	Messwerte							[%] Sorption gegenüber der Kontrolle ohne Sorptionsmaterial		
	Eisen gelöst	Eisen gesamt	pH-Wert	O ₂	DOC	Summe PFC	Quotienten-summe	DOC	Summe PFC	Quotienten-summe
	[mg/L]	[mg/L]		[mg/L]	[mg/L]	[µg/L]		[mg/L]	[µg/L]	
Versuche mit Konzentrat aus Förc'h										
PFTSorb	< 0,01	0,01	8,0	7,7	2,2	2,6	4,0	23	47	46
Cyclecarb 401	0,01	0,02	7,9	8,0	2,0	2,4	3,7	30	51	50
GAC830	< 0,01	0,02	7,9	7,7	2,2	2,7	4,1	24	45	45
K124	0,01	0,02	8,0	8,6	2,8	3,1	4,9	4	37	34
Lewatit K6362	0,01	0,02	8,0	8,4	2,5	3,2	4,5	14	35	39
Kontrolle ohne Sorptionsmaterial	0,02	0,02	8,1	8,5	2,9	4,9	7,4	-	-	-
Versuche mit Grundwasser aus Sandweier										
nach Aerobisierung vor Sorptionsversuch	< 0,01	0,09	8,3	8,6	2,0	7,1				
PFTSorb	0,01	0,04	8,1	8,1	1,5	5,3	10	3	32	33
Cyclecarb 401	0,02	0,03	7,7	8,1	1,0	5,2	11	32	33	27
GAC830	0,01	0,05	8,1	8,2	1,2	5,4	11	19	31	27
K124	0,01	0,04	8,2	8,5	1,4	5,1	10	8	35	33
Lewatit K6362	< 0,01	0,01	8,3	7,6	1,3	3,6	6,9	13	54	54
Kontrolle ohne Sorptionsmaterial	< 0,01	0,01	8,2	7,8	1,5	7,8	15	-	-	
Versuche mit Grundwasser aus Sinzheim										
PFTSorb	< 0,01	0,02	7,7	8,2	1,0	5,1	11	25	42	42
Cyclecarb 401	< 0,01	0,03	8,0	8,3	1,2	5,5	12	11	38	37
GAC830	0,01	0,01	7,8	7,9	1,1	5,9	13	23	33	32
K124	0,01	0,01	7,7	8,0	1,3	5,6	12	11	36	37
Lewatit K6362	0,01	0,02	8,0	7,8	1,3	4,9	10	7	44	47
Kontrolle ohne Sorptionsmaterial	< 0,01	0,01	7,9	8,3	1,4	8,8	19	-	-	
Leitungswasser-Kontrolle mit Cyclecarb 401	< 0,01	0,03	7,8	8,1	0,7	0,0	-	-	-	

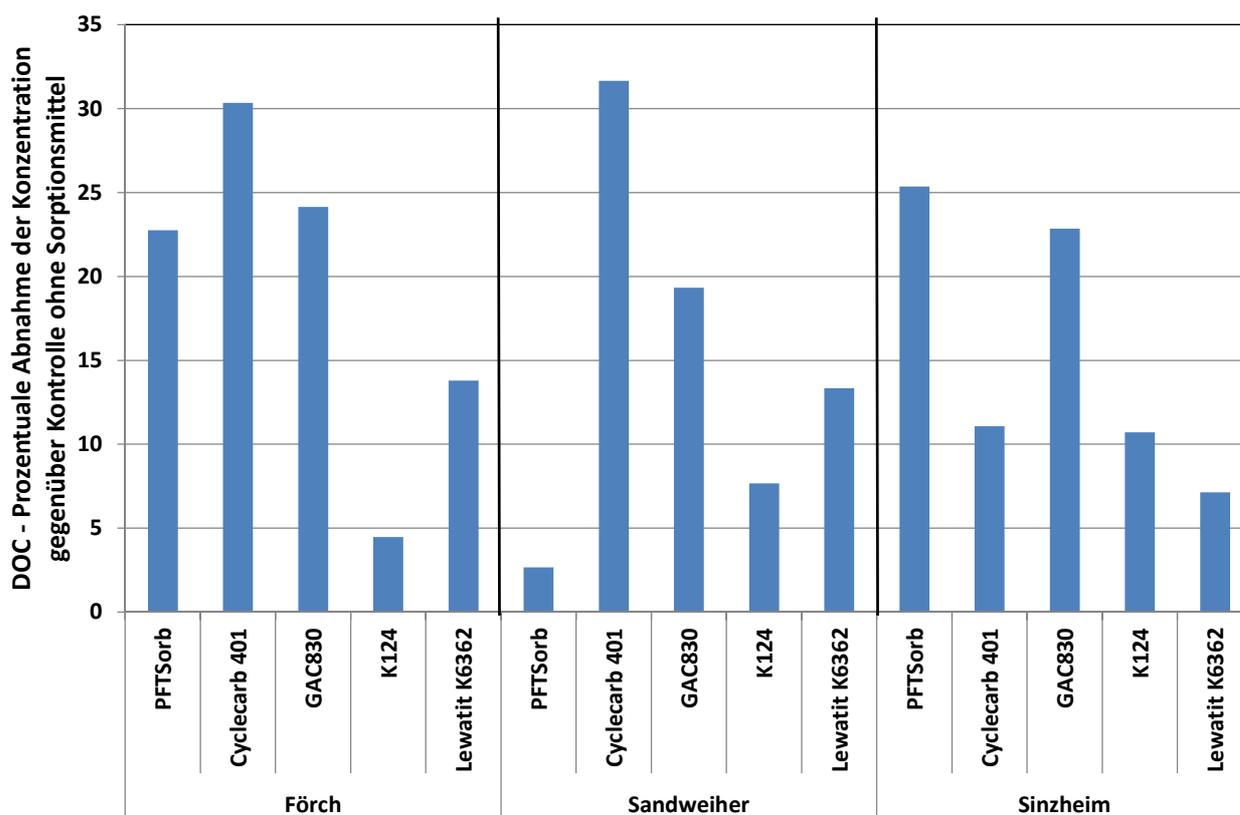


Abbildung 3 DOC-Sorption in den Batch-Versuchen.

7 Adsorption in Säulenversuchen

7.1 Durchführung

Ausgehend von den Ergebnissen der Untersuchungen im Batch wurden die Aktivkohle Cyclecarb 401 sowie der Ionenaustauscher Lewatit K 6362 als Sorptionsmaterialien für die weitergehende Untersuchung in Säulenversuchen ausgewählt. Die Testsäulen waren 6,5 cm lang bei einem Durchmesser von 1,3 cm und wurden mit einer Schütthöhe von 3 cm betrieben. Alle Säulen wurden mit dem gleichen Füllvolumen von Aktivkohle und Ionenaustauscher befüllt. Dies entspricht Einwaagen von 2 g Trocken-/Feuchtgewicht für die Aktivkohle und 1,4 g Trockengewicht bzw. 2,8 Feuchtgewicht für den Ionenaustauscher. Das System wurde von unten nach oben unter Zuhilfenahme einer Schlauchpumpe durchströmt.

Aufgrund des hohen Eisengehaltes des Grundwassers aus Sandweiher wurde dieses ohne die Eisenablagerungen in einen frischen Vorlagebehälter dekantiert und ein Sandfilter (Dorsilit mit Körnung 0,1-0,5 mm, Einwaage 300 g) vorgeschaltet, um eventuell im Vorlagebehälter noch enthaltene Eisenpartikel zu entfernen (Abbildung 4). Proben wurden an den drei Zuläufen, dem Ablauf des Sandfilters und den sechs Abläufen der Testsäulen entnommen (10 Probenahmestellen). An allen Proben wurden PFC, der DOC,

Eisen (nur bei Sandweiher), Sauerstoff und der pH-Wert analysiert. An ausgewählten Proben wurde außerdem der AOF und der AOX bestimmt.

Tabelle 4 Eckdaten der Säulenversuche. Die Säulenbefüllung erfolgte Volumen-normiert. Aufgrund der geringeren Trockengewicht-Einwaage des Ionenaustauschers ist die auf Trockengewicht bezogene PFC-Beladung für den Lewatit höher als für die Cyclecarb, obwohl der Durchbruch für den Lewatit höher war.

Versuch	Betriebs- dauer Tage	Durchfluss L/Tag	Durchfluss L/Versuch	Einwaage g Trocken- gewicht	PFC- Beladung bei Versuchs- ende µg/g	DOC- Beladung bei Versuchs- ende mg/g
Förch Cyclecarb	8	0,52	4,3	2,0	9,3	3,1
Förch Lewatit	8	0,62	4,8	1,4	10	2,5
Sandweiher Cyclecarb	15	0,70	10	2,0	36	4,8
Sandweiher Lewatit	15	0,69	10	1,4	46	3,5
Sinzheim Cyclecarb	15	0,68	9,3	2,0	41	3,4
Sinzheim Lewatit	15	0,64	9,1	1,4	51	1,4

Die komplexe Matrix des Förch Konzentrates führte zu Problemen bei der Versuchsdurchführung. Es kam zu Ausfällungen und dadurch zu Verblockungen der Säulen. Trotz Spülungen der Schläuche mit Salzsäure, Vorschaltung eines Sandfilters und mechanischer Entfernung der Kalkablagerungen, musste der Versuch bereits nach 4-5 Litern durchflossenem Wasservolumen beendet werden.

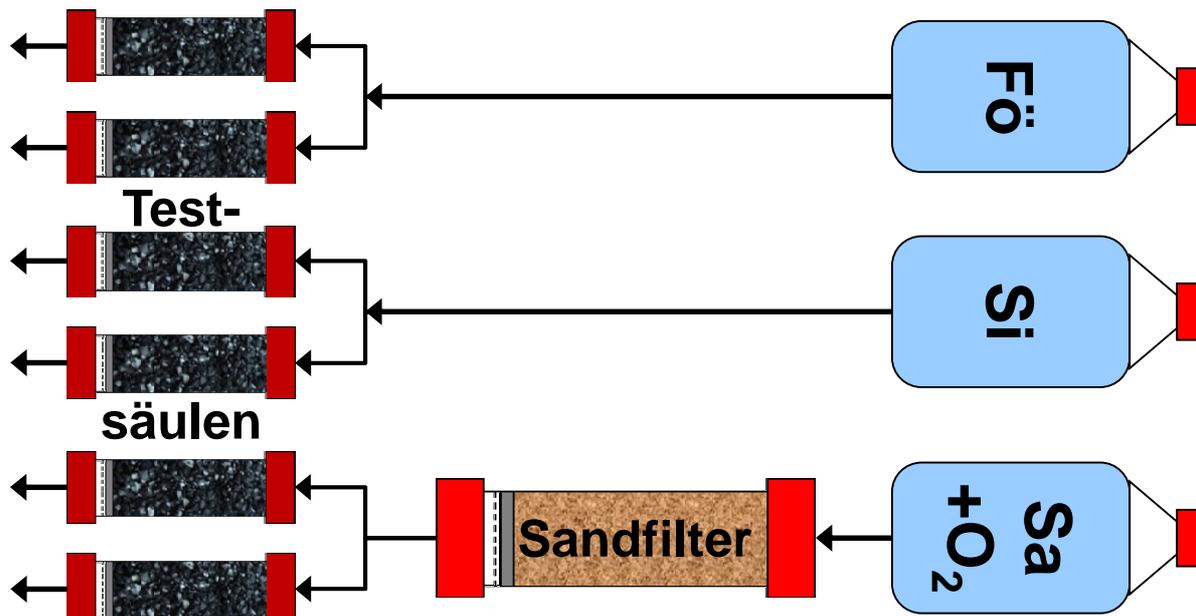


Abbildung 4 Schematischer Versuchsaufbau der Säulenversuche.

7.2 Ergebnisse Förch

Die PFC- und DOC-Konzentrationen im Zulauf waren über die 8 Tage Versuchslaufzeit von leichten Schwankungen abgesehen stabil (Abbildung 5). Im Ablauf Lewatit stiegen sowohl die PFC- als auch die DOC-Konzentrationen deutlich stärker an als im Ablauf Cyclecarb. Die kürzerkettigen PFBA, PFPA und PFHxA zeigten besonders starke und frühe Durchbrüche (Abbildung 6).

Für PFC bzw. DOC war an Versuchstag 6 bzw. 5 für beide Materialien ein Plateau der Ablaufkonzentrationen erreicht. Beim DOC kam es allerdings am Versuchsende zu einer Desorption von DOC mit Ablaufwerten über den Zulaufwerten. Die prozentuale Elimination (Abgleich Zulauf-Abläufe) von PFC war über die gesamte Versuchslaufzeit höher als die DOC-Entfernung.

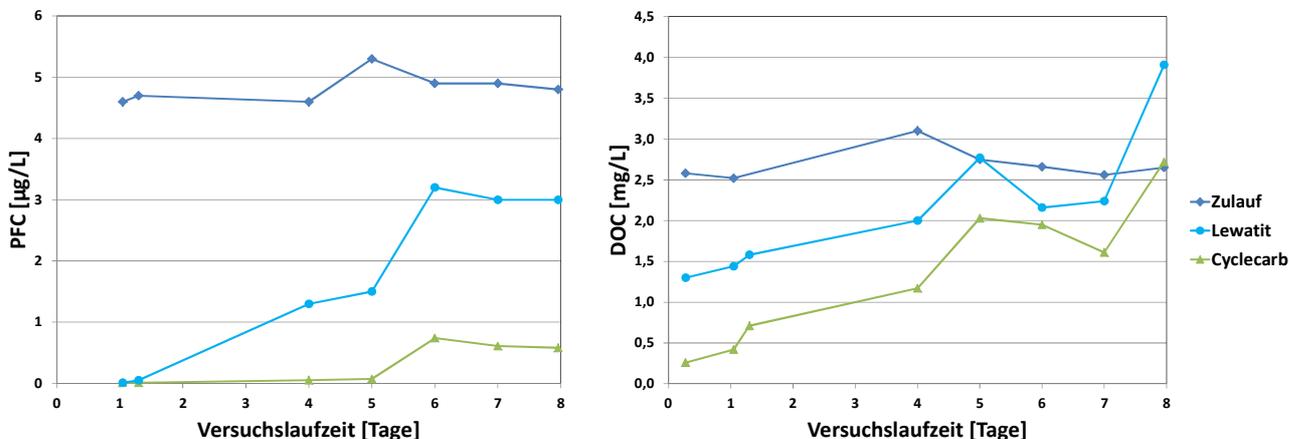


Abbildung 5 Förch Konzentrat – PFC-Summen- und DOC-Konzentrationen in den Säulen-Versuchen.

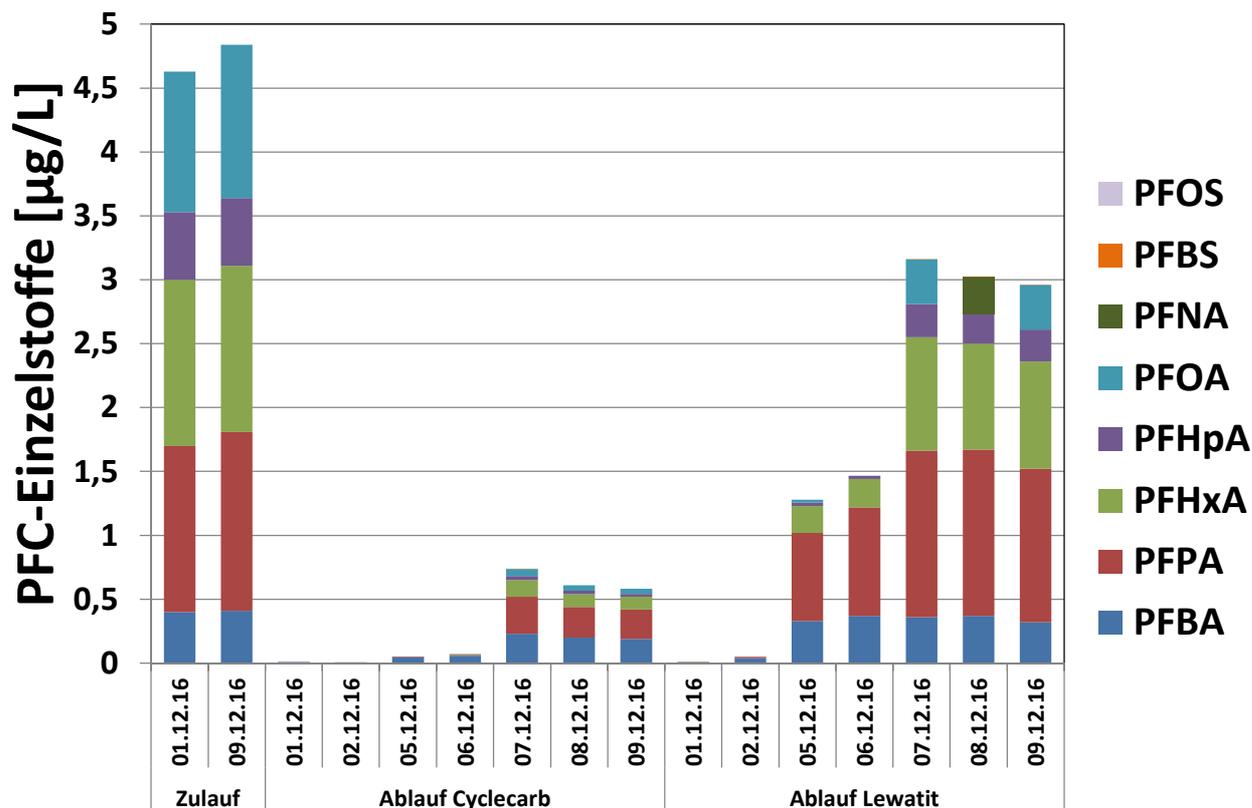


Abbildung 6 Förch Konzentrat – PFC-Einzelstoff-Konzentrationen im Zulauf sowie in den Abläufen der Testsäulen.

7.3 Ergebnisse Sandweiher

Die PFC-Konzentrationen im Zulauf nahmen über die 15 Tage Versuchslaufzeit leicht von 7,7 auf 8,1 µg/L Summe zu (Abbildung 7). Sowohl die Konzentrationen als auch die Einzelstoff-Zusammensetzung im Ablauf Sandfilter war ähnlich wie im Zulauf (Abbildung 8).

Der PFC-Durchbruch war deutlich geringer als beim Förch-Konzentrat, wobei die Konzentrationen im Ablauf Lewatit wiederum stärker anstiegen als im Ablauf Cyclecarb. Beim Ablauf Cyclecarb brach fast ausschließlich PFBA durch. Der Durchbruch im Ablauf Lewatit wurde in erster Linie durch die kürzerkettigen PFBA und PFPA verursacht. Ein deutliches Plateau war im Versuchsverlauf nicht erkennbar.

Der DOC stieg an allen Probenahmestellen kontinuierlich an. Die Konzentrationen im Ablauf Lewatit lagen stets über denen im Ablauf Cyclecarb. Die DOC-Elimination – ausgedrückt als Unterschied Zulauf und Abläufe der Testsäulen – blieb über den gesamten Versuchsverlauf konstant. Die prozentuale Elimination (Abgleich Zulauf-Abläufe) von PFC war wie beim Förch Konzentrat über die gesamte Versuchslaufzeit höher als die DOC-Entfernung.

Die Eisen-Gehalte im Zulauf zeigten starke Schwankungen zwischen 0,1 und 0,5 mg/L. Sie nahmen durch die Passage durch den Sandfilter deutlich auf Werte $\leq 0,01$ mg/L ab. Im

Ablauf Cyclecarb wurden ebenfalls Werte $\leq 0,01$ mg/L gemessen, während die Konzentration im Ablauf Lewatit maximal 0,15 mg/L erreichten (Daten nicht gezeigt).

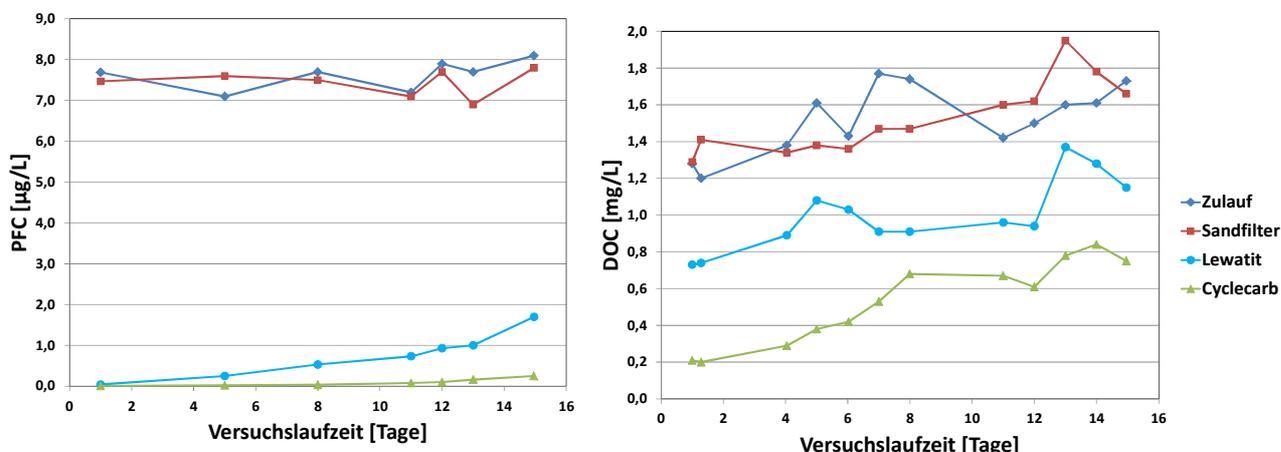


Abbildung 7 Sandweiher Grundwasser – PFC-Summen- und DOC-Konzentrationen in den Säulen-Versuchen.

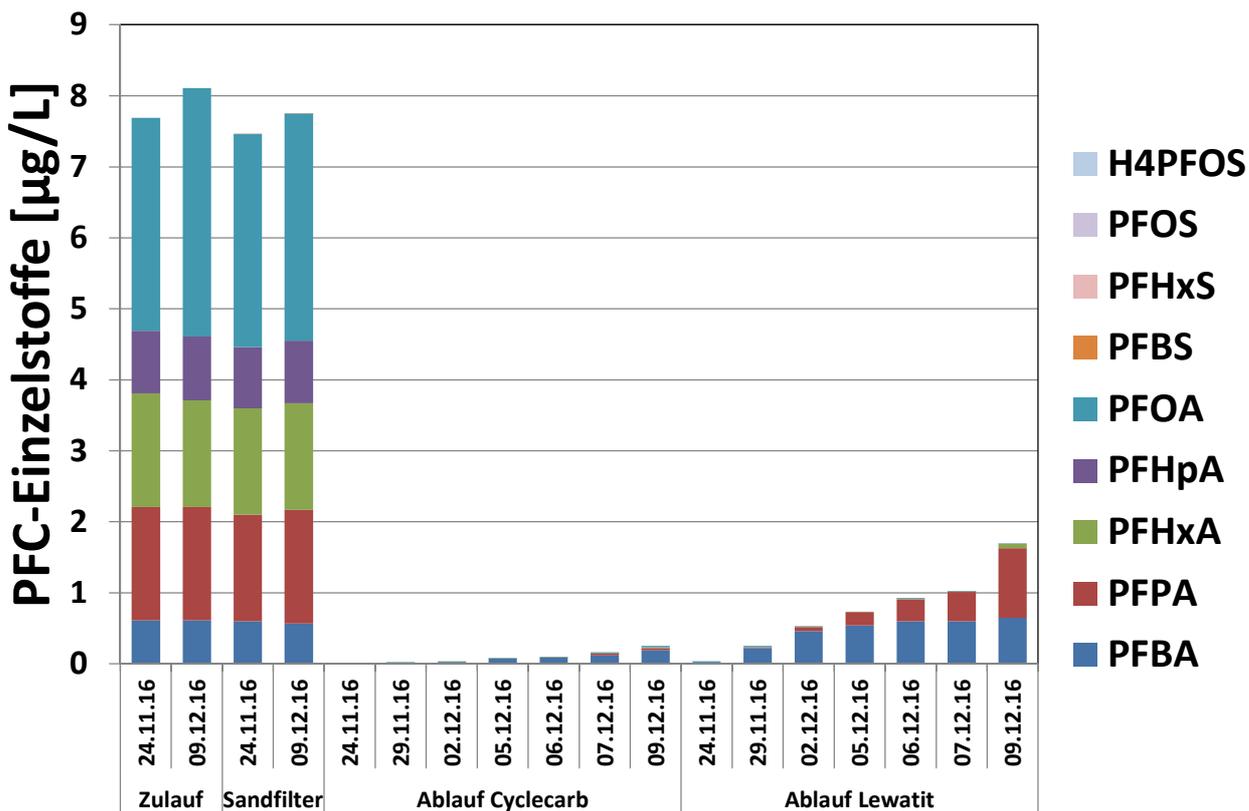


Abbildung 8 Sandweiher Grundwasser – PFC-Einzelstoff-Konzentrationen im Zulauf sowie in den Abläufen der Testsäulen.

7.4 Ergebnisse Sinzheim

Die PFC-Konzentrationen im Zulauf nahmen über die 15 Tage Versuchslaufzeit leicht von 8,3 auf 9,2 µg/L Summe zu (Abbildung 9). Der PFC-Durchbruch war deutlich geringer als beim Förch-Konzentrat und ähnlich wie beim Sandweiher Grundwasser. Die Konzentrationen im Ablauf Lewatit stiegen wieder stärker an als im Ablauf Cyclecarb. Der Durchbruch wurde in erster Linie durch die kürzerkettigen PFBA und PFPA verursacht (Abbildung 10). Ein deutliches Plateau war im Versuchsverlauf nicht erkennbar.

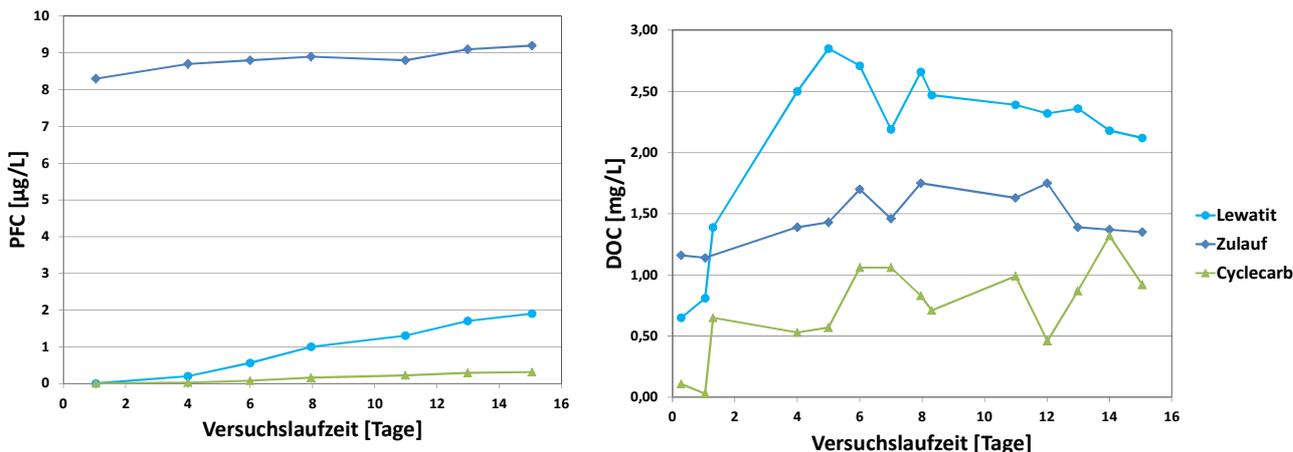


Abbildung 9 Sinzheim Grundwasser – PFC-Summen- und DOC-Konzentrationen in den Säulen-Versuchen.

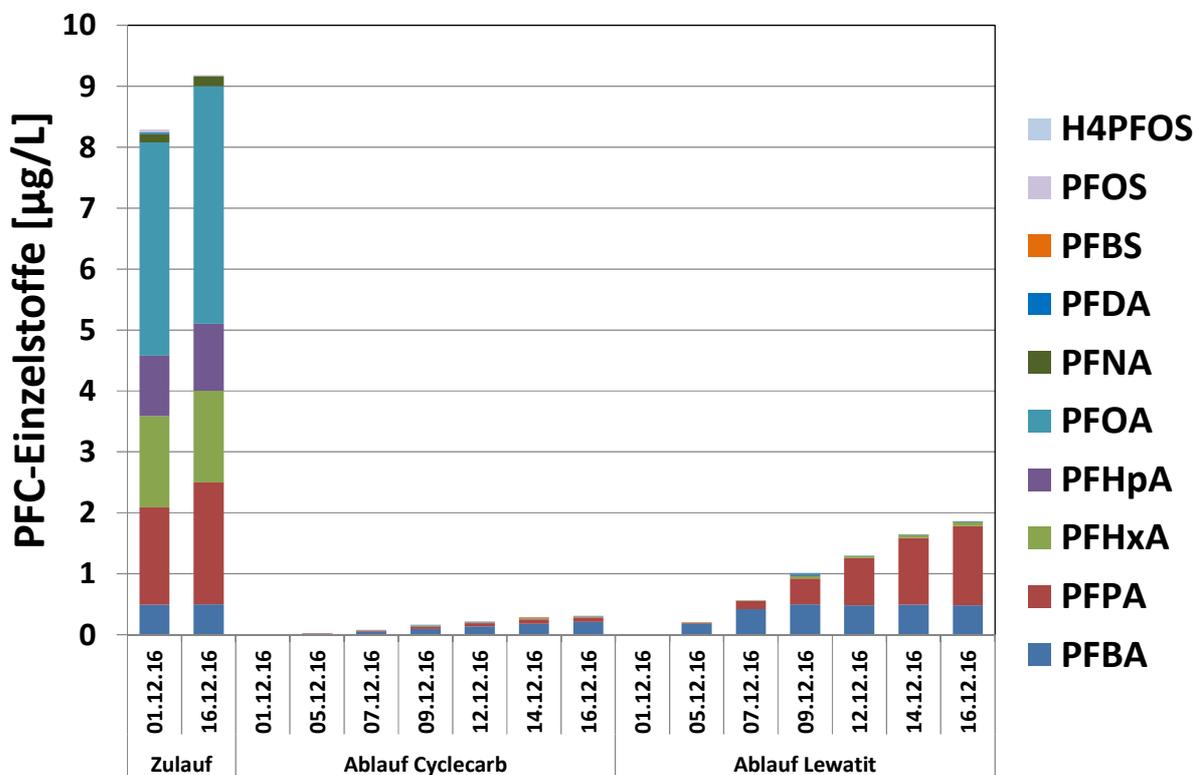


Abbildung 10 Sinzheim Grundwasser – PFC-Einzelstoff-Konzentrationen im Zulauf sowie in den Abläufen der Testsäulen.

Der DOC zeigte einen schwankenden Verlauf für den Zulauf und den Ablauf Cyclecarb, wobei am Versuchstag 14 die Zulauf-Konzentration erreicht wurde. Der Ablauf Lewatit lag nach 1,3 Versuchstagen bereits über der Zulauf-Konzentration (Desorption), stieg bis Tag 5 weiter stark an und fiel bis zum Versuchsende wieder leicht ab. Die prozentuale Elimination (Abgleich Zulauf-Abläufe) von PFC war über die gesamte Versuchslaufzeit höher als die DOC-Entfernung.

7.5 Vergleichende Betrachtung von Quotientensumme, AOF und AOX

Die Anwendung der Additionsregel (UMBW, 2015) zeigt, dass bis zum Versuchsende alle Abläufe der Testsäulen außer dem Ablauf Lewatit beim Förch Konzentrat unter der zulässigen Quotientensumme von 1 lagen (Tabelle 5). Die Quotientensummen der verwendeten Wässer wurden demnach durch die Säulenpassage deutlich reduziert.

Tabelle 5 Konzentrationen der PFC-Einzelverbindungen in den Ausgangsproben sowie in den Abläufen der Testsäulen am Versuchsende mit Anwendung der Additionsregel gemäß UMBW, 2015. Bei Messwerten < BG wurde die halbe BG (0,0005 µg/L) für die Berechnung der Quotientensumme eingesetzt. Überschreitungen des Quotienten sowie der Quotientensumme des Bewertungsindex 1 sind orange unterlegt.

Substanz	GFS-Wert	Förch		Ablauf Cyclecarb		Ablauf Lewatit		Sandweier GWM Y12		Ablauf Cyclecarb		Ablauf Lewatit		Sinzheim Meier		Ablauf Cyclecarb		Ablauf Lewatit	
		20.06.16	Quotient	09.12.16	Quotient	09.12.16	Quotient	20.06.16	Quotient	09.12.16	Quotient	09.12.16	Quotient	20.06.16	Quotient	16.12.16	Quotient	16.12.16	Quotient
	[µg/L]	[µg/L]		[µg/L]		[µg/L]		[µg/L]		[µg/L]		[µg/L]		[µg/L]		[µg/L]		[µg/L]	
PFOS	0,3	0,0005	0,002	0,0005	0,002	0,0005	0,002	0,0005	0,002	0,0005	0,002	0,0005	0,002	0,066	0,220	0,0005	0,002	0,005	0,017
PFOA	0,3	1,3	4,3	0,038	0,127	0,35	1,2	3,3	11	0,016	0,053	0,005	0,017	3,9	13	0,006	0,020	0,002	0,007
H4PFOS	0,3	0,0005	0,002	0,0005	0,002	0,0005	0,002	0,0005	0,002	0,0005	0,002	0,0005	0,002	0,0005	0,002	0,0005	0,002	0,0005	0,002
PFNA	0,3	0,002	0,007	0,0005	0,002	0,0005	0,002	0,0005	0,002	0,0005	0,002	0,0005	0,002	0,17	0,567	0,0005	0,002	0,0005	0,002
PFDA	0,3	0,0005	0,002	0,0005	0,002	0,0005	0,002	0,0005	0,002	0,0005	0,002	0,0005	0,002	0,03	0,100	0,0005	0,002	0,0005	0,002
PFHpS	0,3	0,0005	0,002	0,0005	0,002	0,0005	0,002	0,0005	0,002	0,0005	0,002	0,0005	0,002	0,003	0,010	0,0005	0,002	0,0005	0,002
PFHpA	0,3	0,52	1,7	0,024	0,080	0,25	0,83	0,84	2,8	0,004	0,013	0,004	0,013	1,0	3,3	0,004	0,013	0,003	0,010
PFHxS	0,3	0,003	0,010	0,0005	0,002	0,0005	0,002	0,001	0,003	0,0005	0,002	0,0005	0,002	0,005	0,017	0,0005	0,002	0,0005	0,002
PFHxA	1	1,4	1,4	0,098	0,098	0,84	0,84	1,5	1,5	0,01	0,010	0,058	0,058	1,4	1,4	0,015	0,015	0,07	0,070
PFPeS	1	0,0005	0,001	0,0005	0,001	0,0005	0,001	0,0005	0,001	0,0005	0,001	0,0005	0,001	0,0005	0,001	0,0005	0,001	0,0005	0,001
PFPA	3	1,4	0,47	0,23	0,077	1,2	0,40	1,5	0,50	0,032	0,011	0,98	0,327	1,6	0,53	0,075	0,025	1,3	0,433
PFBS	3	0,01	0,003	0,0005	0,000	0,003	0,001	0,0005	0,000	0,0005	0,000	0,0005	0,000	0,003	0,001	0,0005	0,000	0,0005	0,000
PFBA	7	0,39	0,056	0,19	0,027	0,32	0,046	0,58	0,083	0,19	0,027	0,65	0,093	0,49	0,070	0,21	0,030	0,48	0,069
Summe	-	5,0	8,0	0,6	0,4	3,0	3,3	7,7	16	0,3	0,1	1,7	0,5	8,7	19	0,3	0,1	1,9	0,6

Die AOF-Werte der Original-Proben von knapp 5 µg/L wurden in den Testsäulen überwiegend auf Werte kleiner Bestimmungsgrenze von 1 µg/L reduziert (Tabelle 6). Der AOX lag im Förch-Konzentrat mit 20 µg/L circa viermal so hoch wie in den beiden Grundwässern. Für das Förch-Konzentrat fand zu Versuchsbeginn eine teilweise AOX-Reduktion bei der Säulenpassage statt. Bei den Grundwässern lagen die Gehalte teils unter der Bestimmungsgrenze von 5 µg/L, teils knapp darüber; so dass die Sorptionsleistung nicht bewertet werden kann. Auf Basis der erhobenen Daten zeigten die Aktivkohle und der Ionenaustauscher im Hinblick auf AOF und AOX ähnliches Verhalten.

Tabelle 6 AOF, AOX-Auswertung der Säulenversuche. Die Bestimmung wurde zu Versuchsbeginn und Versuchsende durchgeführt; die beiden Werte sind mit Strichpunkt getrennt dargestellt. Beim Versuch mit Förch-Konzentrat konnten aufgrund des zu geringen Probenvolumens keine Werte beim Versuchsende erhoben werden.

(µg/L)	Original-Probe		Zulauf		Ablauf Sandfilter		Ablauf Cyclecarb		Ablauf Lewatit	
	AOF	AOX	AOF	AOX	AOF	AOX	AOF	AOX	AOF	AOX
Förch	< 5	20	2,4; -	11; -	-	-	<1; -	6; -	<1; -	8; -
Sandweier	4,3	6	4,3; 4,0	7,0; 6,0	4,2; 3,6	6,0; 7,0	<1; <1	<5; 7,0	<1; <1	6,0; <5
Sinzheim	4,9	5	5,3; 4,2	5,0; <5	-	-	<1; <1	<5; <5	<1; 1,0	6,0 <5

Bei Betrachtung der PFC-Einzelstoff-Zusammensetzung (Tabelle 7) wird insbesondere beim Ionenaustauscher ein geringes Rückhaltevermögen für die kürzerkettigen Carbon-säuren deutlich. Mit zunehmender Versuchsdauer geht die Tendenz zu höheren Ablauf-Konzentrationen je kürzer die Kette, wobei PFBA aufgrund der geringeren Zulaufwerte auch in den Abläufen etwas geringere Konzentrationen aufwies.

Tabelle 7 Konzentrationen der PFC-Einzelverbindungen in den verwendeten Wässern (Original-Gehalte) sowie in den Abläufen der Testsäulen im Versuchsverlauf. Farbliche Unterlegung mit der Excel-Funktion Farbskala zur besseren Verständlichkeit: grün → geringe Konzentrationen/ hohe Sorption, rot → hohe Konzentrationen/ niedrige Sorption.

	Original	Ablauf Cyclecarb							Ablauf Lewatit						
Förch	Gehalte	1.12	2.12	5.12	6.12	7.12	8.12	9.12	1.12	2.12	5.12	6.12	7.12	8.12	9.12
PFBA	0,39	0,002	0,005	0,049	0,057	0,23	0,2	0,19	0,007	0,04	0,33	0,37	0,36	0,37	0,32
PFPA	1,4	0	0	0,004	0,008	0,29	0,24	0,23	0,002	0,01	0,69	0,85	1,3	1,3	1,2
PFHxA	1,4	0,003	0	0	0,004	0,13	0,1	0,098	0,002	0	0,21	0,22	0,89	0,83	0,84
PFHpA	0,52	0,004	0	0	0	0,033	0,026	0,024	0	0	0,026	0,026	0,26	0,23	0,25
PFOA	1,3	0	0	0	0,003	0,054	0,042	0,038	0	0	0,023	0,021	0,35	0	0,35
PFNA	0,002	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,29	0
PFBS	0,01	0	0	0	0	0,001	0	0	0	0	0	0	0,004	0,003	0,003
PFHxS	0,003	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PFOS	< 0,001	0,004	0,004	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

		Ablauf Cyclecarb							Ablauf Lewatit						
Sandweier		24.11	29.11	2.12	5.12	6.12	7.12	9.12	24.11	29.11	2.12	5.12	6.12	7.12	9.12
PFBA	0,58	0	0,013	0,028	0,071	0,089	0,12	0,19	0,002	0,22	0,46	0,54	0,6	0,6	0,65
PFPA	1,5	0	0,001	0	0,004	0,007	0,022	0,032	0	0,01	0,06	0,19	0,31	0,41	0,98
PFHxA	1,5	0,002	0,002	0,001	0,001	0,002	0,009	0,01	0,005	0,005	0,003	0,002	0,008	0,008	0,058
PFHpA	0,84	0	0	0	0	0	0,003	0,004	0,003	0,002	0,002	0	0,002	0,001	0,004
PFOA	3,3	0,005	0,004	0,003	0,002	0,003	0,008	0,016	0,027	0,014	0,007	0	0,008	0,007	0,005
PFHxS	0,001	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PFOS	< 0,001	0,001	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H4PFOS	< 0,001	0	0	0	0	0	0	0	0,004	0	0	0	0	0	0

		Ablauf Cyclecarb							Ablauf Lewatit						
Sinzheim		1.12	5.12	7.12	9.12	12.12	14.12	16.12	1.12	5.12	7.12	9.12	12.12	14.12	16.12
PFBA	0,49	0	0,018	0,046	0,097	0,14	0,18	0,21	0	0,18	0,42	0,5	0,48	0,49	0,48
PFPA	1,6	0	0,005	0,018	0,041	0,05	0,07	0,075	0	0,021	0,13	0,42	0,78	1,1	1,3
PFHxA	1,4	0	0,002	0,006	0,012	0,013	0,016	0,015	0	0,001	0,004	0,042	0,028	0,052	0,07
PFHpA	1	0,003	0	0,002	0,004	0,004	0,005	0,004	0,004	0	0	0,014	0,001	0,002	0,003
PFOA	3,9	0	0	0,006	0,008	0,008	0,01	0,006	0	0	0	0,033	0,001	0,003	0,002
PFNA	0,17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PFDA	0,03	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,002	0	0	0	0,005
PFBS	0,003	0	0	0	0	0	0,005	0	0	0	0,002	0	0	0	0
PFHxS	0,005	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PFOS	0,066	0,003	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,005
H4PFOS	< 0,001	0	0,002	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,002	0,003	0

8 Zusammenfassung und Bewertung

Ziel der vergleichenden Untersuchungen war die Überprüfung der Übertragbarkeit der für den Standort [REDACTED] in Herbertingen erzielten Erkenntnisse auf Wässer aus dem Raum Rastatt/ Baden-Baden. Der Ergebnis-Vergleich zeigt, dass unterschiedliche Sorptionsmaterialien je nach Wassermatrix unterschiedliche Entfernungsleistungen aufweisen.

Auch der Vergleich der Sorptionsleistung von Aktivkohle und Ionenaustauscher fällt für die beiden Standorte völlig unterschiedlich aus: Bei Versuchen mit Grundwasser aus Herbertingen zeigte der Lewatit eine deutlich bessere Sorptionsleistung für die PFC-

Einzelstoffe als die beiden Aktivkohlen; jedoch eine deutlich schlechtere AOF-Elimination. Mit allen drei Wässern aus dem Raum RaBad hingegen sorbierte der Lewatit deutlich weniger PFC-Einzelstoffe als die Cyclecarb; während die AOF-Elimination ähnlich war.

Die PFC-Belastung im Raum RaBad setzt sich fast ausschließlich aus Carbonsäuren zusammen (siehe Abbildung 1), wohingegen in Herbertingen Sulfonsäuren die Hauptbelastung ausmachen. Die Säulen-Versuche mit Herbertingen-Grundwasser zeigten insbesondere für den Lewatit trotz der geringen Ausgangskonzentrationen einen vergleichsweise hohen Durchbruch der Carbonsäuren (siehe Abbildung 10 und Tabelle 6 in unserem Bericht vom 03.11.2015). Die Sorptionsleistung für PFBA, PFPA und PFHxA ließ im Versuchsverlauf deutlich nach.

Die Gegenüberstellung der Ablauf-Konzentrationen zu Versuchsende der vier verschiedenen Wässer mit Darstellung der Carbonsäuren als Farbbalken und der PFC-Summe als Stern (Abbildung 11) macht deutlich, dass beim Lewatit gleich viel (Herbertingen) oder mehr (RaBad) Carbonsäuren durchbrechen als bei der Cyclecarb. Bei den Wässern aus dem Raum RaBad machten die Carbonsäuren nahezu die gesamte PFC-Summe im Ablauf aus (die Sterne liegen auf der Oberkante der Farbbalken). Bei Herbertingen brach beim Lewatit zusätzlich nur eine geringe Menge Sulfonsäuren durch. Bei der Cyclecarb hingegen machten die Sulfonsäuren den größten Anteil des Durchbruchs aus.

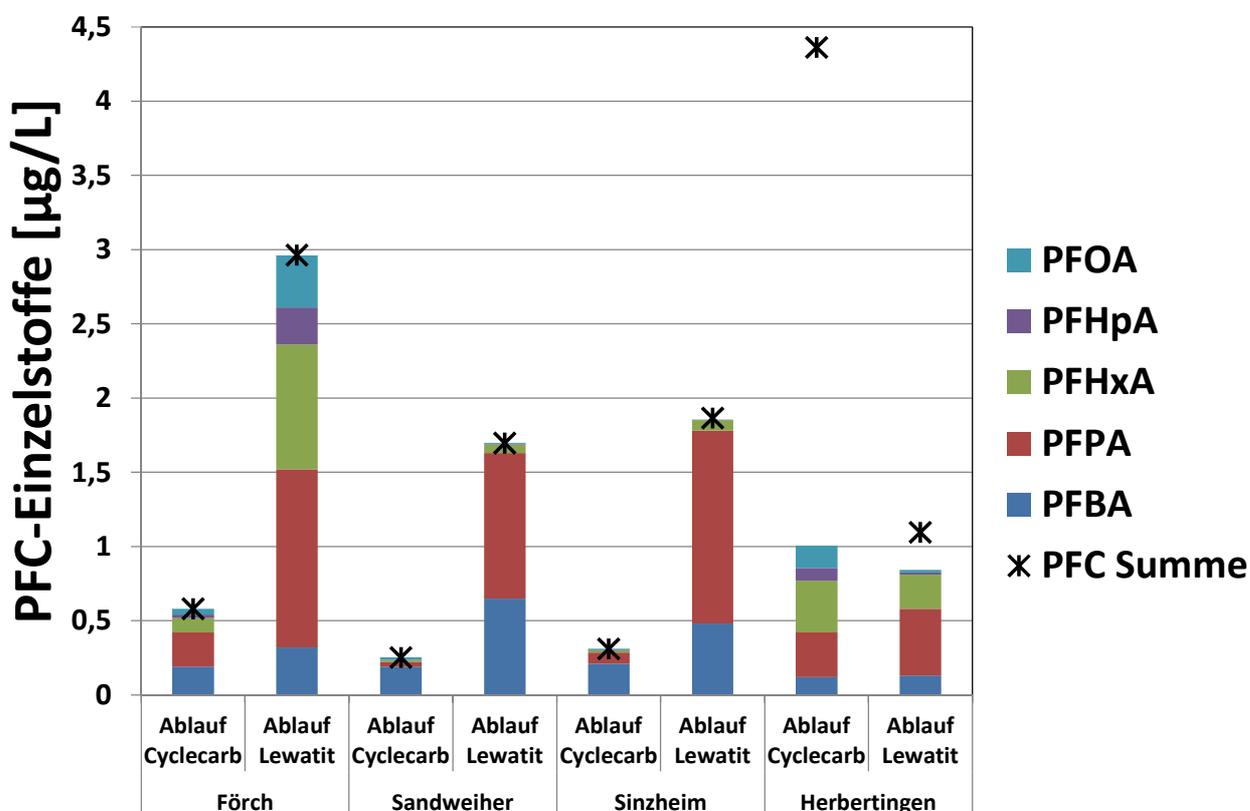


Abbildung 11 Ablauf-Konzentrationen bei Versuchsende der Carbonsäuren als Farbbalken und der PFC-Summe als Sterne.

Zur Festlegung des für den jeweiligen Standort am besten geeigneten Adsorbens sollte eine Standort-spezifische Testung mehrerer Sorptionsmaterialien mit Originalwasser durchgeführt werden. Diese Empfehlung wird auch von den Ergebnissen von den Modellstandorten Herbertingen und Nürnberg (DVGW-TZW, 2014; LfU, 2014), den Erfahrungen des AAV (Verband für Flächenrecycling und Altlastensanierung) (Maxin, 2014) sowie von Berichten aus der Praxis bestätigt (Gass et al., 2015; Cornelsen, 2014; Edel et al., 2014).

9 Literatur

AAV, Verband für Flächenrecycling und Altlastensanierung (2012) Eprobung innovativer Adsorbentien zur Abreinigung PFC-haltiger Grundwässer. Jahresbericht 2012, 64-66.

Appleman T. D., Dickenson E. R. V., Bellona C., Higgins C. P. (2013) Nanofiltration and granular activated carbon treatment of perfluoroalkyl acids. *J. Hazard. Mater.* 260: 740-746.

Bantz I., Hähnle J., Schroers S., Valentin I. (2013) Schaden durch Feuerlöschschaum. *TerraTech* 4/2013: 12-16.

Chen H., Chen S., Quan X., Zhao Y., Zhao H. (2009) Sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on oil and oil-derived black carbon: Influence of solution pH and $[Ca^{2+}]$. *Chemosphere* 77: 1406-1411.

Chen X., Xia X., Wang X., Qiao J., Chen H. (2011) A comparative study on sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) by chars, ash and carbon nanotubes. *Chemosphere* 83: 1313-1319.

Chularueangakorn P., Tanaka S., Fujii S., Kunacheva C. (2013) Adsorption of perfluorooctanoic acid (PFOA) onto anion exchange resin, non-ion exchange resin, and granular-activated carbon by batch and column. *Desalination and Water Treatment* DOI:10.1080/19443994.2013.815589.

Cornelsen M. (2012) Elimination von PFT-Verbindungen aus Wasser. *gwf-Wasser | Abwasser* 418-149.

Cornelsen M. (2014) Chancen für die Sanierung - Entwicklung eines leistungsfähigen Verfahrens zur Abreinigung von PFC aus Grundwasser. *TerraTech* 4: 14-16.

Dai Y., Niu J., Yin L., Xu J., Sun K. (2013) Enhanced sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on carbon nanotube-filled electrospun nanofibrous membranes. *Chemosphere* 93: 1593-1599.

Deng S., Nie Y., Du Z., Huang Y., Meng P., Wang B., Huang J., Yu G. (2015) Enhanced adsorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate by bamboo-derived granular activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 282: 150-157.

Deng S., Yu Q., Huang J., Yu G. (2010) Removal of perfluorooctane sulfonate from wastewater by anion exchange resins: Effects of resin properties and solution chemistry. *Water Res.* 44: 5188-5195.

- Deng S., Zhang Q., Nie Y., Wei H., Wang B., Huang J., Yu G., Xing B. (2012) Sorption mechanisms of perfluorinated compounds on carbon nanotubes. *Environmental Pollution* 168: 138-144.
- Du Z., Deng S., Chen Y., Wang B., Huang J., Wang Y., Yu G. (2015) Removal of perfluorinated carboxylates from washing wastewater of perfluorooctanesulfonyl fluoride using activated carbons and resins. *J. Hazard. Mater.* 286: 136-143.
- DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) (2014) Entwicklung von Sanierungsverfahren für PFC-Schadensfälle am Beispiel des Flughafens Nürnberg. Schlussbericht. Download von http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/analytik_org_stoffe_perfluorierte_chemikalien/fachbeitraege/index.htm am 04.08.2015.
- Edel H.-G., Korte D., Kellner C., Schwerte C., Rehnig U. (2014) PFT-Grundwassersanierungen – Technologie und Kosten aus fünf Jahren Praxiserfahrung. Vortrag. In: DECHEMA, Tagungsband, Symposium „Strategien zur Boden- und Grundwassersanierung“, 24.-25. November, Darmstadt: 94-97.
- Gass M., Stupp H. D., Wanger S., Mäurer D., Stauffer R., Bakenhus A. (2015) Erste Erfahrungen bei der Sanierung von PFC Grundwasserschäden. *altlasten spektrum* 2: 55-58.
- Haist-Gulde B., Baldauf G., Schönfeld R., Raiser J. (2012) Synthetische Adsorbentien zur Entfernung von organischen Spurenstoffen. *energie | wasser praxis* (10): 8-10.
- Hansen M. C., Borresen M. H., Schlabach M., Cornelissen G. (2010) Sorption of perfluorinated compounds from contaminated water to activated carbon. *J. Soils Sediments* 10: 179.185.
- Johnson R. L., Anschutz A. J., Smolen J. M., Simcik M. F., Penn R. L. (2007) The adsorption of perfluorooctane sulfonate onto sand, clay, and iron oxide surfaces. *J. Chem. Eng. Data* 52: 1165-1170.
- Lampert D. J., Frisch M. A., Speitel G. E. (2007) Removal of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate from wastewater by ion exchange. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management* Januar 2007: 60-68.
- Lange F. T., Wagner A., Worch E., Willach S., Brauch H.-J. (2013) Bestimmung von adsorbierbarem organisch gebundenem Fluor (AOF) in der aquatischen Umwelt: Wie viel Organofluor ist über die PFC-Einzelsubstanzeanalytik erklärbar? *Vom Wasser* 111/3, 75-77.
- Lee Y.-C., Lo S.-L., Kuo J., Huang C.-P. (2013) Promoted degradation of perfluorooctanoic acid by persulfate when adding activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 261: 463-469.
- LfU, Bayerisches Landesamt für Umwelt (2014) Entwicklung von Aufbereitungsverfahren für PFC-haltige Grundwässer am Beispiel des Flughafens Nürnberg. Abschlussbericht. Download von http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/analytik_org_stoffe_perfluorierte_chemikalien/fachbeitraege/index.htm am 04.08.2015.

- Li X., Chen S., Quan X., Zhang Y. (2011) Enhanced adsorption of PFOA and PFOS on multiwalled carbon nanotubes under electrochemical assistance. *Environ. Sci. Technol.* 45: 8498-8505.
- Maxin C. (2014) Düsseldorf-Gerresheim: Stufe 2 der Feldversuche zur Reinigung PFC-haltigen Grundwassers abgeschlossen. Jahresbericht 2014, AAV, Verband für Flächenrecycling und Altlastensanierung, 52-54.
- Meng P., Deng S., Lu X., Du Z., Wang B., Huang J., Wang Y., Yu G., Xing B. (2014) Role of air bubbles overlooked in the adsorption of perfluorooctanesulfonate on hydrophobic carbonaceous adsorbents. *Environ. Sci. Technol.* 48: 13785-13792.
- Moriwaki H., Kitajima S., Shirai K., Kiguchi K., Yamada O. (2011) Application of the powder of porous titanium carbide ceramics to a reusable adsorbent for environmental pollutants. *J. Hazard. Mater.* 185: 725-731.
- Ochoa-Herrera V., Sierra-Alvarez R. (2008) Removal of perfluorinated surfactants by sorption onto granular activated carbon, zeolite and sludge. *Chemosphere* 72: 1588-1593.
- Senevirathna S. T. M. L. D., Tanaka S., Fujii S., Kunacheva C., Harada H., Shivakoti B. R., Dinh H., Ariyadasa T. (2011) Adsorption of four perfluorinated acids on non ion exchange polymer sorbents. *Water Sci. Technol.* 63(10): 2106-2113.
- Senevirathna S. T. M. L. D., Tanaka S., Fujii S., Kunacheva C., Harada H., Ariyadasa B. H. A. K. T., Shivakoti B. R. (2010a) Adsorption of perfluorooctane sulfonate (n-PFOS) onto non ion-exchange polymers and granular activated carbon: Batch and column test. *Desalination* 260: 29-33.
- Senevirathna S. T. M. L. D., Tanaka S., Fujii S., Kunacheva C., Harada H., Shivakoti B. R., Okamoto R. (2010b) A comparative study of adsorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) onto granular activated carbon, ion-exchange polymers and non-ion-exchange polymers. *Chemosphere* 80: 647-651.
- Tang C. Y., Fu Y. S., Gao D., Criddle C. S., Leckie J. O. (2010) Effect of solution chemistry on the adsorption of perfluorooctane sulfonate onto mineral surfaces. *Water Res.* 44: 2654-2662.
- Trautmann A. M., Schell H., Schmidt K. R., Mangold K.-M., Tiehm A. (2015) Electrochemical degradation of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in groundwater. *Wa. Sci. Technol.* 71(10): 1569-1575.
- UMBW, Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg (2015) Vorläufige GFS-Werte PFC für das Grundwasser und Sickerwasser aus schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten. Schreiben vom 17.06.2015.
- Wagner A., Raue B., Brauch H.-J., Worch E., Lange F. T. (2013) Determination of adsorbable organic fluorine from aqueous environmental samples by adsorption to polystyrene-divinylbenzene based activated carbon and combustion ion chromatography. *Journal of Chromatography A* 1295, 82–89.
- Wang F., Liu C., Shih K. (2012) Adsorption behavior of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) on boehmite. *Chemosphere* 89: 1009-1014.

- Wang F., Shih K. (2011) Adsorption of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) on alumina: Influence of solution pH and cations. *Water Res.* 45: 2925-2930.
- Wang F., Shih K., Leckie J. O. (2015) Effect of humic acid on the sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorobutane sulfonate (PFBS) on boehmite. *Chemosphere* 118: 213-218.
- Xiao F., Davidsavor K. J., Park S., Nakayama M., Phillips B. R. (2012) Batch and column study: Sorption of perfluorinated surfactants from water and cosolvent systems by Amberlite XAD resins. *Journal of Colloid and Interface Science* 368: 505-511.
- Xiao F., Zhang X., Penn L., Gulliver J. S., Simcik M. F. (2011) Effects of monovalent cations on the competitive adsorption of perfluoroalkyl acids by kaolinite: Experimental studies and modelling. *Environ. Sci. Technol.* 45: 10028-10035.
- Yao Y., Volchek K., Brown C. E., Robinson A., Obal T. (2014) Comparative study on adsorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) by different adsorbents in water. *Water Sci. Technol.* 70(12): 1983-1991.
- Yu J., Lv L., Lan P., Zhang S., Pan B., Zhang W. (2012) Effect of effluent organic matter on the adsorption of perfluorinated compounds onto activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 225-226: 99-106.
- Yu Q., Deng S., Yu G. (2008) Selective removal of perfluorooctane sulfonate from aqueous solution using chitosan-based molecularly imprinted polymer adsorbents. *Water Res.* 42: 3089-3097.
- Yu Q., Zhang R., Deng S., Huang J., Yu G. (2009) Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: Kinetic and isotherm study. *Wat. Res.* 43: 1150-1158.
- Zhao D., Chang J., Vecitis C. D., Hoffmann M. R. (2011) Sorption of perfluorochemicals to granular activated carbon in the presence of ultrasound. *J. Physical Chemistry* 115: 2250-2257.
- Zhao L., Bian J., Zhang Y., Zhu L., Liu Z. (2014) Comparison of the sorption behaviors and mechanisms of perfluorosulfonates and perfluorocarboxylic acids on three kinds of clay minerals. *Chemosphere* 114: 51-58.

Karlsruhe, den 28.11.2017

i.V. Prof. Dr. A. Tiehm

i.A. Dr. K. Schmidt

10 Anhang - Prüfberichte der Eingangsanalytik der Probenahme vom 20.06.2016

Prüfbericht

Technologiezentrum
Wasser

DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruher Str. 84, 76139 Karlsruhe

Auftraggeber	Landratsamt Sigmaringen		
	Leopoldstraße 4 72488 Sigmaringen		
Probennahmestelle	Förch Konzentrat		
Probenahme	Probeneingang, Untersuchungsbeginn	Probenehmer	Probe-Nr.
20.06.2016	20.06.2016	Kraßnitzer, Silke	2016007596

Parameter	bei °C	Ergebnis	Einheit	BG	GW	Verfahren
Elektr. Leitfähigkeit bei 25°C		2870	µS/cm			DIN EN 27888-C8
pH-Wert	22,5	7,08	-			DIN EN ISO 10523-C5
Säurekapazität bis pH = 4,3	23,2	29,8	mmol/L	0,010		DIN 38409-H7
Basekapazität bis pH = 8,2	22,8	1,70	mmol/L	0,005		DIN 38409-7-H7
Calcium		582	mg/L	0,5		DIN EN ISO 11885-E22
Magnesium		55,7	mg/L	0,5		DIN EN ISO 11885-E22
Natrium		40,0	mg/L	0,3		DIN EN ISO 11885-E22
Kalium		23,3	mg/L	0,3		DIN EN ISO 11885-E22
Ammonium		< BG	mg/L	0,01		DIN EN ISO 11732-E23
Eisen		< BG	mg/L	0,01		DIN EN ISO 11885-E22
Eisen, gelöst		< BG	mg/L	0,01		DIN EN ISO 11885-E22
Mangan		< BG	mg/L	0,005		DIN EN ISO 11885-E22
Barium		0,31	mg/L	0,01		DIN EN ISO 11885-E22
Strontium		1,39	mg/L	0,01		DIN EN ISO 11885-E22
Chlorid		82,3	mg/L	1,0		DIN EN ISO 10304-1-D20
Nitrat		95,8	mg/L	0,5		DIN EN ISO 10304-1-D20
Nitrit		< BG	mg/L	0,01		DIN EN ISO 13395-D28
Sulfat		168	mg/L	1,0		DIN EN ISO 10304-1-D20
ortho-Phosphat		0,48	mg/L	0,01		DIN EN 1189-D11
Phosphor, gesamt		0,27	mg/L	0,003		DIN EN 1189-D11
Silicium		27,8	mg/L	0,1		DIN EN ISO 11885-E22
Fluorid		0,35	mg/L	0,05		DIN EN ISO 10304-1-D20
Sulfid		< BG	mg/L	0,10		Schneltest LCW 053
Sulfit		0,27	mg/L	0,1		DIN EN ISO 1304-3
DOC		3,4	mg/L	0,20		DIN EN 1484-H3
AOF		< BG	µg/L	5,0		Labormethode
AOX		20	µg/L	5		DIN EN 1485-H14
Abfiltrierbare Stoffe		1,8	mg/L	1,0		DIN 38409-2-H2
CSB		5,7	mg/L	5,0		DIN ISO 15705-H45
<i>Polyfluorierte Verbindungen</i>						
Perfluorbutanoat (PFBA)		0,39	µg/L	0,001		PV M 3400/0
Perfluorpentanoat (PFPA)		1,4	µg/L	0,001		PV M 3400/0
Perfluorhexanoat (PFHxA)		1,4	µg/L	0,001		PV M 3400/0

Probennahmestelle			
Förch Konzentrat			
Probenahme	Probeneingang, Untersuchungsbeginn	Probenehmer	Probe-Nr.
20.06.2016	20.06.2016	Kraßnitzer, Silke	2016007596

Parameter	bei °C	Ergebnis	Einheit	BG	GW	Verfahren
<i>Polyfluorierte Verbindungen</i>						
Perfluorheptanoat (PFHpA)		0,52	µg/L	0,001		PV M 3400/0
Perfluoroctanoat (PFOA)		1,3	µg/L	0,001		PV M 3400/0
Perfluornonanoat (PFNA)		0,002	µg/L	0,001		PV M 3400/0
Perfluordecanoat (PFDA)		< BG	µg/L	0,001		PV M 3400/0
Perfluorundecanoat (PFUnA)		< BG	µg/L	0,001		PV M 3400/0
Perfluordodecanoat (PFDoA)		< BG	µg/L	0,001		PV M 3400/0
Perfluorbutansulfonat (PFBS)		0,010	µg/L	0,001		PV M 3400/0
Perfluorhexansulfonat (PFHxS)		0,003	µg/L	0,001		PV M 3400/0
Perfluoroctansulfonat (PFOS)		< BG	µg/L	0,001		PV M 3400/0
Perfluordecansulfonat (PFDS)		< BG	µg/L	0,001		PV M 3400/0
Perfluoroctansulfonsäureamid (PFOSA)		< BG	µg/L	0,001		PV M 3400/0
7H-Dodecafluorheptanoat (HPFHpA)		< BG	µg/L	0,001		PV M 3400/0
2H,2H-Perfluordecanoat (H2PFDA)		< BG	µg/L	0,001		PV M 3400/0
2H,2H,3H,3H-Perfluorundecanoat (H4PFUnA)		< BG	µg/L	0,001		PV M 3400/0
1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonat (H4PFOS)		< BG	µg/L	0,001		PV M 3400/0

Bemerkung:

BG = Bestimmungsgrenze; GW = Grenzwert nach TrinkwV (2001)

Die Ergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die untersuchte Probe.

Untersuchungsende, Karlsruhe, den 14.07.2016


Prof. Dr. H.-J. Brauch
Abteilungsleiter

Prüfbericht Nr. 000165654

Seite 2 von 2

Prüfbericht

DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruher Str. 84, 76139 Karlsruhe

Auftraggeber	Landratsamt Sigmaringen		
	Leopoldstraße 4 72488 Sigmaringen		
Probennahmestelle	Sandweiher GWM Y12		
Probenahme	Probeneingang, Untersuchungsbeginn	Probenehmer	Probe-Nr.
20.06.2016	20.06.2016	Kraßnitzer, Silke	2016007597

Parameter	bei °C	Ergebnis	Einheit	BG	GW	Verfahren
Elektr. Leitfähigkeit bei 25°C		670	µS/cm			DIN EN 27888-C8
pH-Wert	22,6	7,08	-			DIN EN ISO 10523-C5
Säurekapazität bis pH = 4,3	22,2	4,97	mmol/L	0,010		DIN 38409-H7
Basekapazität bis pH = 8,2	22,8	0,88	mmol/L	0,005		DIN 38409-7-H7
Calcium		103	mg/L	0,5		DIN EN ISO 11885-E22
Magnesium		7,0	mg/L	0,5		DIN EN ISO 11885-E22
Natrium		20,5	mg/L	0,3		DIN EN ISO 11885-E22
Kalium		8,2	mg/L	0,3		DIN EN ISO 11885-E22
Ammonium		0,10	mg/L	0,01		DIN EN ISO 11732-E23
Eisen		3,47	mg/L	0,01		DIN EN ISO 11885-E22
Eisen, gelöst		3,16	mg/L	0,01		DIN EN ISO 11885-E22
Mangan		0,310	mg/L	0,005		DIN EN ISO 11885-E22
Barium		0,12	mg/L	0,01		DIN EN ISO 11885-E22
Strontium		0,26	mg/L	0,01		DIN EN ISO 11885-E22
Chlorid		37,0	mg/L	1,0		DIN EN ISO 10304-1-D20
Nitrat		21,8	mg/L	0,5		DIN EN ISO 10304-1-D20
Nitrit		< BG	mg/L	0,01		DIN EN ISO 13395-D28
Sulfat		30,1	mg/L	1,0		DIN EN ISO 10304-1-D20
ortho-Phosphat		< BG	mg/L	0,01		DIN EN 1189-D11
Phosphor, gesamt		0,11	mg/L	0,003		DIN EN 1189-D11
Silicium		6,0	mg/L	0,1		DIN EN ISO 11885-E22
Fluorid		0,05	mg/L	0,05		DIN EN ISO 10304-1-D20
Sulfid		< BG	mg/L	0,10		Schnelltest LCW 053
Sulfit		< BG	mg/L	0,1		DIN EN ISO 1304-3
DOC		1,3	mg/L	0,20		DIN EN 1484-H3
AOF		4,3	µg/L	1,0		Labormethode
AOX		6	µg/L	5		DIN EN 1485-H14
Abfiltrierbare Stoffe		8,6	mg/L	1,0		DIN 38409-2-H2
CSB		< BG	mg/L	5,0		DIN ISO 15705-H45
<i>Polyfluorierte Verbindungen</i>						
Perfluorbutanoat (PFBA)		0,58	µg/L	0,001		PV M 3400/0
Perfluorpentanoat (PFPA)		1,5	µg/L	0,001		PV M 3400/0
Perfluorhexanoat (PFHxA)		1,5	µg/L	0,001		PV M 3400/0

Probennahmestelle			
Sandweiher GWM Y12			
Probenahme	Probeneingang, Untersuchungsbeginn	Probenehmer	Probe-Nr.
20.06.2016	20.06.2016	Kraßnitzer, Silke	2016007597

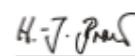
Parameter	bei °C	Ergebnis	Einheit	BG	GW	Verfahren
<i>Polyfluorierte Verbindungen</i>						
Perfluorheptanoat (PFHpA)		0,84	µg/L	0,001		PV M 3400/0
Perfluoroctanoat (PFOA)		3,3	µg/L	0,001		PV M 3400/0
Perfluornonanoat (PFNA)		< BG	µg/L	0,001		PV M 3400/0
Perfluordecanoat (PFDA)		< BG	µg/L	0,001		PV M 3400/0
Perfluorundecanoat (PFUnA)		< BG	µg/L	0,001		PV M 3400/0
Perfluordodecanoat (PFDoA)		< BG	µg/L	0,001		PV M 3400/0
Perfluorbutansulfonat (PFBS)		< BG	µg/L	0,001		PV M 3400/0
Perfluorhexansulfonat (PFHxS)		0,001	µg/L	0,001		PV M 3400/0
Perfluoroctansulfonat (PFOS)		< BG	µg/L	0,001		PV M 3400/0
Perfluordecansulfonat (PFDS)		< BG	µg/L	0,001		PV M 3400/0
Perfluoroctansulfonsäureamid (PFOSA)		< BG	µg/L	0,001		PV M 3400/0
7H-Dodecafluorheptanoat (HPFHpA)		< BG	µg/L	0,001		PV M 3400/0
2H,2H-Perfluordecanoat (H2PFDA)		< BG	µg/L	0,001		PV M 3400/0
2H,2H,3H,3H-Perfluorundecanoat (H4PFUnA)		< BG	µg/L	0,001		PV M 3400/0
1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonat (H4PFOS)		< BG	µg/L	0,001		PV M 3400/0

Bemerkung:

BG = Bestimmungsgrenze; GW = Grenzwert nach TrinkwV (2001)

Die Ergebnisse beziehen sich ausschließlich auf
die untersuchte Probe.

Untersuchungsende, Karlsruhe, den 14.07.2016



 Prof. Dr. H.-J. Brauch
 Abteilungsleiter

Prüfbericht Nr. 000165655

Seite 2 von 2

Prüfbericht

DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruher Str. 84, 76139 Karlsruhe

Auftraggeber	Landratsamt Sigmaringen		
	Leopoldstraße 4		
	72488 Sigmaringen		
Probennahmestelle	Sinzheim Meier		
Probenahme	Probeneingang, Untersuchungsbeginn	Probenehmer	Probe-Nr.
20.06.2016	20.06.2016	Kraßnitzer, Silke	2016007598

Parameter	bei °C	Ergebnis	Einheit	BG	GW	Verfahren
Elektr. Leitfähigkeit bei 25°C		710	µS/cm			DIN EN 27888-C8
pH-Wert	22,7	7,05	-			DIN EN ISO 10523-C5
Säurekapazität bis pH = 4,3	22,8	5,73	mmol/L	0,010		DIN 38409-H7
Basekapazität bis pH = 8,2	22,9	1,08	mmol/L	0,005		DIN 38409-7-H7
Calcium		125	mg/L	0,5		DIN EN ISO 11885-E22
Magnesium		9,0	mg/L	0,5		DIN EN ISO 11885-E22
Natrium		8,5	mg/L	0,3		DIN EN ISO 11885-E22
Kalium		2,0	mg/L	0,3		DIN EN ISO 11885-E22
Ammonium		0,01	mg/L	0,01		DIN EN ISO 11732-E23
Eisen		0,03	mg/L	0,01		DIN EN ISO 11885-E22
Eisen, gelöst		0,03	mg/L	0,01		DIN EN ISO 11885-E22
Mangan		< BG	mg/L	0,005		DIN EN ISO 11885-E22
Barium		0,05	mg/L	0,01		DIN EN ISO 11885-E22
Strontium		0,37	mg/L	0,01		DIN EN ISO 11885-E22
Chlorid		17,0	mg/L	1,0		DIN EN ISO 10304-1-D20
Nitrat		42,6	mg/L	0,5		DIN EN ISO 10304-1-D20
Nitrit		< BG	mg/L	0,01		DIN EN ISO 13395-D28
Sulfat		36,1	mg/L	1,0		DIN EN ISO 10304-1-D20
ortho-Phosphat		0,03	mg/L	0,01		DIN EN 1189-D11
Phosphor, gesamt		0,009	mg/L	0,003		DIN EN 1189-D11
Silicium		6,7	mg/L	0,1		DIN EN ISO 11885-E22
Fluorid		0,08	mg/L	0,05		DIN EN ISO 10304-1-D20
Sulfid		< BG	mg/L	0,10		Schnelltest LCW 053
Sulfit		< BG	mg/L	0,1		DIN EN ISO 1304-3
DOC		1,4	mg/L	0,20		DIN EN 1484-H3
AOF		4,9	µg/L	1,0		Labormethode
AOX		5	µg/L	5		DIN EN 1485-H14
Abfiltrierbare Stoffe		< BG	mg/L	1,0		DIN 38409-2-H2
CSB		< BG	mg/L	5,0		DIN ISO 15705-H45
<i>Polyfluorierte Verbindungen</i>						
Perfluorbutanoat (PFBA)		0,49	µg/L	0,001		PV M 3400/0
Perfluorpentanoat (PFPA)		1,8	µg/L	0,001		PV M 3400/0
Perfluorhexanoat (PFHxA)		1,4	µg/L	0,001		PV M 3400/0

Probennahmestelle Sinzheim Meier			
Probenahme	Probeneingang, Untersuchungsbeginn	Probenehmer	Probe-Nr.
20.06.2016	20.06.2016	Kraßnitzer, Silke	2016007598

Parameter	bei °C	Ergebnis	Einheit	BG	GW	Verfahren
<i>Polyfluorierte Verbindungen</i>						
Perfluorheptanoat (PFHpA)		1,0	µg/L	0,001		PV M 3400/0
Perfluoroctanoat (PFOA)		3,9	µg/L	0,001		PV M 3400/0
Perfluornonanoat (PFNA)		0,17	µg/L	0,001		PV M 3400/0
Perfluordecanoat (PFDA)		0,030	µg/L	0,001		PV M 3400/0
Perfluorundecanoat (PFUnA)		< BG	µg/L	0,001		PV M 3400/0
Perfluordodecanoat (PFDoA)		< BG	µg/L	0,001		PV M 3400/0
Perfluorbutansulfonat (PFBS)		0,003	µg/L	0,001		PV M 3400/0
Perfluorhexansulfonat (PFHxS)		0,005	µg/L	0,001		PV M 3400/0
Perfluoroctansulfonat (PFOS)		0,066	µg/L	0,001		PV M 3400/0
Perfluordecansulfonat (PFDS)		< BG	µg/L	0,001		PV M 3400/0
Perfluoroctansulfonsäureamid (PFOSA)		< BG	µg/L	0,001		PV M 3400/0
7H-Dodecafluorheptanoat (HPFHpA)		< BG	µg/L	0,001		PV M 3400/0
2H,2H-Perfluordecanoat (H2PFDA)		< BG	µg/L	0,001		PV M 3400/0
2H,2H,3H,3H-Perfluorundecanoat (H4PFUnA)		< BG	µg/L	0,001		PV M 3400/0
1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonat (H4PFOS)		< BG	µg/L	0,001		PV M 3400/0

Bemerkung:

BG = Bestimmungsgrenze; GW = Grenzwert nach TrinkwV (2001)

Die Ergebnisse beziehen sich ausschließlich auf
die untersuchte Probe.

Untersuchungsende, Karlsruhe, den 14.07.2016


 Prof. Dr. H.-J. Brauch
 Abteilungsleiter

Prüfbericht Nr. 000165656

Seite 2 von 2